

*Sci. Con*

*Ingenieur à l'École*

*J. Couvill, Bureau à Paris*

*Paris*

*26. 38 H A.*

*6933*

THÉORIE MÉCANIQUE

DE

LA CHALEUR

*167*

1874

L'auteur et l'éditeur se réservent le droit de traduire ou de faire traduire cet ouvrage en toutes langues. Il poursuivront conformément à la loi et en vertu des traités internationaux toute contrefaçon ou traduction faite au mépris de leurs droits.

Le dépôt légal de cet ouvrage a été fait à Paris à l'époque de janvier 1868, et toutes les formalités prescrites par les traités sont remplies dans les divers États avec lesquels il existe des conventions littéraires.

Tout exemplaire du présent ouvrage qui ne porterait pas, comme ci-dessous, ma griffe, sera réputé contrefait, et les fabricants et débitants de ces exemplaires seront poursuivis conformément à la loi.



CORBEIL, TYP. ET STÉR. DE CRÉTEIL.

BIBLIOTHÈQUE DES P.

SOCIÉTÉ COCKERILL  
BIBLIOTHÈQUE  
N° 802 Case 262

THÉO

DE

# LA CHALEUR

PAR

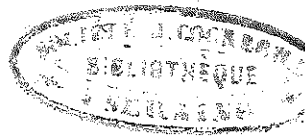
## R. CLAUDIUS

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE WURZBOURG  
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT

Traduite de l'allemand

PAR F. FOLIE

Docteur ès sciences, professeur à l'École industrielle et Répétiteur  
à l'École des Mines de Liège.



PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE, INDUSTRIELLE ET AGRICOLE

EUGÈNE LACROIX, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE LA SOCIÉTÉ DES INGÉNIEURS CIVILS

QUAI MALAQUAIS





## PRÉFACE DU TRADUCTEUR

---

La théorie mécanique de la chaleur, comme toutes les théories destinées à opérer dans une science une révolution complète, a eu des adversaires très-décidés; et, comme ces dernières, elle a eu le sort de transformer en ses plus chauds partisans ceux-là mêmes qui l'avaient le plus ardemment combattue. Aujourd'hui, grâce à la concordance de ses résultats entre eux et avec les faits, elle est généralement admise; et, s'il est encore des gens qui doutent, du moins il n'en est plus qui la nient ouvertement. C'est à celui qui écrira l'histoire de cette science qu'il appartiendra de rechercher quels sont les savants à qui sont dus les principes sur lesquels elle repose. Nous voulons d'autant moins entreprendre ici cette tâche que M. Clausius a montré, dans tous ses travaux, la plus scrupuleuse impartialité, et la loyauté la plus grande vis-à-vis de ses compétiteurs.

Notre but dans cette préface est de mettre le lecteur au courant des principes essentiels de la théorie et des idées nouvelles que celle-ci a introduites dans la science, et de le familiariser ainsi avec des expressions qui se rencontreront fréquemment dans le cours de l'ouvrage. Nous trouverons en même temps l'occasion de nous expliquer sur les termes que nous avons adoptés pour traduire les dénominations nouvelles proposées par l'auteur.

Le premier principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur est que, dans tous les cas où la chaleur produit du travail, il se *consomme* une quantité

de chaleur proportionnelle au travail produit; et réciproquement, que la *consommation* de ce travail peut produire la même quantité de chaleur.

Ainsi un corps reçoit du dehors une quantité de chaleur représentée par un certain nombre de calories; par son changement de volume, il effectue un travail; mais en même temps il a perdu de la chaleur : le rapport du travail produit à la chaleur perdue est constant; ce rapport s'appelle *l'équivalent mécanique de la chaleur*; il est approximativement égal à 424, si l'on prend le kilogrammètre pour unité de travail, et pour unité de chaleur la calorie; c'est-à-dire que la consommation d'une calorie peut produire un travail de 424 kilogrammètres. Réciproquement, si l'on effectue le même travail que précédemment en sens inverse, de manière à ramener le corps à l'état dans lequel il se trouvait avant d'effectuer ce travail, on reproduira la quantité de chaleur qui avait été perdue.

Il est bien entendu que, dans la quantité de chaleur perdue, nous ne comprenons pas celle que le corps a pu céder par conductibilité ou rayonnement, puisqu'elle n'a pas disparu; et que, dans la quantité de travail équivalente à la chaleur perdue, nous devons faire entrer, outre le travail *extérieur* que le corps a effectué, et qu'on peut aisément mesurer, le travail *intérieur* nécessaire pour opérer le changement de volume, d'état ou de constitution; ce dernier travail est beaucoup plus difficile à évaluer.

La quantité de chaleur que nous avons communiquée au corps s'est donc décomposée en trois parties :

La chaleur *consommée par le travail extérieur*, que le corps a effectué;

La chaleur *consommée par le travail intérieur*;

Enfin l'accroissement de la *chaleur sensible* ou de la *chaleur réellement contenue* dans le corps, accroissement qui a déterminé l'élévation de sa température.

Il est à remarquer que les deux dernières quantités de chaleur ne dépendent absolument que de l'état initial et de l'état final du corps, et non de la manière dont il a passé d'un de ces états à l'autre. Parmi les différences qui peuvent se présenter à cet égard, nous mentionnerons d'abord celle qui provient de ce que *la voie des modifications* (\*), que le corps a subies pour arriver à son état final, peut varier d'une infinité de façons. Ainsi, pour choisir un exemple très-simple, un gaz avait un volume  $v$  et une température  $t$ ; on peut l'amener au volume  $v' > v$  et à la température  $t' > t$  par différentes *séries de modifications* : soit en le dilatant simplement à la température constante  $t$  jusqu'à  $v'$ , et portant ensuite sa température à  $t'$ ; soit en l'amenant d'abord à la température  $t'$  sous le volume constant  $v$ , puis le dilatant jusqu'à  $v'$  à cette température constante  $t'$ ; soit en lui faisant subir des variations quelconques de volume et de température, par lesquelles il arrive finalement au volume  $v'$  et à la température  $t'$ . Dans tous les cas la quantité finale de chaleur consommée par le travail intérieur sera la même, ainsi que la quantité de chaleur contenue dans le corps; mais le travail extérieur et la chaleur qu'il consomme dépendent de la voie suivie par les modifications.

Afin de pouvoir leur appliquer le principe de l'équivalent mécanique de la chaleur, il faudrait pouvoir éliminer le travail intérieur à cause de la difficulté que présente son évaluation. Pour cela, il suffit que le corps subisse une série de modifications telles qu'il revienne

(\*). Pour éviter toute confusion, nous avons toujours eu soin de rendre de la même manière les termes employés par l'auteur; c'est pour cette raison que nous avons préféré traduire *Veränderung* par *modification* plutôt que par *changement*, ce dernier mot pouvant être employé dans d'autres sens.

De même, nous avons constamment traduit *Verwandlung* par *transformation*.

Le sens de ces expressions est fixé d'une manière suffisante, croyons-nous, par les exemples que nous citons.

finalement à son état initial, et que l'auteur a désignées sous le nom de *cycle fermé* (\*). Dans ce cas la chaleur consommée par le travail intérieur, et l'accroissement de la quantité de chaleur contenue dans le corps sont nuls; par suite toute la quantité de chaleur reçue par le corps pendant le cycle fermé s'est transformée en travail extérieur, et elle est proportionnelle à la quantité de travail produite. L'expression de ce principe pour des variations infiniment petites conduit à une équation différentielle entre la quantité de chaleur, le volume et la température; cette équation contient une fonction inconnue de ces deux dernières variables.

L'auteur la détermine pour le cas particulier des gaz qu'il appelle *gaz parfaits*, c'est-à-dire qui satisferaient exactement aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac; il admet à cet effet l'hypothèse qu'un gaz parfait qui se dilate à température constante n'absorbe que la quantité de chaleur consommée par le travail extérieur qu'il effectue.

La fonction inconnue étant déterminée, dans le cas des gaz parfaits, par cette hypothèse, il s'agit encore d'intégrer l'équation différentielle dont il vient d'être question. Comme elle ne satisfait pas à la condition d'intégrabilité, il faudra, pour effectuer l'intégration, avoir entre les variables une seconde relation par laquelle la voie des modifications est déterminée. Au moyen de ce procédé, l'auteur arrive à des résultats dont nous ne mentionnerons que le plus important, à savoir, que la différence des deux chaleurs spécifiques est constante pour chaque gaz, et que les deux chaleurs spécifiques elles-mêmes sont indépendantes de la pression et probablement aussi de la température; résultat qu'il a étendu plus tard.

(\*) Ce terme est celui par lequel M. Combes a rendu le mot *Kreisprozess*; nous l'avons choisi parce qu'il nous a paru rendre mieux et plus brièvement que tout autre l'idée de l'auteur. (Voir *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, séance du 5 mars 1866.)

Pour d'autres corps que les gaz parfaits, la fonction de la température et du volume qui entre dans l'équation différentielle mentionnée reste inconnue. C'est en cherchant à déterminer d'une manière générale cette fonction que M. Clausius est arrivé au second principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur.

D'après les idées de S. Carnot, lorsque la chaleur effectue un travail, elle passe d'un corps à un autre, mais sans qu'il s'en perde aucune quantité; et le travail produit ne dépend que de la quantité de chaleur transmise d'un corps à l'autre, et non de la nature du corps intermédiaire. Rejetant la première partie du principe de Carnot, qui est en contradiction avec la théorie mécanique de la chaleur, et conservant la seconde, qui est tout à fait indépendante de la première, M. Clausius pose en principe :

*A la production d'un travail correspond, outre une consommation de chaleur, une transmission de chaleur d'un corps chaud à un corps plus froid; et le travail correspondant à une même transmission de chaleur ne dépend que de la quantité de chaleur transmise et des températures des deux corps entre lesquels s'effectue la transmission, et non de la nature de la substance intermédiaire.*

L'auteur déduit ce principe du suivant, qu'il pose en axiome :

*Il ne peut pas s'effectuer de transmission de chaleur d'un corps froid à un corps plus chaud sans qu'il se produise simultanément une autre modification corrélatrice (telle par exemple qu'une transformation de travail en chaleur). Il énonce cet axiome plus brièvement sous la forme suivante :*

*La chaleur ne peut passer d'elle-même d'un corps froid à un corps plus chaud.*

Nous ne nous étendrons pas sur cet axiome au sujet duquel l'auteur entre dans des développements qui font voir qu'il n'a pas la même signification que les axiomes

tautologiques de la géométrie, et qui permettent d'en apprécier toute la portée.

De cet axiome se déduit avec la plus grande facilité le principe précédent, lorsque l'on considère un corps qui subit une série de modifications *réversibles* (\*). L'auteur appelle ainsi des modifications que l'on peut effectuer également dans un sens ou en sens contraire.

Ainsi, lorsqu'un corps effectue un travail en surmontant des résistances égales à chaque instant à sa force expansive, on peut, au moyen de forces égales à ces résistances, vaincre la force expansive des corps; ou, du moins, cette égalité de la puissance et de la résistance est une limite qu'il est permis de considérer théoriquement; cette modification est réversible. De même une transmission de chaleur d'un corps à un autre qui aurait à chaque instant la même température que le premier est une modification réversible, qui est une limite du même genre que la précédente.

Au moyen du second principe fondamental on obtient une nouvelle relation qui, jointe à celle que donne le premier principe, permet de déterminer la forme de la fonction inconnue, dont il a été question plus haut; les développements de calcul conduisent à une autre fonction qui est plus simple sous un double point de vue; d'abord c'est une fonction de la température seule, et en outre cette fonction ne varie pas d'un corps à un autre, mais elle est la même pour tous les corps. Il est très-remarquable que ce résultat soit précisément celui auquel l'auteur avait été conduit par son hypothèse sur les gaz parfaits, à cela près que dans ce dernier cas la forme de la fonction est complètement déterminée par cette hypothèse.

Or, comme la fonction est indépendante de la nature du corps, la forme trouvée pour les gaz permanents

(\*) Cette expression, très-heureuse, selon nous, est empruntée à M. Bessard. (*Journal de Liouville*, 2<sup>e</sup> série, t. X.)

s'applique également à tous les autres corps; la fonction est donc complètement déterminée. Cette concordance entre les résultats de deux principes essentiellement différents est certainement un grand argument en faveur de l'exactitude de ces principes.

On trouvera de belles conséquences déduites de leur combinaison, et pleinement confirmées par les expériences les plus récentes, relativement aux quantités de chaleur qu'absorbent ou émettent les gaz et les vapeurs dans les divers changements qu'on leur fait subir; nous ne citerons que celle-ci, qui est de la plus haute importance et par sa nouveauté, et par la révolution qu'elle apporte dans la théorie des machines à vapeur: Si l'on comprime de la vapeur saturée dans un vase impénétrable à la chaleur, elle ne reste pas saturée, mais peut céder une certaine quantité de chaleur sans se condenser. Si elle se dilate dans les mêmes circonstances, elle doit recevoir du dehors une certaine quantité de chaleur pour ne pas se condenser en partie.

Enfin l'équivalent mécanique de la chaleur est déterminé par deux méthodes différentes, reposant sur les équations relatives aux gaz et aux vapeurs; et les résultats sont plus concordants qu'on n'oserait l'espérer, vu le peu de certitude des données expérimentales nécessaires.

Le second principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur peut se mettre sous une autre forme et conduit à des lois de la plus grande généralité touchant les modifications que peut subir un système de corps.

Pour nous faire une idée claire de cette forme nouvelle, imaginons qu'un gaz permanent subisse une série de modifications formant un cycle fermé réversible.

Le gaz sera revenu à son état initial, et les modifications auront eu pour résultat:

1<sup>o</sup> De transmettre une quantité de chaleur  $Q_1$ , d'un corps à la température  $t_1$ , à un autre corps à la température  $t_1 < t_2$ ; et

2° De transformer en travail une quantité de chaleur  $Q$  urnie par un corps de température  $t$ .

Or, en se fondant sur l'axiome énoncé plus haut, il est aisé de démontrer que ces deux quantités de chaleur sont entre elles dans un rapport constant; c'est-à-dire que si, au moyen d'un autre cycle fermé on transformait la même quantité de chaleur en travail, il s'effectueraient la même transmission de chaleur, entre les deux corps de température  $t_1$  et  $t_2$ .

Mais ce cycle, pouvant s'effectuer en sens inverse, aura dans ce cas pour résultat :

3° De transmettre la quantité de chaleur  $Q_1$ , du corps à la température  $t_2$  au corps à la température  $t_1$ ; et

4° De transformer le travail produit précédemment en la quantité de chaleur  $Q$ , qui peut être restituée à un corps de température  $t$ .

Nous pouvons donc dire que chaque cycle se compose de deux transformations simultanées :

- |                        |   |  |
|------------------------|---|--|
| 1 <sup>er</sup> CYCLE. | } | 1° Transformation d'une quantité de chaleur $Q_1$ , à la température $t$ , en la même quantité de chaleur à la température $t_2 < t$ . |
|                        |   | 2° Transformation d'une quantité de chaleur $Q$ , à la température $t$ , en travail.   |
| 2° CYCLE.              | } | 3° Transformation de la quantité de chaleur $Q_1$ à la température $t_2$ en la même quantité de chaleur à la température $t_1 > t_2$ . |
|                        |   | 4° Transformation du travail précédent en la quantité de chaleur $Q$ à la température $t$ .  |

Or la première transformation étant donnée, on peut, au moyen du second cycle, l'anéantir, et la remplacer par la quatrième.

De même la troisième peut être anéantie au moyen du premier cycle, et remplacée par la deuxième.

Ainsi la première et la quatrième transformation, la troisième et la deuxième peuvent se remplacer mutuellement sans qu'il intervienne aucune autre modifica-

tion permanente; ces transformations sont donc équivalentes entre elles.

Il s'agit de représenter mathématiquement ces transformations de telle sorte que celles qui sont équivalentes aient la même valeur numérique; ces expressions mathématiques seront les valeurs d'équivalence des transformations.

Elles se déterminent aisément d'après les considérations qui précèdent, et conduisent à l'énoncé suivant du second principe, qu'on pourra nommer principe de l'équivalence des transformations :

Si l'on appelle équivalentes deux transformations qui peuvent se remplacer mutuellement sans qu'il se produise aucune autre modification permanente, la production de la quantité de chaleur à la température  $t$  par du travail aura la valeur d'équivalence

$$\frac{Q}{T};$$

et le passage de la quantité de chaleur  $Q$  de la température  $t$  à la température  $t_1$ , la valeur d'équivalence

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

$T$  désignant une fonction de  $t$  indépendante de la nature des modifications qui ont opéré la transformation.

On voit immédiatement par là que cette seconde transformation a la même valeur d'équivalence que la double transformation de la même quantité de chaleur à la température  $t_1$  en travail, et d'une quantité de travail en cette même quantité de chaleur à la température  $t_2$ .

Si l'on forme la somme algébrique des valeurs d'équivalence de toutes les transformations, ou, pour nous exprimer plus brièvement, la somme algébrique de toutes les transformations qui surviennent dans un cycle fermé

réversible, on trouvera que cette somme est nulle; pour un cycle fermé non réversible au contraire, cette somme ne peut être que positive (on regarde comme positive une transformation de travail en chaleur, et par suite celle d'une quantité de chaleur à une certaine température en la même quantité de chaleur à une température plus basse; les transformations opposées seront négatives).

La transformation nécessairement positive qui se présente à la fin d'un cycle fermé non réversible s'appelle *transformation non compensée*.

Une transformation non compensée ne peut donc être que positive.

On en a des exemples dans la conductibilité de la chaleur par simple contact, dans la production de la chaleur par le frottement ou par un courant électrique.

Ce principe fondamental de l'équivalence des transformations ne repose, comme on vient de le voir, que sur celui de l'équivalence de la chaleur et du travail, et sur l'axiome que la chaleur ne peut passer d'elle-même d'un corps froid à un corps plus chaud.

Établi sur deux bases aussi certaines, le principe de M. Clausius ne rencontrera pas de contradicteurs.

Mais, pour pouvoir l'appliquer, il reste encore à déterminer cette fonction *T* de la température: l'hypothèse sur les gaz permanents établit immédiatement que cette fonction est simplement la *température absolue* du corps, ou la température comptée à partir de  $-273^{\circ}$  cent. qui est le *zéro absolu*.

Jusqu'ici la théorie se présente dégagée de toute hypothèse, à part la dernière qui sert à déterminer la fonction *T*.

Nous arrivons maintenant à une exposition toute nouvelle, dans laquelle les résultats qui précèdent sont déduits d'une hypothèse unique extrêmement simple, et

dont les conséquences renversent plusieurs idées admises jusqu'à ce jour en physique.

Cette hypothèse ou ce principe général est le suivant :

*Dans tous les cas où la chaleur contenue dans un corps produit un travail mécanique en surmontant des résistances, la grandeur de celles qu'il peut vaincre est proportionnelle à sa température absolue.*

Ce principe est du reste confirmé par les faits autant que l'observation directe peut le permettre.

Or, lorsque la chaleur se transforme en travail par l'intermédiaire d'un corps, elle se décompose en trois parties :

La partie transformée en travail extérieur qu'on peut déterminer par l'observation; celle qui sert à accroître la quantité de chaleur réellement contenue dans le corps; celle qui se transforme en travail intérieur, ou qui produit une *modification dans l'arrangement des molécules* (\*).

Ces deux dernières ne sont pas accessibles à l'observation directe.

Afin de pouvoir représenter mathématiquement le travail total, c'est-à-dire la somme du travail intérieur et du travail extérieur, l'auteur introduit une quantité nouvelle qu'il appelle la *disgrégation*.

Le travail que la chaleur effectue dans un corps a pour résultat d'abord de diminuer la cohésion, ensuite, lorsque celle-ci est vaincue, d'augmenter l'écartement des molécules: ce double résultat constitue un accroissement de la *disgrégation*, de sorte qu'on peut dire que la chaleur a pour effet d'augmenter la disgrégation. Pour fixer cette quantité, on sait qu'à une température donnée l'accroissement de disgrégation et le travail corres-

(\*) Nous avons conservé le mot d'*arrangement* par lequel on a généralement rendu *Anordnung*; mais nous tenons à faire remarquer qu'on doit lui attacher le sens de *disposition relative*, c'est-à-dire que l'arrangement des molécules indique non-seulement leurs distances respectives, mais encore leur orientation.

pendant sont proportionnels l'un à l'autre; et que de plus, quand un même accroissement de disgrégation s'effectue à des températures différentes, le travail correspondant est proportionnel à la température absolue; et de là résulte la détermination de la disgrégation.

En appliquant le principe précédent à un cycle fermé réversible, pour lequel l'accroissement de la disgrégation est nul, on arrive à cette première conséquence que *la quantité de chaleur réellement contenue dans un corps ne dépend que de sa température, et non de l'arrangement de ses parties constituantes* (\*). Lorsque la température du corps augmente d'un degré, cette quantité de chaleur reçoit un accroissement nommé *vraie capacité calorifique*, et qu'il ne faut pas confondre avec la *chaleur spécifique* du corps, par laquelle on continue à représenter la quantité de chaleur qu'il faut lui communiquer pour élever sa température d'un degré; cette dernière quantité comprend en effet, outre la précédente, celle qui a été transformée en travail intérieur, si l'on a maintenu le volume constant, en travail extérieur et intérieur à la fois, si l'on a maintenu la pression constante.

Or puisque la quantité de chaleur réellement contenue dans un corps ne dépend que de sa température absolue, quel que soit du reste l'arrangement de ses parties constituantes, il en sera de même de sa vraie capacité calorifique. M. Clausius étend même cette loi aux composés chimiques, c'est-à-dire qu'il regarde la quantité de chaleur que renferme un composé comme étant

(\*) Nous avons traduit par *parties constituantes* le mot *Bestandtheile*, qui a souvent été rendu par *particules*. D'après la terminologie admise en physique, une particule est formée de molécules, une molécule d'atomes. Comme l'auteur n'a pas voulu employer cette dernière expression, nous avons cru devoir rendre littéralement celle dont il s'est servi.

égale à la somme des quantités de chaleur de ses composants à la même température.

Il y a plus : l'hypothèse relative aux gaz permanents conduit à admettre que la vraie capacité calorifique d'un gaz est constante, et les expériences les plus récentes donnent une grande probabilité à ce résultat. Il en est donc de même de celle de tout corps à quelque état qu'il se trouve.

Telles sont les conséquences tout à fait neuves et réellement remarquables du principe général posé par l'auteur. Nous ne le suivrons pas dans les développements qu'il leur donne pour montrer que ce n'est qu'apparemment qu'elles sont en contradiction avec certains faits, et que ceux-ci peuvent au contraire parfaitement concorder avec elles.

On verra déduire avec la plus grande facilité de ce principe unique les valeurs d'équivalence des trois transformations différentes qui peuvent s'effectuer pendant qu'un corps parcourt une série de modifications :

La transformation de la chaleur en travail ou la transformation inverse ;

La transmission de chaleur entre deux corps de températures différentes ; et

Le changement de disgrégation.

Enfin cette détermination conduit de nouveau aux principes exposés précédemment, relativement à la somme des transformations qui s'effectuent pendant la série des modifications que l'on fait éprouver à un corps.

Il nous reste encore à analyser quelques dénominations nouvelles employées par l'auteur, et dont le sens ne peut plus présenter la moindre obscurité, si l'on a compris ce qui précède.

On sait que la chaleur qui doit être communiquée à un corps pour lui faire éprouver une certaine modification se décompose en trois parties :

1° L'accroissement de la quantité de chaleur contenue dans ce corps ou du *contenu de chaleur* (\*);

2° La chaleur consommée par le travail intérieur;

3° La chaleur consommée par le travail extérieur.

Les deux premières ne dépendent que de l'état initial et de l'état final du corps; la somme de ces quantités, comptées à partir d'un état initial donné, est l'*énergie*.

Les quantités de chaleur sont exprimées en calories, tandis que les quantités de travail sont mesurées en kilogrammètres; de sorte que l'on ne peut point ajouter simplement un travail à une quantité de chaleur, mais qu'il faut d'abord le réduire en son équivalent calorifique; c'est ainsi que ci-dessus on n'a pas parlé simplement de travail, mais de la chaleur consommée par ces travaux.

Pour éviter cette difficulté et rapporter ces quantités à une même unité, M. Clausius appelle *œuvre* le travail mesuré en calories, ou la valeur numérique du travail rapportée à une unité qui est la quantité de travail équivalente à une calorie.

Dans un état donné un corps aura donc le *contenu de chaleur* et le *contenu d'œuvre*, dont la somme est l'*énergie*.

La quantité de chaleur introduite dans le corps n'a donc servi qu'en partie à accroître sa chaleur; le reste passe à l'état d'œuvre et s'appelle *chaleur d'œuvre*. C'est ainsi qu'on aura la *chaleur d'œuvre de vaporisation et de fusion* qu'on pourra continuer à nommer simplement *chaleur de vaporisation et de fusion*.

Si l'on considère actuellement la *valeur de transformation du contenu de chaleur* du corps, ainsi que la *valeur de transformation de l'arrangement actuel de ses parties constituantes* ou, ce qui revient au même, la valeur de la transformation d'œuvre en chaleur qui serait nécessaire pour

(\*) La plupart des dénominations proposées par l'auteur ont été rendues aussi littéralement que possible par M. Bessard (*Journal de Liouville*, 2<sup>e</sup> série, t. X). Nous avons cru devoir suivre son exemple.

anéantir l'accroissement de disgrégation, la somme de ces deux quantités pourrait s'appeler le *contenu de transformation*; l'auteur lui a donné le nom d'*entropie* qui rappelle celui d'énergie.

En résumé donc il y a six quantités déterminées par l'état actuel du corps :

1) Le contenu de chaleur; 2) le contenu d'œuvre;

3) leur somme ou l'énergie;

4) Les valeurs de transformation du contenu de chaleur; 5) la valeur de transformation de l'arrangement actuel des parties constituantes, ou la disgrégation; 6) leur somme ou l'entropie.

Si l'on applique à l'univers entier les deux principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur, on arrivera à ces deux lois remarquables par leur simplicité :

L'énergie de l'univers est constante;

L'entropie de l'univers tend vers un maximum.

Nous avons suivi autant que possible, dans cette analyse, les idées de l'auteur dans l'ordre même dans lequel il les a exposées. Pour éviter d'être trop long, nous avons dû passer sous silence bien des applications, malgré leur importance soit au point de vue de la confirmation des résultats théoriques par l'expérience, soit au point de vue de leur utilité. Nous ne mentionnerons ici, parmi les applications, que la théorie des machines à vapeur qui forme une partie importante de l'ouvrage, et que tout le monde lira avec le plus grand intérêt.

La dernière partie de l'ouvrage (Mémoire IX et Addition) a été écrite récemment et ne se trouve pas dans l'original allemand.

Nous n'avons pas parlé, et à dessein, des explications dont l'auteur accompagne souvent ses développements analytiques, ni de l'introduction mathématique, par laquelle commence l'ouvrage. Un lecteur un peu familier avec la notion des différentielles partielles aura peine à



comprendre que l'on ait pu critiquer la manière dont M. Clausius traite ses équations, et l'obliger ainsi à donner de grands développements à une question d'analyse que chacun aurait dû connaître avant d'aborder la lecture de ses travaux.

Quelques fragments de l'ouvrage (\*) ont déjà été traduits dans le *Journal de Liouville*; mais il est difficile de les bien comprendre, si l'on n'a lu d'abord le premier Mémoire de l'auteur, dont la traduction française n'a jamais paru, non plus que celle de la théorie des machines à vapeur.

Nous espérons donc que la traduction complète de l'ouvrage sera favorablement accueillie, et contribuera à propager des idées qui, indépendamment de leur valeur scientifique, ont déjà contribué à modifier la machine à vapeur, et conduiront quelque jour à sa transformation radicale, comme le témoignent les recherches entreprises dans ce but par les savants anglais les plus éminents.

Le désir de conserver à notre traduction une unité complète nous a empêché d'utiliser celles dont nous venons de parler, malgré leur mérite. Nous pouvons affirmer du moins que la nôtre ne leur cède pas en exactitude, M. Clausius ayant eu l'extrême obligeance de la revoir tout entière, de nous indiquer d'utiles corrections, et même d'ajouter quelques notes nouvelles destinées à éclaircir le texte. Nous lui en exprimons ici notre plus vive gratitude.

(\*) Les Mémoires IV, VI et IX, sans les Additions. (Voir *Journal de Liouville*, 1<sup>re</sup> série, t. XX; 2<sup>e</sup> série, t. VII et X.)

## PRÉFACE DE L'AUTEUR

J'ai appris plusieurs fois de sources très-diverses que les Mémoires que j'ai publiés successivement depuis 1850, surtout dans les *Annales de physique et de chimie de Poggendorff*, sur la théorie mécanique de la chaleur, ne sont pas à la portée de tous ceux qui désirent les lire; le goût de cette science s'est en effet fort répandu dans ces dernières années, même dans des centres qui n'ont pas à leur disposition des journaux de physique. J'ai donc cru utile de faire paraître ces Mémoires en un volume séparé. J'ai cherché en même temps à parer à quelques autres inconvénients qui empêchaient d'en tirer tout le fruit possible.

Les Mémoires que j'ai écrits sur la théorie mécanique de la chaleur sont de différentes espèces. Les uns ont pour objet de développer la théorie générale, et de l'appliquer aux propriétés des corps qui sont habituellement traitées dans la théorie de la chaleur. D'autres sont relatives à l'application de la théorie mécanique de la chaleur à l'électricité. Elles renferment l'analyse de certains phénomènes électriques, et forment un groupe à part dont l'étude n'est pas nécessaire pour l'intelligence des premiers. D'autres enfin se rapportent aux idées que je me suis faites des mouvements moléculaires auxquels nous avons donné le nom de chaleur. Ces idées ne sont pas nécessairement liées à la théorie générale, qui ne repose que sur quelques principes que l'on peut

admettre sans adopter une opinion déterminée sur la nature des mouvements moléculaires. J'ai donc entièrement séparé la théorie générale de la considération de ces mouvements moléculaires.

Les Mémoires qui appartiennent à ces trois groupes n'ont pas paru dans l'ordre que je viens d'indiquer; par des raisons qui tenaient soit à la marche de mes travaux, soit à des circonstances extérieures, j'ai souvent changé, pour la publication, entre les différents groupes. De là résulte cet inconvénient que le lecteur qui ne voudrait apprendre qu'une théorie aussi indépendante que possible d'hypothèses ne sait pas d'avance quels sont les Mémoires dont il a besoin, quels sont ceux qui lui sont inutiles dans ce but. J'ai remédié à cet inconvénient en établissant la division de mes Mémoires en trois groupes, telle que je viens de l'exposer.

La présente collection renferme les Mémoires qui appartiennent au premier de ces groupes, c'est-à-dire ceux dans lesquels la théorie mécanique de la chaleur est déduite de certains principes simples, et appliquée à une série de phénomènes relatifs à la chaleur. J'y ai fait entrer aussi l'application de cette théorie aux machines à vapeur, parce qu'elle se relie aisément aux développements de cette théorie, surtout à ceux qui concernent les vapeurs.

J'ai l'intention de publier par la suite les autres Mémoires, ceux qui se rapportent à l'électricité, et ceux dans lesquels j'expose mes idées sur les mouvements moléculaires; c'est pourquoi la présente collection est désignée sous le titre de *première partie*. Toutefois les Mémoires de cette collection sont complètement indépendants des autres et forment par eux-mêmes un ensemble dont toutes les parties sont reliées entre elles.

Un autre inconvénient, qui nuisait à l'utilité que

l'on pouvait retirer de ces Mémoires, était, comme on me l'a assuré plusieurs fois, la difficulté qu'ils présentaient dans certains passages.

La théorie mécanique de la chaleur a introduit dans la science des idées nouvelles, qui s'écartent de celles qui étaient répandues auparavant; elle exigeait par cela même des considérations mathématiques particulières. Je mentionnerai surtout une certaine espèce d'équations différentielles, que j'ai employées dans mes recherches, et qui diffèrent en un point essentiel de celles que l'on rencontre habituellement; de sorte que, si l'on ne tient pas un compte exact de cette différence, il peut aisément surgir des malentendus. La signification de ces équations et la manière de les traiter ont été établies depuis longtemps par Monge, mais paraissent n'être pas généralement connues; en effet, une fausse interprétation de ces équations a donné lieu à une vive attaque contre ma théorie. Afin d'éviter à l'avenir de semblables malentendus, j'ai traité ce sujet avec détail; cependant comme ce travail a paru, non dans les *Annales de Poggendorff* qui renferment mes autres Mémoires, mais dans le *Journal polytechnique de Dingler*, qui avait publié cette attaque, il est possible qu'un petit nombre seulement de mes lecteurs a pu en avoir connaissance.

Afin d'éviter cette difficulté dans la présente collection, j'ai commencé par une introduction mathématique qui traite de ces équations différentielles, de la même manière que je l'ai fait dans le *Journal de Dingler*. En outre j'ai augmenté les Mémoires en différents endroits de notes et d'Additions destinées à éclaircir le texte.

Les Mémoires eux-mêmes ont été réimprimés *littéralement* tels qu'ils ont paru d'abord. La théorie mécanique de la chaleur, au développement de laquelle ces Mémoires ont, je pense, contribué d'une manière nota-

ble, est d'une si grande importance qu'elle a déjà plusieurs fois donné lieu à des discussions de priorité. Dans ces circonstances j'ai cru ne devoir me permettre aucune espèce de modifications, parce que les plus légères, de simples changements de forme même, auraient pu faire croire que je voulais élever des prétentions sur quelque idée qui ne se trouvait pas exprimée de la même manière dans les Mémoires originaux, ou bien cacher quelque erreur qui s'y trouvait.

Les notes et les Additions que j'ai écrites pour cette édition sont indiquées d'une façon très-reconnaissable comme nouvelles. Les notes sont enfermées entre des parenthèses carrées, afin de les distinguer des anciennes, et, lorsqu'elles renferment autre chose qu'une simple citation, elles portent en outre la date 1864. Les Additions ont des titres spéciaux également accompagnés de la date 1864.

Si l'on rencontre parfois dans ces Mémoires des répétitions qui paraissent superflues, on se l'expliquera en songeant qu'ils ont été publiés à différentes époques dans un intervalle de quatorze ans, et que souvent entre deux Mémoires, qui se suivent ici immédiatement, il en avait paru plusieurs sur différents sujets. Dans de tels cas, il était nécessaire de revenir brièvement dans le nouveau Mémoire sur ce qu'il était indispensable de connaître des précédents, afin de permettre au lecteur de saisir la suite des idées.

R. CLAUDIUS.

Zarich, août 1864.

# THÉORIE MÉCANIQUE

DE

# LA CHALEUR

## INTRODUCTION MATHÉMATIQUE.

SUR LA MANIÈRE DE TRAITER LES ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES QUI NE SONT PAS INTÉGRABLES DANS LE SENS ORDINAIRE. 1)

§ 1.

Soit donnée une équation différentielle de la forme :

$$(1) \quad dz = \varphi(x, y) dx + \psi(x, y) dy,$$

dans laquelle  $\varphi(x, y)$  et  $\psi(x, y)$  sont deux fonctions quelconques des variables  $x$  et  $y$ , fonctions que nous pourrons représenter simplement par les lettres M et N, ce qui donnera à l'équation la forme plus commode :

$$(1a) \quad dz = Mdx + Ndy.$$

Cette équation indique de combien croît la grandeur  $z$ , lorsque  $x$  et  $y$  reçoivent des accroissements infiniment petits arbitraires  $dx$  et  $dy$ , accroissements qui seront pris négati-

1) Le fond de cette introduction est contenu dans une note que j'ai publiée dans le *Journal Polytechnique* de Dingler (tome CL, page 29).

vement si la variable décroît. Ces deux fonctions, qui multiplient les différentielles  $dx$  et  $dy$ , représentent les *coefficients différentiels partiels* de  $z$  par rapport à  $x$  et à  $y$ . Si l'on désigne ces coefficients différentiels partiels par les fractions  $\frac{dz}{dx}$  et  $\frac{dz}{dy}$ , on pourra donc écrire :

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{dz}{dx} = \varphi(x, y) = M. \\ \frac{dz}{dy} = \psi(x, y) = N. \end{cases}$$

La notation des coefficients différentiels partiels au moyen des simples fractions  $\frac{dz}{dx}$  et  $\frac{dz}{dy}$  est sujette à quelque inconvénient. Car si l'on remplace ces fractions dans les équations (1) ou (1<sub>a</sub>) au lieu des fonctions correspondantes, on obtient :

$$(3) \quad dz = \frac{dz}{dx} dx + \frac{dz}{dy} dy.$$

Cette équation renferme trois fois le signe  $dz$  avec différentes significations.

Dans les deux fractions du second membre  $dz$  représente d'abord l'accroissement de  $z$  lorsque  $y$  reste constant et que  $x$  seul prend l'accroissement  $dx$ ; et ensuite l'accroissement de  $z$  lorsque  $x$  reste constant et que  $y$  seul prend l'accroissement  $dy$ . Dans le premier membre  $dz$  représente l'accroissement de  $z$  lorsque  $x$  et  $y$  croissent simultanément de  $dx$  et de  $dy$ . Cette différence de signification d'un seul et même signe, d'après la position qu'il occupe, nuit à la clarté de l'équation. Aussi a-t-on proposé différentes autres notations pour les coefficients différentiels partiels. Euler, pour les distinguer, les a renfermés entre parenthèses, et cette notation est encore fréquemment employée; elle donne à l'équation (3) la forme suivante :

$$(3_a) \quad dz = \left(\frac{dz}{dx}\right) dx + \left(\frac{dz}{dy}\right) dy.$$

D'autres mathématiciens mettent en indice à côté du  $d$ , au numérateur du coefficient différentiel partiel, la variable à laquelle il se rapporte, ce qui change l'équation en celle-ci :

$$(3_b) \quad dz = \frac{d_x z}{dx} dx + \frac{d_y z}{dy} dy.$$

D'autres encore écrivent, d'après Jacobi, un  $d$  rond au lieu d'un  $d$  droit dans les coefficients différentiels partiels; ainsi :

$$(3_c) \quad dz = \frac{d_z}{dx} dx + \frac{d_z}{dy} dy.$$

De ces trois notations la plus rationnelle serait celle qui emploie les indices et qui est désignée par (3<sub>b</sub>); car ce sont précisément les numérateurs des coefficients différentiels partiels dont les significations sont différentes, et cette différence est clairement exprimée par les indices. Mais cette addition continuelle d'un indice est un inconvénient qui, bien que faible quand il ne se présente qu'une fois, a de l'importance à cause de l'emploi fréquent des coefficients différentiels partiels.

Il faut remarquer en outre que, dans les cas ordinaires, la notation primitive, qui est la plus commode, ne peut donner lieu à aucun malentendu. Car lorsque les deux grandeurs  $x$  et  $y$ , dont  $z$  dépend, sont deux variables indépendantes l'une de l'autre, il va de soi que dans la fraction  $\frac{dz}{dx}$ ,  $dx$  ne peut représenter que l'accroissement de  $x$  correspondant à l'accroissement  $dz$  de  $z$ , qui se trouve au dénominateur. La variation que peut subir simultanément l'autre variable  $y$ , et la variation correspondante de  $z$ , sont tout à fait indépendantes de la différentielle  $dx$ , et la fraction  $\frac{dz}{dx}$  n'aurait aucun sens déterminé si cette dernière variation de  $z$  se trouvait aussi contenue dans le signe  $dz$ .

Il importe donc peu, dans la plupart des cas, que l'on emploie pour indiquer les coefficients différentiels partiels les

signes ordinaires  $\frac{dz}{dx}$  et  $\frac{dz}{dy}$ , ou que, pour plus de clarté, on préfère l'une des autres notations mentionnées plus haut.

Dans un cas seulement il est nécessaire, pour éviter toute confusion, d'employer un caractère distinctif. Il peut arriver en effet que les deux grandeurs  $x$  et  $y$ , dont  $z$  dépend, ne soient pas indépendantes entre elles, mais que l'une soit déterminée quand l'autre l'est, de sorte qu'elle peut être considérée comme une fonction de celle-ci. Regardons par exemple  $y$  comme fonction de  $x$ ; dans ce cas, lorsque  $x$  croît de  $dx$ , l'accroissement simultané  $dy$  de  $y$  n'est pas arbitraire, mais est au contraire une grandeur qui dépend de  $dx$ , et que l'on peut représenter par l'expression  $\frac{dy}{dx} dx$ ; de cette manière, l'équation (3) devient :

$$dz = \frac{dz}{dx} dx + \frac{dz}{dy} \cdot \frac{dy}{dx} dx.$$

En divisant par  $dx$ , et représentant le quotient dans le premier membre simplement par la fraction  $\frac{dz}{dx}$ , on obtiendrait :

$$\frac{dz}{dx} = \frac{dz}{dx} + \frac{dz}{dy} \cdot \frac{dy}{dx},$$

où la fraction  $\frac{dz}{dx}$  aurait, dans le premier membre, une tout autre signification que dans le second.

En pareil cas, il faut un moyen de distinguer ces deux fractions l'une de l'autre. On peut, à cet effet, soit employer dans le second membre l'une des autres notations données plus haut pour les coefficients différentiels partiels, soit se servir d'un autre signe dans le premier membre. Dans ce dernier but, différents auteurs ont proposé d'écrire, au lieu de  $\frac{dz}{dx}$  :

$$\frac{1}{dx} dz, \text{ ou } \frac{d(z)}{dx}; \text{ ou encore } \frac{dz}{dx}.$$

Comme ce cas est relativement rare, il importe peu auquel de ces moyens on donne la préférence. On pourrait même, si c'était nécessaire, expliquer brièvement par une note le sens des signes que l'on adopte.

J'ai cru devoir discuter ici, avec quelque détail, les différentes notations en usage, parce que c'est précisément dans des considérations où se présentent des termes auxquels on n'est pas habitué, qu'une différence de notation donne lieu à des malentendus.

## § 2.

Revenons maintenant à l'équation différentielle (1) ou (1<sub>a</sub>) :

$$dz = Mdx + Ndy,$$

et demandons-nous si l'on peut en déduire la grandeur  $z$ , et comment.

Les équations différentielles de cette forme ne doivent pas toutes être regardées comme identiques, mais se décomposent, d'après la nature des fonctions  $M$  et  $N$ , en deux classes, qui diffèrent essentiellement entre elles tout aussi bien par la manière de les traiter que par les résultats auxquels elles conduisent. A la première classe appartiennent les cas dans lesquels les fonctions satisfont à la condition :

$$(4) \quad \frac{dM}{dy} = \frac{dN}{dx},$$

et la seconde classe renferme tous les cas dans lesquels cette condition n'est pas remplie.

Pour ceux où elle l'est, l'expression qui forme le second membre de l'équation différentielle (1) ou (1<sub>a</sub>) est intégrable, c'est-à-dire qu'elle est la différentielle totale d'une fonction de  $x$  et de  $y$ , dans laquelle ces deux variables peuvent être regardées comme indépendantes l'une de l'autre; par suite, on obtiendra en intégrant une équation de la forme :

$$(5) \quad z = F(x, y) + \text{const.}$$

Si l'équation de condition (4) n'est pas satisfaite, le second membre de l'équation différentielle ne sera pas intégrable, et il s'ensuit que  $z$  ne peut pas se représenter par une fonction de  $x$  et de  $y$ , aussi longtemps que l'on regardera les deux variables comme indépendantes l'une de l'autre.

Et en effet, si l'on voulait poser :

$$z = F(x, y),$$

on obtiendrait :

$$M = \frac{dz}{dx} = \frac{dF(x, y)}{dx},$$

$$N = \frac{dz}{dy} = \frac{dF(x, y)}{dy},$$

et de là :

$$\frac{dM}{dy} = \frac{d^2F(x, y)}{dx dy},$$

$$\frac{dN}{dx} = \frac{d^2F(x, y)}{dy dx}.$$

Et comme on sait que pour une fonction de deux variables indépendantes l'ordre des différentiations est indifférent, et qu'en conséquence :

$$\frac{d^2F(x, y)}{dx dy} = \frac{d^2F(x, y)}{dy dx},$$

les deux équations précédentes nous ramèneraient à l'équation (4) que nous avons supposé n'être pas satisfaite. Dans ce cas donc, l'intégration n'est pas possible en supposant que les variables  $x$  et  $y$  restent indépendantes. Mais si l'on admet qu'il existe entre les deux variables une certaine relation déterminée, par suite de laquelle l'une puisse être considérée comme fonction de l'autre, l'intégration de l'équation différentielle donnée pourra s'effectuer.

Posons en effet :

$$(6) \quad f(x, y) = 0,$$

où  $f$  représente une fonction quelconque ; au moyen de cette relation, nous pourrions exprimer l'une des variables en fonction de l'autre, et éliminer cette variable ainsi que sa différentielle dans l'équation (1). La forme générale sous laquelle l'équation (6) est donnée, renferme naturellement aussi le cas particulier où l'une des variables est regardée comme constante ; dans ce cas, la différentielle disparaît de l'équation, et l'on n'a qu'à remplacer simplement la variable elle-même par cette constante.

Supposons que nous ayons éliminé la variable  $y$  ainsi que sa différentielle, au moyen de la relation (6), dans l'équation (1). Cette dernière aura alors la forme :

$$dz = \Phi(x) dx,$$

qui pourra évidemment s'intégrer, et donnera une équation de la forme :

$$(7) \quad z = F(x) + \text{const.}$$

D'après cela, les deux équations simultanées (6) et (7), résolvent l'équation différentielle donnée. Puisque la fonction  $f(x, y)$  de la relation (6) est arbitraire, et que la forme de la fonction  $F(x)$  dans (7) changera généralement avec elle, on voit qu'il existe une infinité de solutions de cette espèce.

Quant à la forme de l'équation (7), il est à remarquer qu'elle peut subir différentes modifications. Si l'on avait exprimé  $x$  en fonction de  $y$  au moyen de l'équation (6), et éliminé dans l'équation (1) cette variable ainsi que sa différentielle, cette équation aurait pris la forme :

$$dz = \Phi_1(y) dy,$$

et, intégrée, aurait donné,

$$(7_a) \quad z = F_1(y) + \text{const.}$$

On peut arriver aussi à cette dernière équation en remplaçant la variable  $x$  en fonction de  $y$ , au moyen de la rela-

tion (6) dans l'équation (7) obtenue plus haut; on pourrait aussi, au lieu d'éliminer complètement  $x$  dans l'équation (7), préférer une élimination partielle de cette variable. Car si la fonction  $F(x)$  renferme  $x$  dans différents termes, (et l'on peut arriver à ce résultat, quand même il ne se présenterait pas dans la forme primitive de la fonction, au moyen de transformations fort simples, comme en écrivant au lieu de  $x$  :  $(1-a)x + ax$  ou  $\frac{x^{n+1}}{x^n}$ ), on peut alors remplacer  $x$  en fonction de  $y$  dans l'un de ces termes, et le laisser dans les autres.

De cette manière, l'équation prend la forme :

$$(7b) \quad z = F_2(x, y) + \text{const.},$$

et cette forme générale renferme les deux autres comme cas particuliers.

Mais il va de soi que ces trois équations (7), (7a) et (7b), dont chacune est simultanée avec l'équation (6), ne donnent pas des solutions différentes, mais seulement différentes expressions d'une même solution.

## § 3.

Afin de reconnaître clairement quelle différence il y a au fond entre les équations différentielles de la première classe et celles de la seconde, c'est-à-dire entre celles pour lesquelles la condition (4) est satisfaite et celles pour lesquelles elle ne l'est pas, nous prendrons pour exemple un cas qui sera très-propre à nous donner une idée nette de cette différence; en ce que, d'abord, il se rapporte à un sujet bien connu, et qu'ensuite il est susceptible d'une interprétation géométrique.

Soit donné dans un plan fixe un point mobile  $p$ , dont la position à un instant quelconque est déterminée par les deux coordonnées rectangulaires  $x$  et  $y$ . Sur ce point agit une force qui tend à le mouvoir dans le plan et qui peut varier, en

grandeur et en direction, d'un point du plan à l'autre. Loisque le point se meut sous l'influence de cette force, celle-ci effectue un certain *travail* qu'il s'agit de déterminer.

Soient  $ds$  un élément du chemin que décrit le point, et  $S$  la composante de la force effective qui agit dans la direction de cet élément; l'élément de travail effectué par la force pendant le déplacement sera déterminé par l'équation :

$$(8) \quad dW = S ds.$$

On peut mettre cette équation sous une forme plus commode. Soient  $P$  la force totale qui agit au point où se trouve l'élément  $ds$ , et  $\varphi$  l'angle que fait la direction de cette force avec celle de l'élément, on aura  $S = \cos \varphi \cdot P$ , et, par suite :

$$(9) \quad dW = \cos \varphi \cdot P ds.$$

Si nous représentons par  $X$  et  $Y$  les composantes de la force  $P$  parallèles aux axes, les cosinus des angles que la direction de cette force fait avec ceux-ci, seront :

$$\frac{X}{P} \text{ et } \frac{Y}{P}.$$

Représentons enfin, par  $dx$  et  $dy$ , les accroissements que prennent les coordonnées du point  $p$ , tandis qu'il parcourt l'élément  $ds$ ; les cosinus des angles que la direction de cet élément fait avec les axes, seront :

$$\frac{dx}{ds} \text{ et } \frac{dy}{ds}.$$

De là résulte que le cosinus de l'angle  $\varphi$  que forme la direction de l'élément avec celle de la force, sera donné par :

$$\cos \varphi = \frac{X}{P} \cdot \frac{dx}{ds} + \frac{Y}{P} \cdot \frac{dy}{ds}.$$

En remplaçant cette valeur dans l'équation (9), celle-ci deviendra :

$$(10) \quad dW = Xdx + Ydy.$$

Cette équation différentielle est de la même forme que l'équation (1) ou (1<sub>a</sub>), à la notation près qui est un peu différente. Au lieu de la lettre  $z$  on s'est servi de la lettre  $W$ , usitée pour représenter le travail; au lieu des lettres  $M$  et  $N$  qui représentaient les fonctions  $\varphi(x, y)$  et  $\psi(x, y)$ , on a employé les lettres  $X$  et  $Y$  qui indiquent ordinairement les composantes d'une force, et qui peuvent être des fonctions quelconques de  $x$  et  $y$ , puisque, comme on l'a dit, la force  $P$  qui agit sur le point mobile  $p$ , peut varier en grandeur et en direction d'après des lois arbitraires dans les différentes positions du point.

Si l'on veut déduire de cette équation, en l'intégrant, le travail pour un déplacement fini, il s'agit de savoir d'abord si l'équation (1)

$$\frac{dX}{dy} = \frac{dY}{dx}$$

est satisfaite, ou ne l'est pas. Dans le premier cas, on obtient immédiatement une équation de la forme :

$$(11) \quad W = F(x, y) + \text{const.}$$

Dans le second cas on doit d'abord admettre, pour pouvoir effectuer l'intégration, l'existence d'une relation entre les variables  $x$  et  $y$ , et on obtiendra par suite un système d'équations de la forme :

$$(12) \quad \begin{cases} f(x, y) = 0 \\ W = F(x, y) + \text{const.} \end{cases}$$

§ 4.

Il est fort aisé de trouver la signification géométrique de ces deux résultats. Pour plus de simplicité nous supposons, dans ce qui suit, que la force  $P$  et ses composantes  $X$  et  $Y$  ne soient infiniment grandes en aucun point du plan.

Admettons que le point  $p$  se meuve d'un point initial  $x_0, y_0$  jusqu'à un point final  $x_1, y_1$ , nous pourrons, dans le premier

cas, déterminer le travail effectué par la force motrice pendant le mouvement, sans avoir besoin de connaître la trajectoire du point. Ce travail sera en effet donné par la différence :

$$F(x_1, y_1) - F(x_0, y_0).$$

Quel que soit donc le chemin par lequel le point mobile peut arriver de la première position à la seconde, le travail effectué par la force pendant ce déplacement en est tout à fait indépendant, et est complètement déterminé du moment où le point initial et le point final sont donnés.

Il en est autrement dans le second cas. Dans le système des deux équations (12) qui s'y rapporte, la première est arbitraire, et la seconde dépend de la première en ce sens, qu'elle ne peut être déterminée que si celle-ci est donnée, puisque la forme de la fonction  $F(x, y)$  varie d'après celle que l'on choisit pour la fonction  $f(x, y)$ .

Or cette dernière équation représente une courbe, et l'on peut donc exprimer géométriquement le résultat qui précède de cette manière : le travail qu'effectue la force motrice dans le mouvement du point  $p$ , ne peut dans ce cas se déterminer que si l'on connaît entièrement la trajectoire sur laquelle il se meut. Si le point initial et le point final sont donnés d'avance, l'équation  $f(x, y) = 0$  doit être choisie de telle sorte que la courbe qu'elle représente passe par ces deux points; mais il y a une infinité de courbes possibles qui ont leurs points extrêmes communs, et pour lesquelles on obtiendra une infinité de valeurs différentes du travail.

Admettons, comme exemple particulier, que le point doive décrire une courbe fermée, de telle sorte que le point final se confonde avec le point initial, et que les coordonnées  $x_1, y_1$  aient les mêmes valeurs que  $x_0, y_0$ ; alors, dans le premier cas, le travail pour cette trajectoire sera nul; dans le second, au contraire, il n'est pas nécessairement nul, mais il peut avoir une certaine valeur positive ou négative.

Par cet exemple, emprunté à la mécanique analytique, on voit clairement aussi comment une grandeur, qui ne peut pas



s'exprimer par une fonction de  $x$  et  $y$  (aussi longtemps que les variables sont regardées comme indépendantes), peut toutefois avoir des coefficients différentiels partiels en  $x$  et en  $y$ , exprimés par des fonctions déterminées de ces variables. Car, évidemment, les composantes  $X$  et  $Y$  de la force sont, dans le sens strict du mot, les coefficients différentiels partiels en  $x$  et en  $y$  du travail  $W$ , puisque, quand  $x$  croît de  $dx$ , tandis que  $y$  reste constant, le travail augmente de  $Xdx$ , et que quand  $y$  croît de  $dy$ , tandis que  $x$  reste constant, le travail augmente de  $Ydy$ . Que  $W$  soit donc une grandeur qui peut s'exprimer par une fonction de  $x$  et  $y$ , ou une grandeur que l'on ne peut déterminer que si la trajectoire du point est connue, il sera permis d'employer pour les coefficients différentiels partiels de  $W$  la notation ordinaire, et d'écrire par suite :

$$(13) \quad \begin{cases} \frac{dW}{dx} = X \\ \frac{dW}{dy} = Y. \end{cases}$$

## § 5.

Nous avons admis plus haut, afin de pouvoir effectuer l'intégration dans le cas où les fonctions  $\varphi(x, y)$  et  $\psi(x, y)$  ou  $M$  et  $N$  de l'équation (1) ou (1<sub>a</sub>) ne satisfaisaient pas à l'équation de condition (4), qu'il existait entre les variables  $x$  et  $y$  une relation donnée par l'équation :

$$f(x, y) = 0.$$

On peut généraliser ce résultat en prenant, au lieu d'une relation entre  $x$  et  $y$ , une équation qui renferme les trois variables  $x$ ,  $y$  et  $z$ , ou bien une ou deux d'entre elles, et qui s'exprimera sous la forme :

$$(14) \quad f(x, y, z) = 0.$$

Si l'on élimine au moyen de cette équation l'une des trois variables dans l'équation différentielle donnée, on obtiendra

une équation à deux variables, que l'on pourra toujours intégrer.

Outre cette généralisation, il serait encore nécessaire de donner d'autres développements aux considérations qui précèdent, si nous voulions épuiser tous les cas qui peuvent se présenter dans les équations différentielles complètes du premier ordre à trois variables.

L'équation différentielle (1) n'est qu'un cas particulier de cette espèce d'équations ; car, au lieu des fonctions des deux variables  $x$  et  $y$ , elle pourrait renfermer des fonctions des trois variables, et prendre la forme :

$$(15) \quad \varphi(x, y, z) dx + \psi(x, y, z) dy + \chi(x, y, z) dz = 0.$$

Lorsque l'équation différentielle a cette forme générale, la condition qui doit être remplie, pour que l'intégration puisse s'effectuer sans le secours d'une autre relation entre les variables, prend une forme plus compliquée que celle de l'équation (4).

Il y a de plus à remarquer que, pour le cas où cette condition n'est pas remplie et où l'équation n'est pas intégrable d'elle-même, la relation qui doit être connue ou renfermée dans une condition donnée pour rendre l'intégration possible, ne doit pas être nécessairement une équation finie, mais peut être également une équation différentielle. Il peut aussi se présenter des différences dans la manière de traiter ces équations et dans l'expression du résultat.

Néanmoins, il n'est pas nécessaire d'entrer plus avant dans ces développements, parce que ce que nous venons de dire suffit pour faire comprendre les équations que nous développerons par la suite et les opérations que nous effectuerons sur elles.

## § 6.

Avant de terminer, je ferai encore remarquer que les considérations qui viennent d'être exposées pour les équations différentielles totales à trois variables, peuvent s'étendre

de la même manière à des équations différentielles à quatre variables et plus, et conduisent dans ces cas à des différences analogues. Je ne considérerai dans ce genre qu'un seul cas particulier, bien connu en mécanique, et qui se lie parfaitement à l'exemple choisi précédemment.

Soient un point  $p$  mobile dans l'espace;  $x, y, z$  ses coordonnées rectangulaires à un instant quelconque. Sur ce point agit une force  $P$  qui peut varier en grandeur et en direction dans les différents points de l'espace. Il s'agit de déterminer quel est le travail qu'effectue cette force pour un certain déplacement du point. — Soient  $ds$  un élément du chemin parcouru,  $\varphi$  l'angle qu'il fait avec la direction de la force; l'expression de l'élément de travail  $dW$  sera de nouveau donnée par :

$$dW = \cos \varphi \cdot P ds.$$

Pour transformer cette expression, représentons par  $X, Y, Z$  les trois composantes de la force  $P$  parallèles aux axes; les cosinus des angles que la direction de cette force fait avec les axes, seront :

$$\frac{X}{P}, \frac{Y}{P}, \frac{Z}{P}.$$

Soient de plus  $dx, dy, dz$ , les accroissements des coordonnées du point  $p$  après le mouvement élémentaire  $ds$ ; les cosinus des angles que cet élément de chemin fait avec les trois axes, seront :

$$\frac{dx}{ds}, \frac{dy}{ds}, \frac{dz}{ds}.$$

De là résulte que le cosinus de l'angle  $\varphi$  que forme la direction de la force avec celle du chemin élémentaire, sera déterminé par l'équation :

$$\cos \varphi = \frac{X}{P} \cdot \frac{dx}{ds} + \frac{Y}{P} \cdot \frac{dy}{ds} + \frac{Z}{P} \cdot \frac{dz}{ds}.$$

En remplaçant cette valeur de  $\cos \varphi$  dans l'expression de  $dW$ , on obtient :

$$(16) \quad dW = X dx + Y dy + Z dz.$$

Telle est l'équation différentielle qui détermine le travail. Les grandeurs  $X, Y, Z$  sont des fonctions tout à fait arbitraires des coordonnées  $x, y, z$ ; car quelles que soient les valeurs de ces trois composantes suivant les axes, on pourra toujours en déduire une résultante  $P$ . — Pour traiter cette équation, nous avons d'abord à considérer les trois équations de conditions suivantes :

$$(17) \quad \frac{dX}{dy} = \frac{dY}{dx}; \quad \frac{dY}{dz} = \frac{dZ}{dy}; \quad \frac{dZ}{dx} = \frac{dX}{dz},$$

et à nous demander si les fonctions  $X, Y, Z$  satisfont ou non à ces conditions.

Si ces trois conditions sont remplies, l'expression qui forme le second membre de (16), est la différentielle totale d'une fonction de  $x, y, z$ , dans laquelle les trois variables peuvent être regardées comme indépendantes. On peut donc effectuer immédiatement l'intégration, et l'on obtiendra ainsi une équation de la forme :

$$(18) \quad W = F(x, y, z) + \text{const.}$$

Si nous supposons maintenant que le point  $p$  se meuve d'un point initial  $x_0, y_0, z_0$  jusqu'à un point final  $x_1, y_1, z_1$ , le travail qu'aura effectué la force dans ce déplacement sera exprimé par :

$$F(x_1, y_1, z_1) - F(x_0, y_0, z_0).$$

Le travail est donc complètement déterminé par le point initial et le point final du mouvement, et il en résulte que, quel que soit le chemin que le point mobile parcourt d'un point à l'autre, le travail effectué par la force reste toujours le même.

Si les trois conditions (17) ne sont pas remplies, l'intégration ne peut pas s'effectuer avec la même généralité. Mais dès que

le chemin sur lequel le mouvement a lieu est connu, l'intégration sera possible.

Si, dans ce cas, deux points sont donnés comme point initial et point final du mouvement, et que l'on imagine différentes courbes, tracées entre ces deux points, sur lesquelles le point doit se mouvoir, pour chacun de ces chemins on obtiendra une valeur déterminée du travail, mais les valeurs correspondantes aux différents chemins ne seront pas nécessairement égales, comme dans le cas précédent, et seront même en général différentes entre elles.

## MÉMOIRE I.

### SUR LA FORCE MOTRICE DE LA CHALEUR ET LES LOIS QUI S'EN DÉDUISENT POUR LA THÉORIE MÊME DE LA CHALEUR.

Communiqué à l'Académie de Berlin en février 1850, imprimé dans les *Annales de Poggendorff*, livraisons de mars et d'avril 1850, t. LXXIX, p. 368 et 500, et dans le *Philosophical Magazine*, 4<sup>e</sup> série, vol. II, p. 1 et 102.

Depuis que l'on a utilisé la chaleur comme force motrice au moyen des machines à vapeur, et que l'on a été ainsi amené pratiquement à regarder une certaine quantité de travail comme l'équivalent de la chaleur nécessaire pour la produire, il était naturel de rechercher théoriquement une relation déterminée entre une quantité de chaleur et le travail qu'il est possible de lui faire produire, et d'utiliser cette relation pour en déduire des conclusions sur l'essence et les lois de la chaleur elle-même. On a déjà fait dans ce sens quelques tentatives fructueuses ; mais je pense que ce sujet n'est pas encore épuisé, et qu'il est digne au contraire de fixer l'attention des physiciens ; d'un côté, en effet, on peut encore faire des objections importantes contre les conclusions qui ont été tirées jusqu'aujourd'hui ; et en outre, d'autres conclusions qui se présentent et qui peuvent contribuer beaucoup à fonder et à compléter la théorie de la chaleur, ou n'ont pas encore été mentionnées, ou bien n'ont pas été exprimées avec une précision suffisante.

La recherche la plus importante sur ce sujet est due à

S. Carnot (1), et les idées de cet auteur ont été plus tard exposées *analytiquement* d'une manière très-habile par Clapeyron (2). Carnot prouve que chaque fois qu'un travail est produit par la chaleur, et qu'il ne se présente pas en même temps une modification permanente dans l'état du corps qui a agi, il y a une certaine quantité de chaleur qui passe d'un corps chaud à un corps froid ; ainsi, par exemple, dans la machine à vapeur il y a de la chaleur qui est transportée du foyer au condenseur par l'intermédiaire de la vapeur qui se développe dans la chaudière et se condense dans celui-ci. Il regarde ce *transport* comme la variation de chaleur correspondante au travail produit. Il dit en propres termes qu'il n'y a pas de chaleur *perdue*, mais que la *quantité de chaleur* reste invariable, et il ajoute :

« Ce fait n'a jamais été mis en doute ; on l'a d'abord accépté sans discussion, et on l'a vérifié ensuite dans beaucoup de cas par des expériences calorimétriques. Le nier serait renverser toute la théorie de la chaleur dont il est le principe fondamental. »

Je ne sache cependant pas qu'il soit prouvé expérimentalement que dans la production du travail il n'y ait jamais de perte de chaleur ; peut-être même peut-on affirmer le contraire avec plus de raison ; car, si cette perte n'a pas encore été établie directement, d'autres faits non-seulement permettent de l'admettre, mais la rendent même fort probable. Si l'on admet que la chaleur, comme la matière, ne peut pas diminuer en quantité, on doit aussi admettre qu'elle ne peut pas augmenter. Mais il est presque impossible d'expliquer,

(1) *Réflexions sur la puissance motrice du feu, et sur les machines propres à développer cette puissance*, par S. Carnot. Paris, 1824. Je n'ai pas pu me procurer cet ouvrage, et je ne le connais que par les travaux de Clapeyron et Thomson, et c'est à ceux-ci que j'ai emprunté les passages que je cite plus bas.

[Depuis j'ai vu cet ouvrage, et j'y ai trouvé la confirmation des idées que je m'étais faites sur son contenu d'après les travaux mentionnés ci-dessus, 1864.]

(2) *Journal de l'École polytechnique*, t. XIV, 1834, et *Annales de Poggendorff*, t. LIX.

par exemple, l'échauffement produit par le frottement sans un accroissement de la quantité de chaleur ; de plus, les expériences que Joule a faites avec beaucoup de soin, et dans lesquelles il a provoqué un échauffement par l'emploi d'un travail mécanique, ont mis hors de doute la possibilité d'augmenter la quantité de chaleur, et presque établi la certitude de cette proposition que la quantité de chaleur produite est proportionnelle au travail employé. A ces faits, sont venus s'en ajouter dans les derniers temps beaucoup d'autres qui militent en faveur de l'opinion que la chaleur n'est pas de la matière, mais consiste dans un mouvement des molécules des corps. Si cela est exact, on doit pouvoir appliquer à la chaleur cette proposition générale de la mécanique que le mouvement peut se transformer en travail, et que la perte de force vive est proportionnelle au travail produit.

Ces circonstances, que Carnot connaissait fort bien, et dont il a expressément reconnu l'importance, exigent impérieusement que, dans la comparaison de la chaleur avec le travail, on donne la préférence à l'hypothèse contraire, à savoir que, pour produire du travail, il ne faut pas seulement une modification dans la distribution de la chaleur, mais qu'une *consommation* réelle de chaleur est nécessaire, et que réciproquement de la chaleur peut être de nouveau *engendrée* par une consommation de travail.

Dans un mémoire de Holtzmann qui a paru récemment (1), il semble d'abord que l'auteur veuille examiner le sujet de ce dernier point de vue. Il dit (p. 7) : « L'effet de la chaleur absorbée par un gaz est donc ou une élévation de température combinée avec un accroissement d'élasticité, ou un travail mécanique, ou une combinaison des deux, et un travail mécanique est l'équivalent de l'élévation de température. La chaleur ne peut se mesurer que par ses effets ; des deux effets qui viennent d'être cités, c'est le travail mécanique qui y est surtout propre, et c'est lui que l'on devra choisir

(1) *Ueber die Wärme und Elasticität der Gase und Dämpfe*; von C. Holtzmann. Mannheim, 1845, et *Annales de Poggendorff*, t. LXXIIa.

« par la suite. J'appelle unité de chaleur, la chaleur qui absorbée par un gaz peut produire le travail mécanique  $\alpha$ , c'est-à-dire, pour employer des mesures déterminées, qui peut élever  $\alpha$  kilogrammes à 1 mètre. » Plus bas (p. 12), il détermine aussi la valeur numérique de la constante  $\alpha$  de la même manière que Mayer l'a fait auparavant (1), et il obtient un nombre qui correspond entièrement à l'équivalent mécanique de la chaleur déterminé par Joule de différentes manières. Mais dans l'exposition de la théorie, et entre autres dans le développement des équations sur lesquelles il fonde ses conclusions, il procède de la même manière que Clapeyron, de sorte qu'il admet de nouveau implicitement que la quantité de chaleur est constante.

La différence des deux manières de voir a été saisie bien plus clairement par W. Thomson, qui a complété le traité de Carnot par l'application des observations récentes de Regnault sur la force élastique et la chaleur latente de la vapeur d'eau (2). Celui-ci indique clairement les obstacles qui s'opposent à ce que l'on adopte sans restriction la théorie de Carnot ; il mentionne particulièrement les recherches de Joule, et élève contre cette théorie une objection de principe que voici : Si pour chaque production de travail, pour autant que le corps qui agit se trouve dans le même état après cette production qu'avant, il passe de la chaleur d'un corps chaud dans un corps froid, il n'y a cependant pas toujours de travail engendré par un tel passage de la chaleur ; mais la chaleur peut être transmise par simple conductibilité ; dans ces cas donc, si le simple passage de la chaleur était le véritable équivalent du travail, il y aurait une perte de travail dans la nature, ce qui n'est guère croyable. Malgré cela il arrive à la conclusion que le principe adopté par Carnot doit encore être considéré comme le fondement le plus probable d'une recherche sur la force motrice de la chaleur, puisqu'il dit :

(1) *Annales de Chimie et de Pharmacie* de Woehler et Liebig, t. XLII, p. 239.

(2) *Trans. of the Royal Soc. of Edinb.*, v. XVI.

« Si nous abandonnons ce principe, nous nous heurtons à d'autres difficultés innombrables que l'on ne peut surmonter sans de nouvelles recherches expérimentales et sans édifier complètement la théorie de la chaleur sur une nouvelle base. »

Pour moi, je crois que l'on ne doit pas reculer devant ces difficultés, et que l'on doit chercher plutôt à se familiariser avec toutes les conséquences de cette idée que la chaleur est un mouvement ; car ce n'est qu'ainsi que l'on peut acquérir les moyens de la confirmer ou de la réfuter. Je ne regarde pas non plus les difficultés comme étant aussi importantes que le croit Thomson ; s'il y a, en effet, quelque modification à apporter à la manière de se représenter les phénomènes, je ne trouve cependant nulle part la moindre contradiction avec des faits démontrés. Il n'est pas même nécessaire de rejeter entièrement la théorie de Carnot, chose à laquelle on se déciderait certes difficilement, puisqu'elle a été en partie confirmée d'une manière frappante par l'expérience. Mais en y réfléchissant de plus près, on trouve que ce n'est pas le principe fondamental même de Carnot, mais l'assertion qu'il ajoute qu'il n'y a pas de chaleur perdue, qui est en contradiction avec la nouvelle manière de voir ; car dans la production du travail il peut bien se faire en même temps qu'une certaine quantité de chaleur soit consommée et qu'une autre soit transportée d'un corps chaud à un corps froid, et les deux quantités de chaleur peuvent se trouver dans un rapport déterminé avec le travail produit : ceci deviendra du reste plus évident par la suite, et l'on verra que les conséquences déduites de ces deux hypothèses non-seulement peuvent subsister en même temps, mais se confirment même les unes les autres.

#### I. — Conséquences du principe de l'équivalence de la chaleur et du travail.

Nous n'approfondirons pas ici la nature du mouvement interne des corps, que l'on peut se représenter d'une certaine manière, mais nous admettrons, en général, qu'il existe un

mouvement des particules et que la chaleur est la mesure de sa force vive ; ou plutôt encore, pour plus de généralité, nous n'admettrons comme principe qu'une proposition fondée sur cette hypothèse, à savoir :

*Que dans tous les cas où la chaleur produit du travail, une quantité de chaleur proportionnelle au travail produit se trouve consommée, et que réciproquement la même quantité de chaleur peut être produite par la consommation de cette même quantité de travail.*

Avant d'aborder le développement mathématique de ce principe, nous en tirerons quelques conséquences immédiates qui ont de l'importance, quant à la manière dont on doit considérer la chaleur, et que l'on pourra comprendre sans qu'il soit nécessaire de recourir aux fondements plus précis que le calcul leur donnera plus tard.

On parle souvent de la *chaleur totale* des corps, surtout de celle des gaz et des vapeurs, en comprenant sous cette dénomination la somme de la chaleur libre et de la chaleur latente ; et l'on admet que cette somme ne dépend que de l'état actuel du corps considéré, de telle sorte que si toutes les autres propriétés physiques, sa température, sa densité, etc., sont connues, la chaleur totale qu'il contient est aussi complètement déterminée (1). Or, d'après le principe précédent, cette hypothèse n'est plus admissible ; car soit donné un corps dans un certain état, par exemple, un volume de gaz  $v_0$  à la température  $t_0$  ; supposons qu'il subisse différentes modifications relativement à sa température et à son volume, et qu'on le ramène enfin à son état initial ; sa chaleur totale, d'après cette hypothèse, devrait être la même qu'au commencement ; de là résulte que si pendant une partie des modifications qu'il

(1) [On comprendra peut-être mieux ce qui précède sous la forme suivante. On entendait auparavant par *chaleur totale* la quantité de chaleur que l'on doit communiquer en tout à un corps pour le faire passer d'un état initial donné à un autre état, et l'on croyait que cette quantité de chaleur, à supposer l'état initial connu, était complètement déterminée par l'état dans lequel le corps se trouve actuellement indépendamment de la manière dont il est arrivé à cet état, 1864.]

a subies il a reçu du dehors une certaine quantité de chaleur, il doit l'avoir restituée au dehors pendant une autre partie de ces modifications. Mais dans son changement de volume le gaz produit ou consomme un certain travail, puisque dans sa dilatation il refoule une pression extérieure, et que réciproquement la condensation ne peut être opérée que par l'action de cette pression extérieure. Si donc dans les modifications supposées il s'est présenté aussi des changements de volume, il y a eu production et consommation de travail. Or il n'est pas nécessaire que, lorsque le gaz est revenu à son état initial, le travail produit soit précisément égal au travail consommé, et qu'ils se compensent mutuellement ; mais il peut y avoir excès de l'un sur l'autre, selon que la compression a été faite à une température plus basse ou plus élevée que celle à laquelle a eu lieu la dilatation, comme nous le ferons voir plus tard d'une manière plus précise. A cet excès du travail produit ou consommé doit répondre, d'après notre principe, un excès proportionnel de chaleur consommée ou produite, et le gaz ne peut donc pas avoir restitué au dehors la même quantité de chaleur qu'il en a reçue.

On peut encore établir d'une autre manière la même contradiction du principe avec l'hypothèse de la *chaleur totale*. Pour ramener le gaz du volume  $v_0$  et de la température  $t_0$  au volume plus grand  $v_1$  et à la température plus haute  $t_1$ , la quantité de chaleur qu'on doit lui communiquer sera, d'après l'hypothèse, indépendante de la manière dont la modification a lieu ; d'après notre principe, au contraire, cette quantité sera différente suivant que l'on chauffe le gaz sous le volume constant  $v_0$  et qu'on le laisse ensuite se dilater à la température constante  $t_1$ , ou qu'on le laisse se dilater à la température  $t_0$  et qu'on l'échauffe ensuite, ou bien enfin que la dilatation et l'élevation de température alternent d'une autre manière et s'accomplissent simultanément ; car dans tous les cas le travail produit par le gaz est différent. Il en est de même si l'on veut transformer une quantité d'eau à la température  $t_0$  en vapeur à la température  $t_1$ , et sous le volume  $v_1$  : la quantité de chaleur nécessaire sera différente suivant que l'on portera

l'eau à la température  $t_1$  à l'état liquide pour la laisser évaporer ensuite, ou qu'on la vaporise d'abord à la température  $t_0$  et que l'on porte ensuite la vapeur à la température  $t_1$  et sous le volume  $v_1$ , ou enfin que l'on effectue l'évaporation à une température intermédiaire.

Par ce qui précède, et par la considération immédiate du principe, on voit quelle idée on doit se faire de la chaleur *latente*. En reprenant le dernier exemple, nous distinguerons dans la quantité de chaleur que l'on doit communiquer à l'eau pour produire ses changements d'état la chaleur *libre* et la chaleur *latente*; c'est cette première seule, que nous devons considérer comme existant réellement dans la vapeur formée. La dernière n'est pas seulement, comme le nom l'indique, *cachée* à notre perception, elle *n'existe pas le moins du monde*; elle a été *consommée* en travail dans les changements d'état.

Mais nous devons introduire de nouveau une distinction dans la chaleur consommée. Le travail produit est, en effet, d'une nature double. D'abord il faut un certain travail pour vaincre l'attraction mutuelle des molécules d'eau et les porter à la distance à laquelle elles se trouvent les unes des autres dans la vapeur. Ensuite la vapeur doit en se développant repousser une pression extérieure pour se créer de l'espace. Nous appellerons le premier travail *intérieur*, le second *extérieur*, et nous ferons la même distinction pour la chaleur latente.

Quant au travail *intérieur*, il restera le même, que l'évaporation ait eu lieu à la température  $t_0$  ou  $t_1$  ou à une température intermédiaire, puisque nous devons regarder la force attractive des molécules, qu'il a à vaincre, comme invariable (1).

Le travail *extérieur*, au contraire, se détermine d'après la pression dépendante de la température. La même chose se

(1) On ne peut pas objecter ici que l'eau a une cohésion moindre à la température  $t_1$  qu'à  $t_0$ , et que par suite il faut moins de travail pour la vaincre. Dans la diminution de la cohésion il y a déjà en effet un certain travail qui est produit tandis que l'eau s'échauffe à l'état liquide, et l'on doit ajouter ce travail à celui qui est produit par l'évaporation. De là résulte en même temps que l'on ne peut regarder comme libre

reproduit dans tous les cas de la même manière que dans cet exemple particulier; et quand nous avons dit que la quantité de chaleur qui doit être communiquée à un corps pour le faire passer d'un état à un autre, ne dépend pas seulement de l'état initial et final, mais encore de toute la voie que suit la modification, cela ne se rapporte qu'à la partie de la chaleur *latente* qui répond au travail extérieur. L'autre partie de la chaleur *latente*, de même que toute la chaleur *libre*, est indépendante de la voie suivie par les modifications.

Lorsque la vapeur à la température  $t_1$  et sous le volume  $v_1$  se transformera en eau à  $t_0$ , il y aura réciproquement du travail *consommé*, puisque les molécules cèdent de nouveau à leur attraction mutuelle et se rapprochent, et que la pression extérieure suit ce déplacement. D'après cela il doit y avoir de la chaleur produite, et ce que l'on appelle la chaleur *devenue libre* ne quitte donc pas simplement un état où elle était *cachée* à notre perception, mais est en réalité *engendrée à nouveau*. Cette chaleur produite pendant le retour à l'état initial ne doit pas nécessairement être égale à la chaleur consommée pendant le premier changement, mais la partie qui répond au travail extérieur peut encore ici être plus grande ou plus petite d'après les circonstances.

Nous allons aborder maintenant le développement mathématique de ce sujet, mais nous nous bornerons à la considération des gaz permanents et des vapeurs à leur maximum de densité; parce que ces cas sont, à cause des données que nous possédons à leur sujet, ceux que l'on peut le plus aisément soumettre au calcul, et sont au reste ceux qui présentent le plus d'intérêt. On verra toutefois aisément comment le principe peut s'appliquer à d'autres cas.

qu'une partie de la quantité de chaleur que l'eau a reçue du dehors pour s'échauffer, tandis que l'autre partie a été consommée pour vaincre la cohésion. Il y a accord entre cette manière de voir et cette circonstance que l'eau a une chaleur spécifique, beaucoup plus considérable que la glace, et probablement aussi que la vapeur. [Les vues qui ne sont qu'effleurées dans cette note seront l'objet d'une discussion approfondie dans l'un des mémoires suivants. 1864.]

Soit donnée une certaine quantité, égale à l'unité de poids par exemple, d'un gaz permanent ; pour la détermination de son état actuel il faut connaître trois grandeurs : la pression à laquelle il est soumis, son volume et sa température. Ces grandeurs se trouvent dans une dépendance mutuelle qui s'exprime par la combinaison des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, et peut se représenter par l'égalité suivante :

$$(I.) \quad pv = R(a + t),$$

où  $p$ ,  $v$  et  $t$  indiquent la pression, le volume et la température du gaz dans l'état actuel,  $a$  une constante qui est la même pour tous les gaz, et  $R$  enfin une autre constante dont l'ex-

pression complète est  $\frac{p_0 v_0}{a + t_0}$  si  $p_0$ ,  $v_0$  et  $t_0$  désignent les trois grandeurs précédentes pour un autre état quelconque du gaz. Cette dernière constante diffère donc pour les différents gaz en ce qu'elle est inversement proportionnelle à leur poids spécifique.

A la vérité Regnault a démontré dans ces derniers temps par des expériences précises, que cette loi n'est pas rigoureusement exacte ; mais les écarts sont faibles pour les gaz permanents, et ne deviennent plus importants que pour ceux que l'on peut condenser. Il semble résulter de là que la loi est d'autant plus rigoureuse que le gaz est plus éloigné de son point de condensation relativement à sa température et à sa pression. On peut donc, puisque l'exactitude de la loi est déjà tellement grande pour les gaz permanents dans leur état ordinaire, que l'on peut la regarder comme complète pour la plupart des recherches, imaginer pour chaque gaz un état-limite pour lequel la rigueur de la loi existerait réellement, et c'est cet état idéal que nous supposons par la suite, en traitant des gaz permanents considérés comme tels (1).

La valeur de  $\frac{1}{a}$  est, d'après des expériences concordantes

(1) [J'ai dans les mémoires suivants simplement nommé gaz parfaits ceux pour lesquels je suppose l'existence de cet état idéal. 1864.]

de Regnault et de Magnus, égale à 0,003665 pour l'air atmosphérique, la température étant évaluée en degrés centigrades. Mais comme les gaz, ainsi que nous l'avons dit, ne satisfont pas exactement aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on n'obtient pas toujours la même valeur pour  $\frac{1}{a}$  en faisant les expériences dans des circonstances différentes. Le nombre précédent convient au cas où, l'air atmosphérique étant pris à 0° et sous la pression d'une atmosphère, puis échauffé à volume constant jusqu'à 100°, l'on observe l'accroissement de sa force élastique. Si au contraire, la pression reste constante et qu'on observe l'accroissement de volume, on obtient le nombre un peu plus considérable 0,003670. Ces nombres croissent si l'on fait les expériences sous une pression plus élevée que la pression atmosphérique, tandis qu'ils décroissent un peu si on les fait sous une pression moindre. On ne peut donc pas dire avec précision quelle est la valeur qu'on doit adopter pour les gaz à l'état idéal, dans lequel ces différences doivent naturellement disparaître ; toutefois le nombre 0,003665 n'est certes pas fort éloigné de la vérité, puisque pour l'hydrogène, qui vraisemblablement est de tous les gaz le plus proche de l'état idéal, c'est à peu près le même nombre qui convient, et que ses variations se produisent pour ce gaz en sens inverse de celles qui ont lieu pour les autres. En conservant donc cette valeur de  $\frac{1}{a}$  nous obtenons

$$a = 273.$$

En suite de l'équation (I.), on peut regarder l'une des grandeurs  $p$ ,  $v$ ,  $t$ , comme fonction des deux autres, ainsi  $p$  comme fonction de  $v$  et de  $t$ , et les dernières sont les variables indépendantes qui déterminent l'état du gaz (1). Cherchons main-

(1) [Clapeyron a généralement dans ses calculs choisi  $v$  et  $p$  comme variables indépendantes et ce choix est celui qui convient le mieux à la représentation graphique, dans laquelle  $v$  et  $p$  sont les coordonnées. J'ai préféré au contraire regarder  $v$  et  $t$  comme variables indépen-



tenant à déterminer comment les grandeurs qui se rapportent à la quantité de chaleur dépendent de celles-là.

Lorsqu'un corps change de volume, il y a en général dans ce phénomène production ou consommation de travail mécanique. Mais dans la plupart des cas il n'est pas possible de déterminer, parce qu'outre un travail extérieur, il y a aussi, en général, un travail intérieur que l'on ne connaît pas. Pour éviter cette difficulté, Carnot a employé le procédé ingénieux dont nous avons déjà fait mention : il fait passer le corps par différentes modifications qui sont coordonnées, de telle sorte qu'il revient enfin précisément à son état primitif. Alors, s'il y a eu un travail intérieur dans quelques-unes de ces modifications, il doit se trouver compensé dans les autres, et l'on est certain que le travail extérieur qui peut rester après ces modifications est réellement tout le travail produit. Clapeyron a représenté graphiquement ce procédé d'une manière très-visible, et nous suivrons cette méthode pour les gaz permanents, avec une légère modification toutefois, qui est exigée par notre principe.

Représentons dans la figure ci-contre par l'abscisse  $oe$  le volume, et par l'ordonnée  $ea$  la pression de l'unité de poids d'un gaz dans un état où sa température est  $t$ . Admettons que ce gaz se trouve dans une enveloppe extensible, mais avec laquelle il ne puisse pas échanger de chaleur. Si on le laisse se dilater dans cette enveloppe sans lui communiquer aucune chaleur nouvelle, sa température s'abaissera. Pour éviter cet abaissement, mettons-le pendant sa dilatation en contact avec un corps A qui soit maintenu à la température constante  $t$ ,

dantes, et  $p$  comme une fonction de celles-ci, parce que c'est surtout la température  $t$  qui est d'une importance capitale dans la théorie de la chaleur, et qu'elle est en même temps susceptible d'une mesure directe, de sorte qu'elle est ordinairement considérée comme une grandeur donnée d'avance et dont dépendent les autres grandeurs qui interviennent dans cette théorie. Pour l'uniformité, j'ai partout conservé les mêmes variables indépendantes; mais il va de soi que quelques-unes des équations obtenues prendront une forme un peu plus simple si l'on introduit  $v$  et  $p$  ou  $t$  et  $p$  comme variables indépendantes. 1864.]

et communique au gaz une quantité de chaleur telle, que la température de celui-ci reste également  $t$ . Pendant cette dilatation à température constante, la pression diminuera suivant la loi de Mariotte, et pourra se représenter par l'ordon-

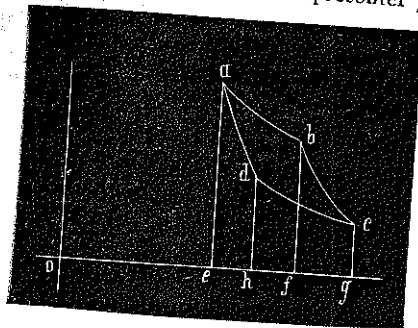


Fig. 1.

née d'une courbe  $ab$  qui est une portion d'hyperbole équilatère. Lorsque le volume du gaz se sera dilaté de  $oe$  en  $of$ , éloignons le corps A et laissons la dilatation se poursuivre sans introduction de chaleur. La température s'abaissera, la pression diminuera plus vite que précédemment, et la loi qui la représente sera figurée par la courbe  $bc$ . Quand le volume du gaz se sera accru de  $of$  en  $og$ , et que sa température se sera abaissée de  $t$  à  $\tau$ , comprimons-le pour le ramener à son volume primitif  $oe$ . S'il était abandonné à lui-même, sa température augmenterait aussitôt; mais au lieu de cela, mettons-le en contact avec un corps B de température constante  $\tau$  dans lequel passe immédiatement la chaleur produite, de sorte que le gaz conserve cette température  $\tau$ ; et dans cet état, comprimons-le d'une quantité  $gh$ , telle que la partie restante  $he$  suffise précisément à élever la température du gaz de  $\tau$  à  $t$ , s'il ne peut céder pendant cette dernière compression aucune quantité de chaleur. Pendant la première compression, la pression augmente d'après la loi de Mariotte, et peut se représenter par la partie  $cd$  d'une autre hyperbole équilatère. Pendant la dernière compression, au contraire, l'ac-

croissement de pression sera plus rapide et sera figuré par la courbe  $da$ ; cette courbe se terminera précisément en  $a$ ; car à la fin de l'opération le volume et la température ont repris leur valeur primitive, et il doit en être de même de la pression qui est une fonction de ces deux quantités. Le gaz se retrouve donc dans le même état qu'au commencement de l'opération.

Pour évaluer le travail produit pendant ces transformations, nous pouvons, d'après les raisons exposées plus haut, borner notre attention au travail *extérieur*. Pendant la dilatation le gaz *produit* un travail déterminé par l'intégrale du produit de la différentielle du volume par la pression correspondante, et qui sera, par conséquent, représenté géométriquement par les quadrilatères  $eabf$  et  $fbcg$ . Pour la compression, au contraire, on *consomme* un travail représenté de même par les quadrilatères  $gedh$  et  $hdae$ . L'excès du premier travail sur le second doit être regardé comme le travail total produit pendant les transformations, et sera représenté par le quadrilatère  $abcd$ .

Si l'on exécute en sens inverse les modifications précédentes, on obtiendra la même grandeur  $abcd$  pour l'excès du travail *consommé* sur le travail *produit*.

Afin de pouvoir appliquer l'analyse aux considérations qui précédent, admettons que les modifications subies par le gaz aient été *infinitement petites*. Nous pourrions regarder les courbes obtenues comme des lignes droites (voir la figure ci-contre),

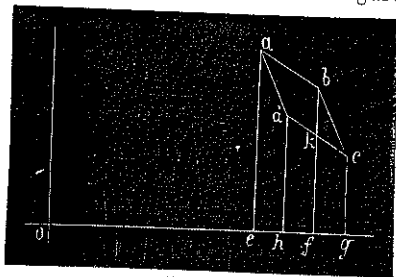


Fig. 2.

et le quadrilatère  $abcd$  comme un parallélogramme, puisque

l'erreur commise ne sera qu'un infiniment petit du *troisième* ordre, l'aire du quadrilatère étant elle-même du *second*. On voit aisément que cette aire sera exprimée par le produit  $ef \cdot bk$ , en appelant  $k$  le point où l'ordonnée  $bf$  coupe le côté inférieur du quadrilatère. La grandeur  $bk$  est l'accroissement de pression qui s'opère tandis que la température du gaz augmente sous le volume constant  $of$  de  $\tau$  à  $t$ , et par suite de la différentielle  $t - \tau = dt$ . En vertu de l'équation (I.) cette quantité s'exprime en fonction de  $v$  et de  $t$  par :

$$dp = \frac{Rdt}{v}.$$

Si nous représentons en outre l'accroissement de volume  $ef$  par  $dv$ , nous obtiendrons l'aire du quadrilatère ou bien

$$(1) \quad \text{le travail produit} = \frac{Rdvdt}{v}.$$

Il nous reste à déterminer la quantité de chaleur consommée dans les transformations. Soit  $Q$  la quantité de chaleur qui doit être communiquée au gaz pour l'amener par une voie déterminée d'un état initial quelconque à l'état dans lequel son volume est  $v$  et sa température  $t$ ; et représentons les changements de volume précédents, de chacun desquels nous avons à nous occuper ici en particulier,  $ef$  par  $dv$ ,  $hg$  par  $d'v$ ,  $eh$  par  $\delta v$  et  $fg$  par  $\delta'v$ . — Pendant que le volume  $oe = v$  devient à la température constante  $t$ :  $of = v + dv$ , le gaz doit recevoir la quantité de chaleur,

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) dv^1)$$

et, par conséquent, tandis qu'il se dilate à la température

(1) Dans ce premier mémoire j'ai pour plus de clarté dénoté les coefficients différentiels partiels d'après Euler; sa notation consiste à renfermer entre parenthèses les fractions qui représentent ces coefficients. Cette précaution n'aurait peut-être pas été nécessaire, puisque, comme on l'a vu dans l'introduction, il n'y a pas de malentendu possible dans la plupart des cas en n'employant pas les parenthèses; toutefois j'ai conservé dans la réimpression la même notation. D'après cela, l'équa-

$t - dt$  depuis  $oh = v + \delta v$  jusqu'à  $og = v + \delta v + d'v$ , la quantité de chaleur :

$$\left[ \left( \frac{dQ}{dv} \right) + \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dv} \right) \delta v - \frac{d}{dt} \left( \frac{dQ}{dv} \right) dt \right] d'v.$$

Cette dernière quantité, doit dans le cas qui nous occupe, être prise avec le signe négatif, puisqu'il y a eu compression au lieu de dilatation. Pendant la dilatation de  $of$  à  $og$  et la compression de  $oh$  à  $oe$ , le gaz n'a gagné ni perdu de chaleur, et par suite on trouvera l'excès de la quantité de chaleur que le gaz a reçue sur celle qu'il a cédée, ou bien la quantité de chaleur consommée

$$(2) = \left( \frac{dQ}{dv} \right) d'v - \left[ \left( \frac{dQ}{dv} \right) + \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dv} \right) \delta v - \frac{d}{dt} \left( \frac{dQ}{dv} \right) dt \right] d'v,$$

expression d'où il faut éliminer  $\delta v$  et  $d'v$ . Pour cela on a d'a-

tion différentielle complète de  $Q$  sera conformément à l'équation (3a) de l'introduction :

$$dQ = \left( \frac{dQ}{dt} \right) dt + \left( \frac{dQ}{dv} \right) dv.$$

Les deux coefficients différentiels partiels  $\left( \frac{dQ}{dt} \right)$  et  $\left( \frac{dQ}{dv} \right)$  sont pour une quantité donnée de gaz, de même que pour tout autre corps dont l'état est déterminé par sa température et son volume, des fonctions complètement déterminées de  $t$  et de  $v$ , car les quantités de chaleur que le corps doit recevoir à un état donné pour s'échauffer sous volume constant ou pour se dilater à une température constante sous l'action d'une contre-pression égale à sa force expansive, sont des grandeurs complètement déterminées. Maintenant  $Q$  est-il lui-même une grandeur qui puisse se représenter par une fonction de  $t$  et de  $v$  dans laquelle ces deux variables soient indépendantes, ou bien faut-il connaître une autre relation entre ces variables pour déterminer  $Q$ , cela dépendra de cette autre question, à savoir si l'équation de condition (4) donnée dans l'introduction et qui est dans ce cas-ci :

$$\frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left( \frac{dQ}{dv} \right)$$

est satisfaite ou ne l'est pas; et les développements qui suivent servent à résoudre cette question. 1864.]

bord l'équation suivante qui résulte immédiatement de l'inspection de la figure :

$$dv + \delta'v = \delta v + d'v.$$

En outre, puisqu'il a été supposé que le gaz ne reçoit ni ne perd de chaleur, soit pendant sa compression de  $oh$  en  $oe$ , soit dans la dilatation qui s'effectue sous les mêmes conditions de  $oe$  en  $oh$ , ou dans celle qui se produit de  $of$  en  $og$ , qui occasionnent toutes deux un abaissement de température  $dt$ , nous aurons les relations :

$$\left( \frac{dQ}{dv} \right) \delta v - \left( \frac{dQ}{dt} \right) dt = 0$$

$$\left[ \left( \frac{dQ}{dv} \right) + \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dv} \right) dv \right] \delta'v - \left[ \left( \frac{dQ}{dt} \right) + \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dt} \right) dv \right] dt = 0.$$

En éliminant entre les trois équations précédentes et l'équation (2), les quantités  $d'v$ ,  $\delta v$  et  $\delta'v$ , et négligeant les termes d'un ordre supérieur au second, on obtiendra :

$$(3) \text{ La chaleur consom.} = \left[ \frac{d}{dt} \left( \frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dt} \right) \right] dv dt^2.$$

Si nous revenons au principe que la production d'un travail déterminé exige la consommation d'une quantité de chaleur proportionnelle, nous pourrions écrire :

$$\frac{\text{Chaleur consommée}}{\text{Travail produit}} = A,$$

où  $A$  est une constante qui représente l'équivalent de la chaleur pour l'unité de travail (2). En substituant dans cette expression les valeurs (1) et (3), elle devient :

(1) [Sur la déduction de l'équation (3) voir encore l'Addition A à la fin de ce premier mémoire.]

(2) [On peut simplement appeler cette grandeur, qui revient souvent par la suite, l'équivalent calorifique du travail, comme on l'a fait dans les derniers temps. 1864.]

$$\frac{\left[ \frac{d}{dt} \left( \frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dt} \right) \right] dv dt}{R dv dt} = A$$

ou :

$$(II.) \quad \frac{d}{dt} \left( \frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dt} \right) = \frac{A \cdot R}{v}.$$

Nous pouvons regarder cette équation comme l'expression analytique du principe précédent pour les gaz permanents (1). Elle montre que Q ne peut être une fonction de v et de t aussi longtemps que ces variables sont indépendantes entre elles. Car, dans ce cas, le second membre devrait être nul en vertu de cette proposition du calcul différentiel que, si l'on différencie une fonction de deux variables indépendantes par rapport à chacune d'elles successivement, l'ordre des différentiations est indifférent.

On peut mettre cette équation sous la forme d'une équation différentielle complète du premier ordre (2), comme il suit :

$$(II_a.) \quad dQ = dU + A \cdot R \frac{a+t}{v} dv,$$

(1) [On peut généraliser l'équation (II.), comme on le voit facilement, en ce sens qu'elle est applicable non-seulement à un gaz, mais encore à tout autre corps dont l'état est déterminé par sa température et son volume, et sur lequel n'agit d'autre force extérieure qu'une pression égale en tous ses points et normale à sa surface, et différant assez peu de la force élastique du corps pour qu'on puisse les considérer comme égales. Pour obtenir cette généralisation, il suffit de remettre pour  $\frac{R}{v}$  qui représente dans les gaz la valeur du coefficient différentiel  $\left( \frac{dp}{dt} \right)$  ce coefficient lui-même, ce qui donne :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dt} \right) = A \left( \frac{dp}{dt} \right),$$

équation qui revient souvent dans les mémoires suivants. 1864.]

(2) [Les mots du premier ordre ont été oubliés dans l'impression originale. 1864.]

où U est une fonction arbitraire de v et de t (1). Cette équation différentielle n'est naturellement pas intégrable, et

(1) [Sur la manière dont on peut arriver par l'intégration de l'équation (II.) à l'équation (II a.) voir l'addition B.

Il est du reste facile de se convaincre que l'équation du premier ordre (II a.) correspond réellement à l'équation du second ordre (II.), puisque la différentiation de la première conduit à celle-ci. En effet, si l'on remplace dU par l'expression complète :

$$\left( \frac{dU}{dt} \right) dt + \left( \frac{dU}{dv} \right) dv,$$

et de même dQ par

$$\left( \frac{dQ}{dt} \right) dt + \left( \frac{dQ}{dv} \right) dv,$$

l'équation (II a.) devient :

$$\left( \frac{dQ}{dt} \right) dt + \left( \frac{dQ}{dv} \right) dv = \left( \frac{dU}{dt} \right) dt + \left[ \left( \frac{dU}{dv} \right) + A \cdot R \frac{a+t}{v} \right] dv,$$

et de là résulte que l'on peut poser :

$$\left( \frac{dQ}{dt} \right) = \left( \frac{dU}{dt} \right)$$

$$\left( \frac{dQ}{dv} \right) = \left( \frac{dU}{dv} \right) + A \cdot R \frac{a+t}{v}.$$

Ces deux expressions doivent être différenciées, la première en v, la seconde en t; or il faut remarquer que pour la quantité U, dont il a été dit expressément qu'elle représente une fonction de t et de v, l'équation :

$$\frac{d}{dv} \left( \frac{dU}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left( \frac{dU}{dv} \right)$$

est satisfaite; nous pourrions donc écrire  $\frac{d^2U}{dt dv}$  au lieu de ces deux expressions, et les équations précédentes deviendraient ainsi :

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

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

et si l'on retranche la première de la seconde, on arrive à l'équation (II.). 1864.]

ne le deviendra que si l'on donne entre les variables une deuxième relation, ensuite de laquelle on puisse regarder  $t$  comme fonction de  $v$ . Mais cette circonstance ne tient qu'au dernier terme, et celui-ci répond précisément au travail extérieur produit par la modification, car la différentielle de ce travail est  $p dv$ , et devient en remplaçant  $p$  au moyen de (I.) :

$$\frac{R(a+t)}{v} dv.$$

L'équation (II<sub>a</sub>) prouve donc ce que nous avons déjà admis comme une conséquence immédiate du principe fondamental, à savoir : que l'on peut partager toute la quantité de chaleur  $Q$  reçue par le gaz, pendant qu'il a subi une modification dans sa température et son volume, en deux parties : l'une  $U$ , qui renferme la chaleur libre ajoutée, ainsi que la chaleur consommée par le travail intérieur, s'il y a lieu, se comporte, comme on l'avait admis de la chaleur totale, de telle sorte qu'elle est une fonction de  $t$  et de  $v$ , et par suite complètement déterminée par l'état initial et l'état final du gaz ; l'autre, qui comprend la chaleur consommée par le travail extérieur, dépend non-seulement de ces limites, mais de toute la voie suivie par les modifications dans leur intervalle.

Avant de déduire de cette équation de nouvelles conséquences, nous allons développer l'expression analytique de notre principe pour les vapeurs à leur maximum de densité.

Dans ce cas, nous ne pourrons pas regarder les lois de Mariotte et de Gay-Lussac comme exactes, et nous devons nous borner à ce principe seul. Pour en déduire une équation, nous emploierons de nouveau, avec une légère modification, le procédé indiqué par Carnot, et représenté géométriquement par Clapeyron. Supposons un liquide renfermé dans un vase impénétrable à la chaleur, mais qui n'en remplisse qu'une partie et laisse l'autre libre pour la vapeur qui a la densité maximum correspondante à la température actuelle  $t$ . Représentons, dans la figure ci-contre, le volume total du liquide et de la vapeur par l'abscisse  $oe$ , et la pression de

celle-ci par l'ordonnée  $ea$ . Imaginons que le vase cède à la pression et se dilate, tandis que le liquide et la vapeur sont mis en contact avec un corps A de température constante  $t$ .

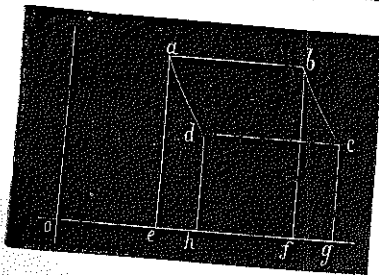


Fig. 3.

Dès que l'espace devient plus grand, il s'évapore plus de liquide, mais la chaleur qui devient latente est restituée par le corps A, de telle sorte que la température et avec elle la pression de la vapeur restent invariables. Si le volume total a crû de cette manière de  $oe$  en  $of$ , il y aura un travail extérieur produit, lequel sera mesuré par le rectangle  $eabf$ . — Actuellement, enlevons le corps A, et laissons le vase se dilater sans qu'il passe de la chaleur à l'intérieur ou à l'extérieur. Alors, d'un côté, la vapeur actuelle se dilatera, d'un autre côté il s'en formera de nouvelle, et, par suite, la température s'abaissera et la pression diminuera. Supposons que la température ait ainsi passé de  $t$  à  $\tau$ , et que le volume soit devenu  $og$ . Si l'on représente le décroissement de pression pendant cette dilatation par la courbe  $bc$ , le travail extérieur engendré sera  $fbcg$ .

Comprimons actuellement le vase pour ramener le liquide et la vapeur à leur volume primitif  $oe$ ; pendant cette compression, mettons d'abord le vase en contact avec un corps B de température  $\tau$ , dans lequel passe toute la chaleur qui devient libre par la condensation, de telle sorte que la température reste constamment  $\tau$ ; retirons ensuite ce corps, lorsque la compression aura été poussée assez loin (en  $oh$ ), pour que

celle qui s'effectuera le long de l'espace restant  $he$ , suffise précisément à élever la température de  $\tau$  en  $t$ .

Pendant la première diminution de volume, la pression est invariable et égale à  $gc$ , et le travail extérieur consommé est égal au rectangle  $gedh$ . Pendant la dernière, la pression croît; représentons-la par la courbe  $da$ , qui doit se terminer au point  $a$ , puisque, à la température primitive  $t$ , doit correspondre la pression primitive  $ea$ . Le travail extérieur, consommé en dernier lieu, sera égal à  $hdae$ .

À la fin de l'opération, le liquide et le gaz sont de nouveau dans le même état qu'au commencement, de sorte que l'excès du travail extérieur engendré sur le travail consommé, est égal au travail total engendré. Il sera représenté par le quadrilatère  $abcd$ , et nous aurons à comparer son aire à la chaleur consommée, pendant le même temps.

Pour effectuer cette détermination, regardons de nouveau les modifications précédentes comme *infinitement petites*, et représentons-les dans cette hypothèse par la figure ci-contre,

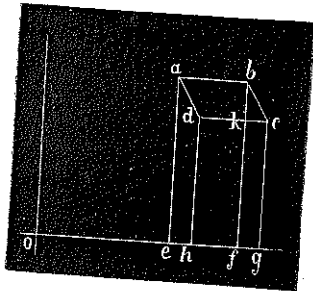


Fig. 4.

dans laquelle les courbes de la figure 3 sont devenues des droites  $ad$  et  $bc$ .

Pour déterminer l'aire du quadrilatère  $abcd$ , on pourra de nouveau le regarder comme un parallélogramme, et cette aire sera simplement  $ef \cdot bk$ .

Si nous appelons  $p$  la pression maximum de la vapeur à la

température  $t$ , et  $dt$  la différence de température  $t - \tau$ , nous aurons :

$$bk = \frac{dp}{dt} dt. \quad 1)$$

$ef$  est l'augmentation de volume résultant de ce qu'une certaine quantité  $dm$  de liquide s'est transformée en vapeur. Soit  $s$  le volume de l'unité de poids de la vapeur à son maximum de densité à la température  $t$ , et  $\sigma$  le volume de la même quantité de liquide à cette température, on aura évidemment :

$$ef = (s - \sigma) dm,$$

et, par suite, l'aire du quadrilatère ou le

$$(5) \quad \text{trav. produit} = (s - \sigma) \frac{dp}{dt} dm dt.$$

Pour pouvoir exprimer les quantités de chaleur, nous ferons usage des notations suivantes :

Soient  $r$  la quantité de chaleur qui devient latente lorsque l'unité de poids du liquide s'évapore à la température  $t$  et sous la pression correspondante;  $c$  la chaleur spécifique du liquide; ces deux grandeurs, ainsi que les précédentes  $s$ ,  $\sigma$  et  $\frac{dp}{dt}$ , doivent être regardées comme fonctions de  $t$ ; enfin, soit

$hdt$  la quantité de chaleur qui doit être communiquée à l'unité de poids de la vapeur, lorsqu'elle passe de la température  $t$  à  $t + dt$ , en conservant son maximum correspondant de densité sans qu'aucune partie s'en condense;  $h$  est également une fonction de  $t$ , dont nous regarderons provisoirement le signe comme implicite <sup>2)</sup>. — Si nous appelons  $\mu$  la

1) [Le coefficient différentiel  $\frac{dp}{dt}$  est écrit sans parenthèses dans les équations relatives à la vapeur saturée, parce que dans celle-ci la pression n'est pas une fonction de la température et du volume, mais de la température seule. 1864.]

2) [Cette quantité  $h$  n'est pas autre chose que la *chaleur spécifique*

masse de liquide et  $m$  la masse de vapeur qui se trouvent primitivement dans le vase,  $dm$  la masse qui s'évapore pendant la dilatation de  $oe$  en  $of$ ,  $d'm$  celle qui se condense pendant la compression de  $og$  en  $oh$ ; pendant la dilatation, la quantité de chaleur

$$rdm$$

deviendra latente et sera soustraite au corps A, et, pendant la compression, la quantité

$$\left(r - \frac{dr}{dt} dt\right) d'm$$

deviendra libre et sera restituée au corps B.

Pendant l'autre dilatation et l'autre compression, il n'y a de chaleur ni perdue ni gagnée; par suite, à la fin de l'opération :

$$(6) \quad \text{la chaleur cons.} = rdm - \left(r - \frac{dr}{dt} dt\right) d'm.$$

Il faut encore exprimer la différentielle  $d'm$  au moyen de  $dm$  et de  $dt$ , et nous nous servirons pour cela des conditions dans lesquelles se sont effectuées la seconde dilatation et la seconde compression. Soit  $\delta m$  la masse de vapeur qui se condense pendant la compression de  $oh$  en  $oe$ , et qui se formerait par suite pendant la dilatation correspondante de  $oe$  en  $oh$ , et  $\delta'm$  celle qui se forme pendant la dilatation de  $of$  en  $og$ ; on aura d'abord, puisqu'à la fin l'on doit retrouver la même masse  $\mu$  de liquide et celle  $m$  de vapeur, l'équation :

$$dm + \delta'm = d'm + \delta m.$$

En outre, pour la dilatation de  $oe$  en  $oh$ , pendant laquelle la température de la masse  $\mu$  de liquide et de celle  $m$  de vapeur

de la vapeur à son maximum de densité, ou, si l'on veut, la chaleur spécifique de la vapeur saturée, qui peut tout aussi bien être regardée comme une espèce particulière de chaleur spécifique que la chaleur spécifique sous volume constant ou sous pression constante. 1864.]

s'abaisse de  $dt$ , sans qu'il y ait perte de chaleur, on aura l'équation :

$$r\delta m - \mu c dt - m h dt = 0;$$

et de même pour la dilatation de  $of$  en  $og$ , en remplaçant simplement  $\mu$  et  $m$  par  $\mu - dm$  et  $m + dm$  et  $\delta m$  par  $\delta'm$  :

$$r\delta'm - (\mu - dm) c dt - (m + dm) h dt = 0. \quad 1)$$

Si l'on élimine entre ces trois équations, et l'équation (6), les quantités  $d'm$ ,  $\delta m$ ,  $\delta'm$ , et qu'on néglige les termes d'un ordre supérieur au second, on obtient :

$$(7) \quad \text{la chaleur cons.} = \left(\frac{dr}{dt} + c - h\right) dm dt.$$

En combinant les formules (7) et (5) de la même manière pour les gaz permanents, on aura :

$$\frac{\left(\frac{dr}{dt} + c - h\right) dm dt}{(s - \sigma) \frac{dp}{dt} dm dt} = A,$$

et l'expression analytique du principe fondamental sera donc, pour les vapeurs à leur maximum de densité :

$$(III) \quad \frac{dr}{dt} + c - h = A (s - \sigma) \frac{dp}{dt}.$$

1) [Relativement à ces équations qui doivent servir à déterminer la relation qui lie  $\delta m$  et  $\delta'm$  à  $dt$ , il y a la même observation à faire que relativement à la déduction de l'équation (3) dans l'Addition A. Si, dans les expressions de  $\delta m$  et de  $\delta'm$ , on voulait tenir compte des termes du second ordre, elles devraient encore renfermer un terme avec le facteur  $dt^2$ , de même que les expressions de  $\delta v$  et de  $\delta'v$  dans les équations (m) et (n) de l'Addition A. Mais comme ce terme serait le même dans les deux équations, il disparaîtrait de l'expression de  $d'm$  :

$$d'm = dm + \delta'm - \delta m,$$

et n'aurait aucune influence sur le résultat. Il n'est donc pas nécessaire d'avoir égard à ce terme. 1864.]

Si, au lieu de ce principe, on admettait que la quantité de chaleur reste *constante*, ensuite de (7) on devrait écrire, à la place de l'équation (II) :

$$(8) \quad \frac{dr}{dt} + c - h = 0 \quad 1),$$

et l'on s'est servi jusqu'aujourd'hui de cette équation, sinon sous la même forme, au moins quant à sa signification, pour déterminer la valeur de la quantité  $h$ . Aussi longtemps que l'on a regardé comme exacte la loi donnée par Watt, pour l'eau, à savoir que la somme de la chaleur libre et de la chaleur latente d'une quantité de vapeur à son maximum de densité est la même pour toutes les températures, et, par suite, que

$$\frac{dr}{dt} + c = 0 \quad 2),$$

1) [De cette hypothèse résulterait en effet, comme nous l'avons vu plus haut, que si un corps passe par une série de modifications par lesquelles il revient à son état primitif, la quantité de chaleur qu'il reçoit du dehors pendant une partie de ces modifications, et celle qu'il émet au dehors pendant l'autre partie, seraient égales entre elles. Or, puisque la différence entre la chaleur reçue et la chaleur émise dans la série précédente de modifications infiniment petites est représentée d'après l'équation (7) par l'expression

$$\left(\frac{dr}{dt} + c - h\right) dm dt,$$

on devrait poser cette expression égale à 0, et l'on obtiendrait l'équation (8) que l'on peut écrire aussi :

$$h = \frac{dr}{dt} + c \quad 1864.]$$

2) [La loi de Watt, regardée auparavant comme exacte, affirme que la somme des deux quantités de chaleur qu'on doit employer pour faire passer une unité de poids d'eau de  $0^\circ$  à  $t^\circ$ , et la convertir ensuite en vapeur à cette température, est indépendante de celle-ci. D'après cela, on devrait poser :

$$r + \int_0^t c dt = \text{const.}$$

on devait en conclure que pour ce liquide  $h = 0$ , et c'est ce que l'on a fait souvent, puisqu'on a dit que lorsqu'une certaine quantité de vapeur est à son maximum de densité, et qu'on la comprime ou qu'elle se dilate dans un vase impénétrable à la chaleur, elle reste à son maximum de densité. Mais, comme Regnault <sup>1)</sup>, infirmant la loi de Watt, a montré que l'on peut poser assez approximativement :

$$\frac{dr}{dt} + c = 0,305 \quad 2),$$

il résulte de l'équation (8) que  $h$  a aussi la valeur 0,305. Il s'ensuivrait donc que la quantité de vapeur considérée plus haut devrait se condenser en partie par la compression dans un vase impénétrable à la chaleur, tandis que, par la dilatation, elle ne resterait plus à son maximum de densité, puisque sa température ne décroîtrait pas dans le rapport correspondant au décroissement de densité.

Il en est tout autrement quand on remplace l'équation (8) par (II). Le second membre est de sa nature positif, et de là résulte d'abord que  $h$  doit être plus petit que 0,305. On

et l'on obtiendrait en différentiant l'équation donnée dans le texte :

$$\frac{dr}{dt} + c = 0. \quad 1864.]$$

1) *Mém. de l'Acad.*, t. XXI, mémoires 9 et 10.

2) [Regnault a trouvé que la somme de la chaleur libre et de la chaleur latente n'est pas constante, comme elle le serait d'après la loi de Watt, mais croît avec la température de telle manière qu'on peut poser approximativement :

$$r + \int_0^t c dt = 606,5 + 0,305t,$$

d'où résulte par la différentiation :

$$\frac{dr}{dt} + c = 0,305. \quad 1864.]$$



verra même plus tard que la valeur du second membre est telle que  $h$  devient négatif <sup>1)</sup>.

On doit donc conclure de là que la quantité donnée de vapeur se condense en partie bien plutôt dans la dilatation que dans la compression, tandis que dans la compression sa température croît dans un rapport plus grand que celui qui correspond à l'accroissement de densité, de telle sorte que celle-ci ne reste plus à son maximum.

Ce résultat, à la vérité, est précisément l'opposé de l'hypothèse ordinaire que nous avons mentionnée plus haut, mais je ne pense pas qu'aucune expérience le contredise. Il concorde même mieux que cette hypothèse avec les observations que Pambour a faites sur la vapeur. Celui-ci a trouvé, en effet <sup>2)</sup>, que la vapeur qui sort d'une locomotive après avoir effectué son travail, a toujours la température pour laquelle la force élastique observée en même temps, est un maximum.

De là résulte, ou que  $h$  est zéro, comme on l'admettait alors, parce que cette hypothèse concordait avec la loi, regardée comme vraisemblable, de Watt, ou que  $h$  est négatif. Car si  $h$  était positif, la température de la vapeur à l'échappement

1) [Pour décider si l'équation suivante, qui résulte de (III)

$$h = \frac{dr}{dt} + c - A(s - \sigma) \frac{dp}{dt}$$

donne pour  $h$  une valeur positive ou négative, il faut connaître la valeur numérique de  $A$ , et comme il n'a pas encore été question de la détermination de cette constante dans ce qui précède, je n'ai pas voulu entreprendre ici la discussion de la valeur de  $h$ , et je l'ai remise à un autre paragraphe. Dans la seconde partie de ce premier mémoire, on trouvera le produit  $A(s - \sigma) \frac{dp}{dt}$  au moyen de quantités connues, et en substituant sa valeur dans l'équation précédente, on obtiendra une équation qui permettra de déterminer  $h$  immédiatement, non-seulement quant au signe, mais aussi en grandeur, en fonction de la température. 1864.]

2) *Traité des locomotives*, 2<sup>e</sup> édition, et *Théorie des machines à vapeur*, 2<sup>e</sup> édition.

serait trop élevée relativement à sa force élastique, et cela n'aurait pas pu échapper à Pambour. Si, au contraire, comme nous l'avons admis plus haut,  $h$  est négatif, il n'en résultera pas un abaissement trop grand de température, mais il suffira qu'une partie de la vapeur passe à l'état liquide pour maintenir l'autre à la température correspondante à la pression. Cette partie même ne doit pas être considérable, puisqu'une petite quantité de vapeur qui se condense rend libre une quantité relativement considérable de chaleur; l'eau qui en provient est sans doute entraînée mécaniquement par la vapeur, et il était d'autant plus facile de ne pas la remarquer dans ces expériences que, quand on s'en apercevait, on pouvait croire qu'elle était entraînée mécaniquement par la vapeur hors de la chaudière même <sup>1)</sup>.

Les conséquences qui précèdent ont été déduites du principe fondamental seul, sans aucune autre hypothèse. Mais l'équation (II<sub>a</sub>), obtenue pour les gaz permanents, devient beaucoup plus fertile en conséquences, si l'on y joint une hypothèse fort naturelle.

Les gaz présentent tant de régularité dans leurs lois, surtout dans celles de Mariotte et de Gay-Lussac, relativement à leur volume, à leur température et à leur pression, que l'on est conduit à admettre que l'attraction mutuelle des molécules, qui agit dans les corps solides et liquides, n'existe plus dans les gaz; de sorte que la chaleur qui, dans les premiers corps, doit vaincre et la pression extérieure et l'attraction moléculaire pour produire une dilatation, n'a plus à vaincre dans les gaz que la pression extérieure. S'il en est ainsi dans la dilatation d'un gaz, ce sera seulement la quantité de chaleur qui est consommée par le travail extérieur, qui pourra

1) [Le phénomène auquel se rapporte l'observation de Pambour est trop complexe pour pouvoir se prêter à une comparaison exacte avec le résultat théorique qui précède. Je n'ai donc pas mentionné cette observation comme une confirmation certaine de ce résultat, mais pour montrer qu'elle concorde mieux avec lui qu'avec les hypothèses antérieures. 1864.]

devenir *latente*. En outre, il n'y a pas de raison pour admettre qu'un gaz, qui s'est dilaté à température constante, renferme alors plus de chaleur *libre* qu'auparavant. Cela posé, on arrive à cette proposition : *un gaz permanent n'absorbe, en se dilatant à température constante, que la quantité de chaleur consommée par le travail extérieur qu'il a produit dans sa dilatation*; et cette proposition s'applique probablement à tous les gaz, avec le même degré d'exactitude, que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac <sup>1)</sup>.

De là résulte immédiatement que

$$(9) \quad \left(\frac{dQ}{dv}\right) = A \cdot R \frac{a+t}{v},$$

puisque, comme nous l'avons déjà dit,  $R \frac{a+t}{v} dv$  représente le travail extérieur, fourni par un accroissement de volume  $dv$ . D'après cela la fonction  $U$ , de l'équation (II<sub>a</sub>), ne doit pas renfermer  $v$ , et cette équation devient :

$$(II_b) \quad dQ = c dt + AR \frac{a+t}{v} dv,$$

où  $c$  ne peut être fonction que de  $t$ ; <sup>2)</sup> et il est même pro-

1) [Quelques auteurs ont déjà regardé avant moi la chaleur qui disparaît dans la dilatation d'un gaz comme étant simplement l'équivalent du travail effectué pour vaincre la pression. Mais personne, que je sache, n'a énoncé avant moi cette proposition dans toute son étendue ; à savoir : qu'en général, dans la dilatation d'un corps, il y a à la fois travail *extérieur* et travail *intérieur* ; que dans le cas particulier des gaz permanents les lois de Mariotte et de Gay-Lussac autorisent à regarder le travail *intérieur* comme infiniment petit, et que ce résultat doit être exact pour tous les gaz au même degré que ces lois elles-mêmes ; enfin que dans cette proposition se trouve renfermée l'hypothèse que la quantité de chaleur réellement contenue dans un gaz est indépendante de sa densité. 1864.]

2) [Car si l'on écrit l'équation (II<sub>a</sub>) sous la forme

$$dQ = \left(\frac{dU}{dt}\right) dt + \left[\left(\frac{dU}{dv}\right) + AR \frac{a+t}{v}\right] dv,$$

bable que cette quantité  $c$ , qui indique la chaleur spécifique du gaz sous volume constant, est une constante.

Pour appliquer cette formule à des cas particuliers, il faudra combiner avec elle la relation que les conditions propres à chaque cas établiront entre les variables  $Q$ ,  $t$  et  $v$ , afin de rendre cette équation intégrable <sup>1)</sup>. Nous ne donnerons ici que quelques exemples de cette nature, qui présentent de l'intérêt soit par eux-mêmes, soit par la comparaison que l'on peut en faire avec des propositions avancées par d'autres auteurs.

On peut d'abord obtenir la chaleur spécifique du gaz, sous volume constant ou sous pression constante, en faisant, dans l'équation (II<sub>b</sub>),  $v = \text{const.}$  ou  $p = \text{const.}$  Dans le premier cas,  $dv$  devient nul, et l'équation (II<sub>b</sub>) se change en :

$$(10) \quad \frac{dQ}{dt} = c.$$

Dans le dernier cas, en combinant la condition  $p = \text{const.}$  avec l'équation (I.), on aura :

il en résulte immédiatement que l'on doit poser :

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) = \left(\frac{dU}{dv}\right) + AR \frac{a+t}{v}.$$

Si, de plus, l'équation (9)

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) = AR \frac{a+t}{v}$$

est exacte, on conclura de la comparaison de ces deux équations que  $\left(\frac{dU}{dv}\right) = 0$ , et que par suite la fonction  $U$  est indépendante de  $v$  pour

les gaz parfaits. Et si l'on substitue à la place de  $\left(\frac{dU}{dt}\right)$ , qui doit être de même indépendant de  $v$ , la lettre  $c$ , on obtiendra l'équation (II<sub>b</sub>). 1864.]

1) [L'équation (II<sub>b</sub>) appartient en effet à ce genre d'équations dont nous avons parlé dans l'introduction, et qui ne peuvent s'intégrer que s'il existe entre les variables une seconde équation par laquelle la voie des modifications est déterminée. 1864.]

$$dv = \frac{Rdt}{p}$$

ou

$$\frac{dv}{v} = \frac{dt}{a+t},$$

et cette valeur, substituée dans (II<sub>b</sub>), donne, en désignant la chaleur spécifique sous pression constante par  $c'$ :

$$(10_a) \quad \frac{dQ}{dt} = c' = c + AR \quad 1).$$

On voit donc que la différence des deux chaleurs spécifiques est pour chaque gaz une quantité constante  $A \cdot R$  2). Cette quantité

1) [On comprendra aisément pourquoi la fraction  $\frac{dQ}{dt}$  a été écrite

sans les parenthèses employées plus haut dans les fractions  $\frac{dQ}{dt}$  et  $\frac{dQ}{dv}$ . En effet, lorsqu'on établit d'avance une condition telle que  $v = \text{const.}$ , l'ordre des modifications que le gaz peut subir est défini de telle sorte que l'accroissement de  $Q$  est complètement déterminé par l'accroissement de la variable  $t$ . La fraction  $\frac{dQ}{dt}$  représente donc dans ce cas, non le coefficient différentiel partiel d'une fonction de deux variables indépendantes, mais une quantité analogue à celle qui est représentée à la page 4 de l'introduction par  $\frac{dz}{dx}$ , et qui forme le premier membre de l'équation différentielle dans laquelle  $y$  est regardé comme fonction de  $x$ . Il va de soi du reste que l'expression  $\frac{dQ}{dt}$  n'a pas le même sens dans les équations (10) et (10<sub>a</sub>), mais que ce sens diffère d'après les conditions auxquelles se rapportent ces équations. 1864.]

2) [Puisque la différence entre les deux chaleurs spécifiques  $c$  et  $c'$  est constante, la conclusion tirée plus haut, que la chaleur spécifique sous volume constant est indépendante de la densité et probablement aussi de la température du gaz, sera également applicable à la chaleur spécifique sous pression constante. Ce résultat était en contradiction avec certaines expériences de Suermann et de de La Roche et Bérard, auxquelles on ajoutait foi assez généralement à l'époque de l'apparition de mon travail; aussi fut-il attaqué à cette époque. Depuis lors, il a été confirmé par les expériences publiées en 1853 par Regnault. 1861.]

dépend d'une manière très-simple de la nature des différents gaz. L'expression complète de  $R$  est  $\frac{p_0 v_0}{a+t_0}$ , en représentant par  $p_0$ ,  $v_0$ ,  $t_0$  trois valeurs simultanées de  $p$ ,  $v$ ,  $t$ , pour l'unité de poids du gaz considéré; et de là résulte, comme nous l'avons déjà mentionné à l'occasion de l'équation (I), que  $R$  est inversement proportionnel au poids spécifique du gaz; la même propriété subsiste donc pour la différence  $c' - c = AR$  des chaleurs spécifiques, puisque  $A$  est constant pour tous les gaz.

Veut-on calculer la chaleur spécifique du gaz, non pour l'unité de poids, mais, comme on le fait plus habituellement, pour l'unité de volume, il suffira, si ce volume est rapporté à la température  $t_0$  et à la pression  $p_0$ , de diviser  $c$  et  $c'$  par  $v_0$ . Soient  $\gamma$  et  $\gamma'$  ces quotients, on aura :

$$(11) \quad \gamma' - \gamma = \frac{AR}{v_0} = A \frac{p_0}{a+t_0}.$$

Dans cette dernière grandeur, il n'intervient plus aucune quantité qui dépende de la nature particulière du gaz; donc, la différence des chaleurs spécifiques calculées pour l'unité de volume à la même valeur pour tous les gaz. Clapeyron a aussi déduit cette proposition de la théorie de Carnot, tandis que la constance de la différence  $c' - c$  n'en résulte pas; au contraire, l'expression que Clapeyron trouve pour cette différence, est une fonction de la température.

Si l'on divise les deux membres de l'équation (11) par  $\gamma$ , on obtient :

$$(12) \quad k - 1 = \frac{A}{\gamma} \cdot \frac{p_0}{a+t_0},$$

où  $k$  représente le quotient  $\frac{\gamma'}{\gamma}$ , équivalent au quotient  $\frac{c'}{c}$ , et qui a acquis une grande importance scientifique par les considérations théoriques de Laplace, sur la propagation du son dans l'air. L'excès de ce quotient sur l'unité est donc pour les différents gaz inversement proportionnel à leur chaleur spécifique,

sous volume constant, calculée pour l'unité de volume. Cette proposition a été en effet établie, avec une si grande approximation, par des expériences de Dulong <sup>1)</sup>, qu'il l'a regardée comme rigoureusement exacte, vu sa probabilité théorique, et qu'il l'a utilisée pour déduire, par le calcul, les chaleurs spécifiques des différents gaz, au moyen des valeurs de  $k$ , fournies par l'observation. Il faut remarquer toutefois que cette proposition n'a de certitude théorique que pour autant que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac soient vraies, ce qui n'a pas lieu avec une exactitude suffisante, pour tous les gaz employés par Dalong.

Si l'on admet que la chaleur spécifique des gaz, sous volume constant, est une constante  $c$ , ce que nous avons déjà donné plus haut comme très-probable, la même loi se vérifiera aussi pour la chaleur spécifique sous pression constante, et, par suite, le quotient des deux chaleurs spécifiques  $\frac{c'}{c} = k$ , doit être une constante. Cette loi, que Poisson a regardée comme exacte d'après des expériences de Gay-Lussac et de Welter, et qu'il a prise pour base de ses recherches sur l'élasticité et la chaleur des gaz, cette loi concorde donc fort bien avec notre théorie, tandis qu'elle ne serait pas possible d'après la théorie de Carnot, telle qu'elle a été traitée jusqu'aujourd'hui.

Si l'on fait  $Q = \text{const.}$  dans l'équation (II<sub>b</sub>), on obtiendra, entre  $v$  et  $t$ , la relation suivante :

$$(13) \quad c dt + AR \frac{a+t}{v} dv = 0,$$

qui donne, en regardant  $c$  comme constant :

$$v \frac{AR}{c} (a+t) = \text{const.}$$

ou, puisque d'après (10<sub>a</sub>)  $\frac{AR}{c} = \frac{c'}{c} - 1 = k-1$  :

<sup>1)</sup> *Annales de chimie et de physique*, XLI, et *Annales de Poggendorff*, XVI.

$$v^{k-1} (a+t) = \text{const.}$$

équation qui deviendra, si  $v_0$ ,  $p_0$  et  $t_0$  représentent trois valeurs simultanées de  $v$ ,  $p$  et  $t$  :

$$(14) \quad \frac{a+t}{a+t_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{k-1}$$

Si, à l'aide de l'équation (I), nous exprimons d'abord  $v$  et ensuite  $t$  au moyen de la pression  $p$ , nous aurons :

$$(15) \quad \left(\frac{a+t}{a+t_0}\right)^k = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{k-1}$$

$$(16) \quad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^k.$$

Telles sont les relations qui existent entre le volume, la température et la pression, lorsqu'une certaine quantité de gaz est comprimée ou se dilate dans une enveloppe impénétrable à la chaleur. Ces équations concordent entièrement avec celles que Poisson a développées pour le même cas, ce qui provient de ce qu'il a aussi regardé  $k$  comme constant.

Si l'on fait enfin  $t = \text{const.}$  dans l'équation (II<sub>b</sub>), le premier terme du second membre disparaît, et il reste :

$$(17) \quad dQ = AR \frac{a+t}{v} dv,$$

d'où résulte :

$$Q = AR (a+t) \ln v + \text{const.}^*$$

ou si l'on désigne par  $v_0$ ,  $p_0$ ,  $t_0$  et  $Q_0$  les valeurs de  $v$ ,  $p$ ,  $t$  et  $Q$  à l'origine du changement de volume :

$$(18) \quad Q - Q_0 = AR (a+t_0) \ln \frac{v}{v_0}.$$

De là se déduit la proposition suivante, également donnée par Carnot : *Si un gaz change de volume sans changer de température, les quantités de chaleur qu'il émet ou qu'il absorbe sont en pro-*

\* Pour nous conformer à la notation usitée en France, nous avons représenté par  $l$  l'indice des logarithmes népériens, que l'auteur désigne par  $\log$ .  
(Note du traducteur.)

gression arithmétique, tandis que les volumes forment une progression géométrique.

Mettons dans (18), au lieu de R, l'expression complète

$$\frac{p_0 v_0}{\alpha + t_0}, \text{ il vient :}$$

(19)

$$Q - Q_0 = A p_0 v_0 l \cdot \frac{v}{v_0}.$$

Si l'on applique cette équation aux différents gaz, en considérant non des quantités de gaz égales en poids, mais des quantités telles qu'elles aient à l'origine le même volume, cette équation sera complètement indépendante de la nature particulière du gaz, et concordera avec la loi que Dulong a posée en se laissant guider par la propriété de la quantité  $k - 1$ , mentionnée plus haut : que si l'on prend un égal volume de tous les gaz, à la même température et sous la même pression, et qu'on les comprime ou qu'ils se dilatent d'une égale fraction de ce volume, ils développeront ou absorberont tous une égale quantité de chaleur.

Mais cette équation (19) est encore beaucoup plus générale. Elle dit en outre que la quantité de chaleur est indépendante de la température à laquelle a lieu le changement de volume, pourvu toutefois que la quantité de gaz soit toujours déterminée de telle sorte, qu'aux différentes températures, le volume initial  $v_0$  soit le même ; enfin elle dit que si la pression initiale varie dans ces différents cas, les quantités de chaleur lui seront proportionnelles.

## II. — Conséquences du principe de Carnot combiné avec le précédent.

Carnot a admis, comme nous l'avons dit plus haut, qu'à une production de travail ne correspond, comme équivalent, qu'un simple passage de la chaleur d'un corps chaud à un corps froid, sans que la quantité de chaleur en soit diminuée.

La dernière partie de cette hypothèse, à savoir que la quantité de chaleur reste invariable, est en contradiction avec notre principe, et doit être renversée pour que celui-ci puisse subsister. La première partie, au contraire, peut être con-

servée quant au fond. Car, quoique nous n'ayons plus besoin d'un équivalent proprement dit pour le travail produit, puisque nous avons regardé comme tel une consommation réelle de chaleur, il est toutefois possible que le passage ait lieu *simultanément* avec la consommation, et soit aussi dans une relation déterminée avec le travail. Il s'agit donc de rechercher si, outre la possibilité, cette hypothèse a une probabilité suffisante.

Il y a sans doute transmission de chaleur d'un corps chaud à un corps froid dans tous les cas où il y a production de travail par la chaleur, et où en même temps la condition, que le corps qui a agi, se retrouve dans le même état à la fin de l'opération, sera remplie. Ainsi, dans les exemples représentés *fig. 1 et 3*, le gaz et l'eau à vaporiser recevaient de la chaleur du corps A pendant l'augmentation de volume, et, pendant la diminution, ils en transmettaient au corps B ; une certaine quantité de chaleur passait donc de A en B, et elle était même beaucoup plus grande que celle que nous avons regardée comme consommée, puisque, dans les changements infiniment petits, représentés *fig. 2 et 4*, cette dernière était un infiniment petit du second ordre, tandis que l'autre n'était que du premier. Il y a cependant encore une restriction à faire pour établir une relation entre cette chaleur transmise et le travail. Car une transmission de chaleur peut s'opérer sans effet mécanique, lorsque le corps chaud et le corps froid sont en contact immédiat, et qu'elle s'opère par conductibilité ; et si l'on veut obtenir le maximum de travail pour le passage d'une quantité de chaleur déterminée entre deux corps de températures  $t$  et  $\tau$ , il faut faire en sorte, comme dans les cas précédents, que deux corps de températures différentes ne soient jamais en contact.

C'est le maximum de travail qu'il faut comparer avec la chaleur transmise, et il se trouve alors que l'on a raison d'admettre, avec Carnot, qu'il ne dépend que de la quantité de chaleur transmise et des températures  $t$  et  $\tau$  des deux corps A et B, mais non de la nature de la matière intermédiaire. Ce maximum jouit en effet de la propriété que, par sa consommation, on peut faire passer du corps froid B au corps chaud A la

même quantité de chaleur que celle qui a passé de A en B pour sa production.

On s'en convaincra aisément en se figurant que les opérations, décrites plus haut, soient exécutées en sens inverse, c'est-à-dire (s'il s'agit du gaz, par exemple) : le gaz commence par se dilater jusqu'à ce que sa température tombe de  $t$  à  $\tau$  ; il se dilate ensuite au contact de B, puis est isolé et comprimé jusqu'à ce que sa température redevienne  $t$  ; enfin, il subit une dernière compression au contact de A. Il y aura plus de travail consommé par la compression qu'il n'y en a eu de produit par la dilatation, de sorte qu'en tout il y a une perte de travail, qui est précisément égale au gain dans l'opération précédente. En outre, il y a autant de chaleur enlevée au corps B qu'il y en a eu de communiquée, et, pour A, autant de communiquée que d'enlevée, d'où résulte que la quantité de chaleur, qui a été consommée précédemment, est maintenant produite, de même que celle qui a passé dans le premier cas de A à B, passe dans celui-ci de B à A.

Or, si l'on imagine qu'il y ait deux substances, dont l'une puisse produire plus de travail que l'autre par la transmission d'une certaine quantité de chaleur, ou, ce qui revient au même, puisse transmettre moins de chaleur que l'autre, de A à B, pour la production d'un travail déterminé ; on pourra employer ces deux substances alternativement, en produisant du travail au moyen de la première, et en consommant ce même travail au moyen de la seconde, par la voie inverse. A la fin de l'opération, les deux corps se retrouveraient dans leur état primitif, le travail produit et le travail consommé se compenseraient, et la quantité de chaleur serait restée la même en vertu du principe précédent ; mais il y aurait une différence dans la répartition de la chaleur, puisqu'il y a eu plus de chaleur transmise de B en A que de A en B, et, par suite, en somme, de la chaleur transmise de B en A.

En répétant ces deux opérations, on pourrait donc, sans dépenser de force et sans produire aucune modification, faire passer autant de chaleur que l'on voudrait d'un corps froid à un corps chaud, ce qui est contradictoire avec l'essence de la

chaleur, qui tend toujours à équilibrer les différences de température qui existent et, par suite, à passer des corps chauds aux corps froids<sup>1)</sup>. — D'après cela, nous pouvons nous regarder comme fondé théoriquement à admettre la première partie de l'hypothèse de Carnot, qui est du reste la partie vraiment essentielle, et à en faire un second principe, que nous joindrons à celui qui vient d'être établi ; l'exactitude de ces principes sera maintes fois vérifiée par les résultats, comme nous le verrons bientôt.

Nous pourrions maintenant déterminer, en fonction de  $t$  et de  $\tau$ , le maximum de travail qui peut être produit par le passage d'une unité de chaleur du corps A, qui est à la température  $t$ , au corps B, de température  $\tau$ . La valeur de cette fonction doit naturellement être d'autant plus petite que la différence  $t - \tau$  est plus faible, et se transformera, si celle-ci devient infiniment petite ( $= dt$ ), dans le produit de  $dt$  et d'une fonction de  $t$  seul. Dans ce dernier cas, dont nous nous occupons d'abord, on peut donc mettre le travail sous la forme :

$$\frac{1}{C} dt,$$

où C représente une fonction de  $t$  seul<sup>2)</sup>.

1) [Cet axiome au moyen duquel j'ai fondé théoriquement la relation entre le travail produit et la chaleur transmise, à savoir que la chaleur ne peut pas passer d'elle-même d'un corps froid à un corps chaud, doit être regardé comme aussi important que celui qui dit que l'on ne peut pas créer de rien du travail ou de la chaleur ; j'ai même cru nécessaire, à cause de certaines opinions différentes émises par d'autres auteurs, de faire de ce principe le sujet d'un mémoire spécial que l'on trouvera plus bas. 1864.]

2) [Il ne sera peut-être pas hors de propos de donner quelque développement à ce qui précède. — Lorsqu'une certaine matière subit une série de transformations formant un cycle entièrement fermé\*, et qu'il en est résulté : qu'un corps A de température  $t$  a perdu de la

\* Par cycle fermé l'auteur entend une série de transformations telles que le corps, après les avoir toutes subies, soit revenu à son état initial.

(Note du traducteur.)

Pour appliquer ce résultat aux gaz permanents, reprenons l'exemple représenté fig. 2.

Pendant la première dilatation, la quantité de chaleur

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) dv$$

a passé du corps A dans le gaz; et, pendant la première compression, celui-ci a rendu au corps B une partie de cette chaleur, égale à :

$$\left[\left(\frac{dQ}{dv}\right) + \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dv}\right) dv - \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv}\right) dt\right] dv,$$

ou

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) dv - \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt}\right)\right] dv dt.$$

Cette dernière expression est donc la quantité de chaleur transmise; mais, comme nous pouvons négliger le terme du

chaleur, qu'une partie de celle-ci a été consommée en travail, et que l'autre partie a passé dans un corps B de température  $\tau$ ; d'après les explications précédentes, cette dernière partie doit être dans un rapport déterminé avec la grandeur du travail produit (pourvu que celui-ci soit un maximum); et ce rapport ne dépendra que des températures des deux corps A et B, et non de la nature de la matière intermédiaire ni de celle de ses transformations. On pourra donc écrire une équation de la forme :

$$(a) \quad \frac{\text{travail produit}}{\text{chaleur transmise}} = \varphi(t, \tau),$$

où  $\varphi(t, \tau)$  représente une fonction de  $t$  et de  $\tau$  qui convient dans tous les cas. Cette fonction est celle qui représente, comme il est dit dans le texte, le maximum du travail produit par unité de chaleur transmise. — Soit donnée la température  $t$  du corps A, tandis que celle  $\tau$  du corps B peut prendre différentes valeurs; on voit aisément que plus la différence  $t - \tau$  devient petite, plus petit sera le travail qui correspond à la transmission d'une unité de chaleur, et que si la différence de température devient un infiniment petit  $dt$ , le travail sera un infiniment petit du même ordre. Remplaçons donc dans la fonction  $\varphi(t, \tau)$ , qui représente le travail,  $\tau$  par  $t - dt$ , et développons-la suivant les puissances croissantes de  $dt$ ; le terme de cette série qui contiendra

second ordre à côté de celui du premier, nous obtiendrons simplement :

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) dv.$$

Le travail, produit en même temps, a été trouvé égal à :

$$R \frac{dv dt}{v};$$

nous pourrions donc écrire :

$$R \frac{dv dt}{v} = \frac{1}{C} dt \left(\frac{dQ}{dv}\right) dv$$

ou :

la plus faible puissance de  $dt$  sera du premier ordre, et en négligeant ceux d'un ordre plus élevé, nous pourrions écrire :

$$\varphi(t, t - dt) = \psi(t) dt,$$

où  $\psi(t)$  représente une fonction de  $t$  qui convient dans tous les cas. On verra que les équations prendront une forme plus simple si l'on introduit au lieu de la fonction  $\psi(t)$  sa réciproque  $\frac{1}{\psi(t)}$ ; et comme Clapeyron a désigné cette fraction par la lettre C, je l'emploierai aussi provisoirement. Il viendra donc :

$$\varphi(t, t - dt) = \frac{1}{C} \cdot dt,$$

et l'équation (a) devient, pour le cas où les corps A et B ont les températures  $t$  et  $t - dt$  :

$$(b) \quad \frac{\text{travail produit}}{\text{chaleur transmise}} = \frac{1}{C} \cdot dt.$$

La fonction C se nomme souvent fonction de Carnot. Elle sera déterminée dans la suite de ce mémoire et prendra une forme tellement simple que l'on pourra introduire son expression même dans les équations, et que le signe C deviendra superflu. 1864.]

$$(IV) \quad \left(\frac{dQ}{dv}\right) = \frac{R.C}{v} \text{ 1) }.$$

En appliquant la même marche à l'exemple relatif aux vapeurs représenté *fig. 4*, on a vu que la chaleur transmise de A en B était dans ce cas,

$$(r - \frac{dr}{dt} dt) dm,$$

ou

$$rdm - \left(\frac{dr}{dt} + c - h\right) dm dt;$$

ou simplement :

$$rdm,$$

en négligeant le terme du second ordre.  
Le travail produit était égal à :

$$(s - \sigma) \frac{dp}{dt} dm dt,$$

et, par suite, nous aurons l'équation :

$$\frac{(s - \sigma) \frac{dp}{dt} dm dt}{rdm} = \frac{1}{C} \cdot dt$$

ou

1) [On peut généraliser cette équation de la même manière que nous l'avons fait en note pour l'équation (II), en mettant au lieu de  $\frac{R}{v}$ , qui représente dans les gaz la valeur du coefficient différentiel  $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ , ce coefficient lui-même : on obtiendra ainsi l'équation :

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) = C \left(\frac{dp}{dt}\right).$$

1864.

$$(V) \quad r = C \cdot (s - \sigma) \frac{dp}{dt} \text{ 1) }.$$

Telles sont les deux expressions analytiques du principe de Carnot, que Clapeyron a données sous une forme un peu différente dans son ouvrage. Il s'en tient pour les vapeurs à cette équation (V), et à quelques-unes de ses conséquences immédiates. Mais, pour les gaz, il prend l'équation (IV) pour base d'un développement plus considérable, et ce n'est que dans ce développement que ses résultats diffèrent en partie des nôtres 2).

Nous allons maintenant relier ces deux équations aux conséquences du premier principe, et d'abord l'équation (IV) aux résultats que nous avons obtenus pour les gaz permanents.

Si nous nous en tenons à la conséquence qui n'est basée sur aucune autre hypothèse que sur le principe même, c'est-à-dire à l'équation (U<sub>a</sub>), nous pourrions déterminer, au moyen de (IV), la quantité U qui représentait une fonction arbitraire de  $v$  et de  $t$ , et cette équation deviendra :

1) [Cette équation n'est aussi qu'un cas particulier de l'équation

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) = C \left(\frac{dp}{dt}\right);$$

car, dans le cas actuel, où la chaleur qui doit être communiquée au corps considéré (composé de liquide et de vapeur), pour le dilater, est ce que l'on appelle chaleur latente de vaporisation, on peut poser :

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) = \frac{r}{s - \sigma}.$$

Le coefficient différentiel  $\frac{dp}{dt}$  est écrit sans parenthèses dans l'équation (V), comme dans toutes celles relatives à la vapeur saturée, par la raison exposée plus haut et fort facile à saisir. 1864.]

2) [En traitant l'équation (IV) ainsi que l'équation plus générale qui la suit en note, Clapeyron est parti de l'hypothèse que la grandeur Q est complètement déterminée par l'état actuel du corps, et peut donc s'exprimer simplement par une fonction des deux variables dont dépend l'état du corps (il a choisi comme telles les variables  $p$  et  $v$ ). C'est en partant de là qu'il a effectué l'intégration. 1864.]



$$(II_c) \quad dQ = \left[ B + R \left( \frac{dC}{dt} - A \right) l. v \right] dt + \frac{R.C}{v} dv,$$

où B est encore une fonction arbitraire de  $t$ .)

Mais si nous regardons, en outre, comme exacte l'hypothèse qui, combinée avec le premier principe, nous a conduit immédiatement à l'équation (9), l'équation (IV) sera inutile pour la détermination de (II<sub>a</sub>); car le même but sera atteint d'une manière beaucoup plus complète par cette équation (9) elle-même :

1) [On obtient cette équation de la manière suivante: de l'équation

$$(II_a) \quad dQ = dU + AR \frac{a+t}{v} dv,$$

on tire :

$$\left( \frac{dQ}{dv} \right) = \left( \frac{dU}{dv} \right) + AR \frac{a+t}{v}.$$

En mettant pour  $\left( \frac{dQ}{dv} \right)$  sa valeur donnée par (IV), on aura :

$$\frac{RC}{v} = \left( \frac{dU}{dv} \right) + AR \frac{a+t}{v},$$

ou

$$\left( \frac{dU}{dv} \right) = [C - A(a+t)] \frac{R}{v}.$$

Intégrant par rapport à  $v$ , on obtient :

$$U = [C - A(a+t)] R l. v + \varphi(t),$$

où  $\varphi(t)$  représente une fonction arbitraire de  $t$ . En différenciant complètement cette équation, et représentant par B le coefficient différentiel  $\frac{d\varphi(t)}{dt}$ , qui est comme  $\varphi(t)$  une fonction arbitraire de  $t$ , on aura :

$$dU = \left[ \left( \frac{dC}{dt} - A \right) R l. v + B \right] dt + [C - A(a+t)] \frac{R}{v} dv.$$

Remplaçant enfin cette expression dans (II<sub>a</sub>), le terme  $AR \frac{a+t}{v} dv$  disparaît, et l'on obtient l'équation (II<sub>c</sub>) donnée dans le texte. 1864.]

$$\left( \frac{dQ}{dv} \right) = \frac{R.A(a+t)}{v};$$

du reste, on voit qu'elle donne le même résultat que l'équation (IV), mais qu'elle est plus explicite, puisqu'au lieu de la fonction C de la température, elle renferme l'expression déterminée  $A(a+t)$ .

A cette concordance remarquable vient encore s'ajouter cette circonstance, que l'équation (V), qui renferme cette même fonction C, permet de vérifier que l'expression de cette fonction est réellement  $A(a+t)$ . Clapeyron et Thomson, en effet, ont fait usage de cette équation pour calculer les valeurs de C à différentes températures. Clapeyron a choisi les températures d'ébullition de l'éther, de l'alcool, de l'eau et de l'huile de térébenthine, et a employé les valeurs de  $\frac{dp}{dt}$ ,  $s$ ; et  $r$ , déterminées par des expériences faites sur ces liquides, à leur point d'ébullition; en substituant ces valeurs dans l'équation (V), il a obtenu pour C les nombres renfermés dans la seconde colonne du tableau suivant. Thomson n'a considéré que la vapeur d'eau, mais à différentes températures, et il a calculé les valeurs de C depuis 0° jusqu'à 230° centigrades. Les expériences de Regnault lui ont fourni une base sûre pour la détermination des valeurs de  $\frac{dp}{dt}$  et de  $r$ ; mais quant à la valeur de  $s$ , qui est moins connue encore pour d'autres températures que pour celle de l'ébullition, il s'est vu obligé d'admettre provisoirement, jusqu'à ce qu'on ait des données plus certaines, que la vapeur d'eau à son maximum de densité, suit les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Les nombres qu'il a obtenus pour les températures auxquelles Clapeyron a opéré, ont été consignés dans la troisième colonne.

## I.

1.	2.	3.
$t$ EN DEGRÉS CENTIGR.	C D'APRÈS CLAPEYRON.	C D'APRÈS THOMSON.
35°,5	0,733	0,728
78 ,8	0,828	0,814
100	0,897	0,855
156 ,8	0,930	0,952

On voit que dans les deux tableaux les valeurs trouvées pour C croissent lentement avec la température, comme celles de  $A(a+t)$ . Elles sont entre elles dans les mêmes rapports que les nombres suivants :

1 ; 1,13 ; 1,22 ; 1,27

1 ; 1,12 ; 1,17 ; 1,31 ;

et si l'on prend les rapports correspondants des valeurs de  $A(a+t)$ , en faisant  $a=273$ , on obtient :

1 ; 1,14 ; 1,21 ; 1,39.

Ces valeurs relatives sont si près d'être égales aux précédentes, que les différences s'expliquent par l'incertitude des données sur lesquelles celles-ci reposent ; la même observation se reproduit plus tard quant aux valeurs absolues, dans la détermination de la constante A.

Cette concordance entre des résultats déduits de principes tout à fait différents ne peut pas être attribuée au hasard, mais plutôt elle est une vérification importante des deux principes et de l'hypothèse que nous y avons jointe.

Si nous revenons à l'application des équations (IV) et (V), nous voyons que pour les gaz permanents, la première n'a servi qu'à confirmer les résultats déjà obtenus ; mais, pour les vapeurs et pour les autres substances auxquelles on voudrait appliquer le principe de Carnot, elle présente cet avantage important de nous permettre de remplacer la fonction C, partout où elle se présentera, par l'expression déterminée  $A(a+t)^4$ .

L'équation (V) devient alors :

$$(Va) \quad r = A(a+t) \cdot (s - \sigma) \frac{dp}{dt};$$

nous obtenons ainsi pour la vapeur une relation simple entre la température à laquelle elle se forme, la pression, le volume et la chaleur latente ; et nous en déduisons de nouvelles conséquences.

1) [De cette manière on a atteint le but dont il a été question dans la note (page 56), à savoir de trouver une expression déterminée et simple pour la fonction C, qui, lors de sa première introduction, restait indéterminée. Puisque cette fonction, d'après sa nature, doit revêtir la même forme dans tous les cas, il va de soi que l'on peut employer l'expression que l'on a trouvée en considérant le cas particulier de la dilatation d'un gaz parfait, pour toutes les autres substances et dans toutes les espèces de modifications au moyen desquelles elles produisent du travail en consommant de la chaleur. Si donc de la chaleur est transmise d'un corps A à la température  $t$  à un corps B à la température  $t-dt$  par l'intermédiaire d'une substance variable, on pourra exprimer la relation entre la chaleur transmise et le maximum de travail qui peut être produit de cette manière par l'équation suivante :

$$\frac{\text{travail produit}}{\text{chaleur transmise}} = \frac{dt}{A(a+t)}$$

De même, on pourra écrire l'équation donnée en note (page 58) comme une généralisation de l'équation (IV) sous la forme :

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) = A(a+t) \left(\frac{dp}{dt}\right),$$

équation qui détermine complètement la quantité de chaleur que doit recevoir un corps pour se dilater à température constante sous une pression extérieure égale à sa force expansive. 1864.]

Si les lois de Mariotte et de Gay-Lussac étaient aussi exactes pour les vapeurs à leur maximum de densité <sup>1)</sup>, on aurait :

$$(20) \quad ps = R(a + t).$$

En éliminant, au moyen de cette équation, la quantité  $s$  dans  $(V_a)$ , et en négligeant la quantité  $\sigma$  qui, quand la température n'est pas très-élevée, disparaît à côté de  $s$ , on obtient :

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dt} = \frac{r}{AR(a+t)^2}.$$

Si l'on suppose en outre que  $r$  est constant, on aura, en intégrant et en représentant par  $p$  la force élastique de la vapeur à  $100^\circ$  :

$$1. \frac{p}{p_1} = \frac{r(t-100)}{AR(a+100)(a+t)};$$

ou en faisant :  $t-100 = \tau$ ,  $a+100 = \alpha$ , et  $\frac{r}{AR(a+100)} = \beta$  :

$$(21) \quad 1. \frac{p}{p_1} = \frac{\beta \cdot \tau}{\alpha + \tau}.$$

Cette équation ne peut naturellement pas être exacte, puisque les deux hypothèses d'où elle dérive ne le sont pas; mais comme elles approchent du moins de la vérité, la formule  $\frac{\beta \tau}{\alpha + \tau}$  représentera en gros pour ainsi dire la marche de la

quantité  $1. \frac{p}{p_1}$ ; on peut s'expliquer par là comment il se fait qu'elle puisse servir comme formule empirique pour la détermination des forces élastiques des vapeurs, en y regardant les constantes  $\alpha$  et  $\beta$  comme arbitraires au lieu de leur donner

1) [Les hypothèses inexactes que nous faisons en passant dans ce qui suit n'ont pas d'autre but que d'éclaircir la formule posée par Roche et déduite de considérations théoriques par Holtzmann et par d'autres auteurs pour la force élastique des vapeurs, et de montrer, d'un côté, pourquoi elle est approximativement vraie; d'un autre côté, pourquoi elle n'est pas exacte. 1864.]

les valeurs déterminées par leur signification; mais on ne doit pas la regarder comme *parfaitement* fondée en théorie, comme on l'a fait dans quelques ouvrages.

Nous allons appliquer maintenant l'équation  $(V_a)$  à rechercher pour la vapeur d'eau, pour laquelle nous possédons le plus de données expérimentales, combien elle s'écarte des lois de Mariotte et de Gay-Lussac à son maximum de densité; cet écart peut n'être pas insignifiant, puisqu'il est déjà considérable pour l'acide carbonique et l'acide sulfureux à des températures et à des tensions auxquelles ils sont encore loin de leur condensation.

L'équation  $(V_a)$  peut se mettre sous la forme :

$$(22) \quad Ap(s - \sigma) \frac{a}{a+t} = \frac{ar}{(a+t)^2} \frac{1}{p} \frac{dp}{dt}$$

Si les lois de Mariotte et de Gay-Lussac étaient exactes, le premier membre devrait être à peu près constant; car ces lois donneraient immédiatement d'après (20) :

$$Aps \frac{a}{a+t} = ARa,$$

et l'on peut remplacer avec beaucoup d'approximation  $s$  par  $s - \sigma$ . Cette expression est donc particulièrement propre à faire voir si la vapeur s'écarte de ces lois, en comparant entre elles les véritables valeurs de cette expression, que l'on peut calculer au moyen du second membre de la formule (22). J'ai fait ce calcul pour un certain nombre de températures, en employant pour  $r$  et  $p$  les nombres donnés par Regnault <sup>1)</sup>.

Pour ce qui regarde la *chaleur latente*, la quantité de chaleur  $\lambda$  nécessaire pour élever l'unité de poids d'eau de  $0^\circ$  à  $t^\circ$  et la vaporiser à cette température, peut s'exprimer d'après Regnault <sup>2)</sup> avec assez d'approximation par la formule :

$$(23) \quad \lambda = 606,5 + 0,303 t.$$

1) *Mémoires de l'Institut de France*, t. XXI (1847).

2) *Id.*, mém. IX, et *Annales de Poggendorff*, t. 78.

Mais, d'après la signification de  $\lambda$ , on a :

$$(23_a) \quad \lambda = r + \int_0^t c dt.$$

Regnault a donné dans un autre travail <sup>1)</sup> la formule suivante pour cette quantité  $c$ , qui représente la chaleur spécifique de l'eau :

$$(23_b) \quad c = 1 + 0,00004t + 0,000009 t^2.$$

Au moyen de ces deux équations, on tire de (23) l'expression suivante pour la chaleur latente :

$$(24) \quad r = 606,5 - 0,695t - 0,00002t^2 - 0,0000003 t^3 \text{ } ^2).$$

Quant à ce qui concerne la pression, Regnault <sup>3)</sup> a employé une construction graphique pour déduire de ses nombreuses observations les valeurs les plus probables; il a tracé

1) *Mémoires de l'Institut de France*, mém. X.

2) Dans la plus grande partie de ses expériences, Regnault a plutôt déterminé la chaleur qui redevient libre par la condensation de la vapeur que celle qui devient latente par la vaporisation; or, nous avons vu que, si le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail est exact, la quantité de chaleur fournie par la condensation d'un certain poids de vapeur n'est pas nécessairement la même que celle qu'elle a absorbée pour se former; on peut donc se demander s'il ne se serait pas présenté de ces différences dans les expériences de Regnault, de sorte que la formule donnée pour  $r$  ne serait pas exacte. Je crois cependant que ce résultat n'est pas à craindre, parce que Regnault a opéré de telle sorte que la condensation de la vapeur avait lieu sous la même pression que sa formation, c'est-à-dire à peu près sous la pression maximum correspondante à la température observée, et dans ce cas, la condensation devrait produire autant de chaleur que la vaporisation en avait consommé.

(Dans l'un des mémoires suivants, j'ai proposé d'employer pour la chaleur latente au lieu de l'expression (24) celle que voici :

$$r = 607 - 0,708t,$$

qui donne à très-peu près les mêmes valeurs pour  $r$  et qui est beaucoup plus commode. 1864.]

3) *Lieu cité*, mém. VIII.

des courbes dont les abscisses représentent la température, et les ordonnées la pression  $p$ , et qui s'étendent de  $-33^\circ$  à  $230^\circ$ . De  $100^\circ$  à  $230^\circ$ , il a aussi construit une courbe dont les ordonnées ne représentent pas  $p$  même, mais les logarithmes de  $p$ . Ces constructions ont donné les valeurs suivantes, qui doivent être considérées comme le résultat immédiat de ses observations, tandis que les tables plus complètes, renfermées dans le mémoire, sont calculées au moyen de formules dont le choix et la détermination reposent sur les valeurs mêmes.

## II.

$t$ en degrés cent. du thermomètre à air.	$p$ EN MILLIM.	$t$ en degrés cent. du thermomètre à air.	$p$ EN MILLIM.	
			d'après la courbe des nombres.	d'après la courbe des logarithmes <sup>1)</sup> .
$-20^\circ$	0,91	110°	1073,7	1073,3
$-10$	2,08	120	1489,0	1490,7
0	4,60	130	2029,0	2030,5
10	9,16	140	2713,0	2711,5
20	17,39	150	3572,0	3573,5
30	31,55	160	4647,0	4651,6
40	54,91	170	5960,0	5956,7
50	91,98	180	7545,0	7537,0
60	148,79	190	9428,0	9425,4
70	233,09	200	11660,0	11679,0
80	354,64	210	14308,0	14325,0
90	525,45	220	17390,0	17390,0
100	760,00	230	20915,0	20927,0 <sup>2)</sup>

1) Au lieu de donner dans cette colonne les logarithmes immédiatement fournis par la courbe et qui se trouvent dans le travail de Regnault, j'ai donné les nombres correspondants, afin qu'on puisse les comparer plus aisément aux valeurs de la colonne précédente.

2) [Il eût été plus commode d'employer les valeurs de la force élastique que Regnault a calculées de degré en degré à l'aide de formules empiriques et qu'il a données dans son grand tableau; mais, après un essai de cette nature, j'ai trouvé qu'il valait mieux dans cette recher-

Afin d'effectuer au moyen de ces données le calcul proposé, j'ai d'abord déterminé, d'après le tableau précédent, les valeurs de  $\frac{1}{p} \frac{dp}{dt}$  pour les températures  $-15^\circ$ ,  $-5^\circ$ ,  $5^\circ$ ,  $15^\circ$ , etc.; voici de quelle manière j'ai procédé: comme la quantité  $\frac{1}{p} \frac{dp}{dt}$  ne décroît que lentement à mesure que la température

croît, j'ai considéré le décroissement comme uniforme pour chaque intervalle de  $10^\circ$ , ainsi de  $-20^\circ$  à  $-10^\circ$ , de  $-10^\circ$  à  $0^\circ$ , etc.; de sorte que je pouvais regarder la valeur correspondante à  $25^\circ$  comme la moyenne de toutes les valeurs entre  $20^\circ$  et  $30^\circ$ . Je pouvais donc me servir de la formule suivante,

$$\text{puisque } \frac{1}{p} \frac{dp}{dt} = \frac{d(\log p)}{dt} :$$

$$\left(\frac{1}{p} \frac{dp}{dt}\right)_{25^\circ} = \frac{1 \cdot p_{30^\circ} - 1 \cdot p_{20^\circ}}{10},$$

ou bien :

$$(25) \quad \left(\frac{1}{p} \frac{dp}{dt}\right)_{25^\circ} = \frac{1 \cdot p_{30^\circ} - 1 \cdot p_{20^\circ}}{10 \cdot M},$$

où  $l$  désigne les logarithmes de Briggs, et  $M$  le module de ce système. A l'aide de ces valeurs de  $\frac{1}{p} \frac{dp}{dt}$  et de celles de  $r$  données par l'équation (24), ainsi que de la valeur 273 de  $a$ , j'ai calculé celles du second membre de (22), et par suite celles de  $Ap(s - \sigma) \frac{a}{a+t}$  pour les températures  $-15^\circ$ ,  $-5^\circ$ ,  $5^\circ$ , etc.; et je les ai consignées dans la seconde colonne du tableau suivant. Pour les températures supérieures à  $100^\circ$ , j'ai employé chacune des deux séries de valeurs de  $p$  données plus haut, et écrit à côté l'un de l'autre les résultats qu'elles ont fournis.

che revenir aux valeurs qui ont été trouvées sans formule empirique, par la mesure directe sur les courbes construites d'après les observations, parce que ces valeurs, qui représentent dans toute leur pureté les résultats de l'expérience, sont particulièrement propres à la comparaison avec des résultats théoriques. 1864.]

J'indiquerai plus bas la signification de la troisième et de la quatrième colonne.

## III.

1. $t$ en degrés cent. du thermomètre à air.	$Ap(s - \sigma) \frac{a}{a+t}$		4. DIFFÉRENCES.
	2. d'après les résultats des expériences.	3. d'après l'équation (27).	
-15°	30,61	30,61	0,00
-5	29,21	30,54	+1,33
5	30,93	30,46	-0,47
15	30,60	30,38	-0,22
25	30,40	30,30	-0,10
35	30,23	30,20	-0,03
45	30,10	30,10	0,00
55	29,98	30,00	+0,02
65	29,88	29,88	0,00
75	29,76	29,76	0,00
85	29,65	29,63	-0,02
95	29,49	29,48	-0,01
105	29,47	29,50	-0,14
115	29,16	29,02	+0,11
125	28,89	28,93	+0,10
135	28,88	29,01	+0,08
145	28,65	28,40	-0,05
155	28,16	28,25	+0,22
165	28,02	28,19	+0,12
175	27,84	27,90	+0,05
185	27,76	27,67	-0,14
195	27,45	27,20	-0,12
205	26,89	26,94	+0,13
215	26,56	26,79	+0,12
225	26,64	26,50	-0,32

Ce tableau montre immédiatement que  $Ap(s - \sigma) \frac{a}{a+t}$  n'est pas constant, comme il devrait l'être si les lois de Mariotte et de Gay-Lussac étaient exactes, mais qu'il décroît sensiblement à mesure que la température augmente. Entre  $35^\circ$  et  $95^\circ$  ce

décroissement est très-uniforme. Avant 35°, surtout dans le voisinage de 0°, il y a de grandes irrégularités qui s'expliquent simplement par cette raison que la pression  $p$  et son coefficient différentiel  $\frac{dp}{dt}$  sont alors très-faibles, et que de petites inexactitudes, comprises entre les limites des erreurs d'observation, peuvent avoir *relativement* une grande importance. Il faut ajouter à cela que la courbe au moyen de laquelle les valeurs de  $p$  ont été déterminées, n'a pas été construite d'un trait de — 33° à 100°, mais est interrompue à 0° pour ménager l'espace, de sorte qu'à cette température on ne pouvait pas en déterminer la marche avec autant de certitude qu'à l'intérieur des parties situées en deçà ou au delà de 0°. D'après la manière dont les écarts se produisent dans le tableau précédent, il semble que la valeur de  $p$  adoptée pour 0°, c'est-à-dire 4<sup>mm</sup>,60 est un peu trop forte; car, s'il en est ainsi, les valeurs de  $Ap(s - \sigma) \frac{a}{a+t}$  doivent être trop petites pour les températures immédiatement inférieures à 0° et trop grandes pour celles qui sont supérieures à 0°<sup>1</sup>).

1) [Il faut se rappeler que les valeurs de  $Ap(s - \sigma) \frac{a}{a+t}$  ont été calculées d'après la formule  $\frac{nr}{(a+t)^2} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$  de l'équation (22). Si donc la valeur de  $p$  et par suite celle de  $1/p$  pour 0° est trop forte, on doit admettre que les valeurs du coefficient différentiel de  $1/p$  ou de  $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$  sont trop fortes immédiatement au-dessous de 0° et trop faibles immédiatement au-dessus, ce qui rend la formule précédente, où cette valeur est en dénominateur, inexacte en sens contraire. Pour les températures au-dessous de 0°, il y a encore une autre circonstance dont on doit tenir compte. J'ai rapporté les valeurs de  $p$  données par Regnault lui-même pour des températures inférieures à 0°, au cas où la vapeur est en contact avec l'eau, ce qui est possible, puisque celle-ci, dans des circonstances favorables, peut rester à l'état liquide fort au-dessous de 0°. D'après cela, j'ai compris (à toutes les températures) dans la quantité  $r$ , qui se trouve au numérateur de la formule, la quantité de chaleur nécessaire pour vaporiser l'eau à l'état liquide. Mais si l'on ad-

De même, au delà de 100°, les valeurs de cette expression ne décroissent pas aussi régulièrement qu'entre 35° et 95°; mais, du moins, elles suivent en général une marche uniforme; surtout si l'on fait une construction graphique, on trouve que la courbe, qui, dans ce dernier intervalle, relie presque exactement tous les points déterminés par les nombres renfermés dans la table, se prolonge d'une manière très-naturelle jusqu'à 230° en passant entre ces points, qui se trouvent uniformément distribués au-dessus et au-dessous d'elle.

La marche de cette courbe peut être représentée assez exactement dans toute l'étendue de la table par une équation de la forme

$$(26) \quad Ap(s - \sigma) \frac{a}{a+t} = m - ne^{kt},$$

met que les valeurs de  $p$  données pour les températures inférieures à 0° se rapportent au cas où la vapeur est en contact avec de la glace, on devra prendre pour  $r$  la quantité de chaleur qui est employée à vaporiser de la glace. Pour la température 0° même, on obtiendra cette quantité de chaleur en ajoutant à celle qui est nécessaire pour la vaporisation de l'eau la chaleur latente de fusion, ce qui donne 606,5 + 79 = 685,5. Pour les températures inférieures à 0°, ce procédé n'est pas rigoureusement exact; cependant il doit l'être à très-peu près, si l'on tient compte des différences qui se présentent dans la chaleur latente de fusion pour les différentes températures. Si l'on calcule de

cette manière, pour la température — 5°, la valeur de  $Ap(s - \sigma) \frac{a}{a+t}$  d'après la formule précédente, au lieu du nombre 29,21 donné plus haut, on obtient 32,93. Si l'on compare ce nombre à ceux qui se rapportent aux températures supérieures à 0°, c'est-à-dire à 5°, 15°, etc., on trouve qu'il s'écarte en sens contraire, et plus même que le nombre précédent 29,21. Il se présente donc des irrégularités dans la marche des nombres, de quelque manière qu'on entende les observations de Regnault. Ces irrégularités dans les basses températures s'expliquent, comme il a été dit, par cette raison que les forces élastiques correspondantes sont si petites, que des erreurs d'observation qui sont insignifiantes, quant aux valeurs absolues, peuvent devenir relativement importantes, et par suite on doit accorder moins de confiance aux nombres de la table précédente correspondant à de basses températures qu'à ceux qui répondent à des températures moyennes ou élevées. 1864.]

où  $e$  est la base des logarithmes naturels,  $m$ ,  $n$  et  $k$ , des constantes. Si l'on détermine ces dernières au moyen des valeurs que donne la courbe pour  $45^\circ$ ,  $125^\circ$  et  $205^\circ$ , on trouve :

$$(26_a) \quad m = 31,549; \quad n = 1,0486; \quad k = 0,007138;$$

et, si l'on introduit enfin les logarithmes de Briggs pour plus de facilité, l'on obtient :

$$(27) \quad 1. \left[ 31,549 - Ap(s - \sigma) \frac{a}{a + t} \right] = 0,0206 + 0,003100t.$$

C'est d'après cette équation qu'ont été calculés les nombres renfermés dans la troisième colonne; et dans la quatrième, se trouvent les différences que présentent ces nombres avec ceux de la seconde.

De ce qui précède, on déduit aisément une formule qui permettra de reconnaître, encore plus aisément, de quelle manière la vapeur s'écarte des lois de Mariotte et de Gay-Lussac. D'après ces lois, on devrait poser, en vertu de l'équation (20), et en désignant par  $ps_0$  la valeur de  $ps$  à  $0^\circ$  :

$$\frac{ps}{ps_0} = \frac{a + t}{a};$$

et l'on obtiendrait pour le coefficient différentiel  $\frac{d}{dt} \left( \frac{ps}{ps_0} \right)$  une quantité constante, à savoir le coefficient de dilatation  $\frac{t}{a} = 0,003665$ .

Au lieu de ce résultat, la formule (26) donne, en y remplaçant simplement  $s - \sigma$  par  $s$  :

$$(28) \quad \frac{ps}{ps_0} = \frac{m - ne^{kt}}{m - n} \cdot \frac{a + t}{a};$$

d'où résulte :

$$(29) \quad \frac{d}{dt} \left( \frac{ps}{ps_0} \right) = \frac{1}{a} \cdot \frac{m - n [1 + k(a + t)] e^{kt}}{m - n}.$$

Ce coefficient différentiel n'est donc pas une constante, mais une fonction qui décroît quand la température augmente, et qui prend entre autres les valeurs suivantes, en mettant pour  $m$ ,  $n$  et  $k$ , les valeurs données par (26<sub>a</sub>) :

IV.

$t$	$\frac{d}{dt} \left( \frac{ps}{ps_0} \right)$	$t$	$\frac{d}{dt} \left( \frac{ps}{ps_0} \right)$	$t$	$\frac{d}{dt} \left( \frac{ps}{ps_0} \right)$
$0^\circ$	0,00312	$70^\circ$	0,00307	$140^\circ$	0,00244
10	0,00338	80	0,00300	150	0,00231
20	0,00334	90	0,00293	160	0,00217
30	0,00329	100	0,00285	170	0,00203
40	0,00325	110	0,00276	180	0,00187
50	0,00319	120	0,00266	190	0,00168
60	0,00314	130	0,00256	200	0,00149

On voit par là que la vapeur, à de basses températures, ne s'écarte que faiblement des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, mais qu'à des températures plus élevées, à  $100^\circ$  et au delà, ces lois ne peuvent inspirer aucune confiance.

Il peut paraître étonnant, au premier abord, que les valeurs trouvées pour  $\frac{d}{dt} \left( \frac{ps}{ps_0} \right)$  sont plus petites que 0,003665, tandis qu'on sait que pour les gaz qui s'écartent le plus de ces lois, comme l'acide carbonique et l'acide sulfureux, le coefficient de dilatation n'est pas plus petit, mais plus grand que ce nombre. Mais on ne doit confondre le quotient différentiel calculé précédemment, ni avec le coefficient de dilatation proprement dit, qui se rapporte à l'accroissement de volume sous pression constante, ni avec le nombre que l'on obtient en élevant la température sous volume constant, et observant l'accroissement de la force expansive; il s'agit ici d'un troisième cas particulier du quotient différentiel  $\frac{d}{dt} \left( \frac{ps}{ps_0} \right)$ , c'est-à-dire du cas où, en même temps que la température s'élève, la pression croît

dans un rapport aussi grand que celui dans lequel elle croît pour la vapeur d'eau restant à son maximum de densité; c'est ce cas aussi que nous devons examiner pour l'acide carbonique, si nous voulons établir une comparaison.

La vapeur d'eau a, vers 108°, une force élastique de 1 mètre, et à 129°  $\frac{1}{2}$  celle-ci est de 2 mètres. Voyons donc comment se comporte l'acide carbonique lorsqu'il s'échauffe de 21°  $\frac{1}{2}$  et que sa pression s'est en même temps accrue de 1 mètre à 2 mètres. D'après Regnault <sup>1)</sup>, le coefficient de dilatation de l'acide carbonique sous pression constante est 0,003710, si celle-ci est de 760 millim., et 0,003846 quand la pression est de 1500 millim. Pour une pression de 1500 millim., c'est-à-dire la moyenne entre 1 et 2 mètres, on obtiendra donc, en regardant l'accroissement du coefficient de dilatation comme proportionnel à l'accroissement de pression, la valeur 0,003767. Par suite si l'on élève, sous cette pression moyenne, la température de l'acide carbonique de 0° à 21°  $\frac{1}{2}$ , la quantité  $\frac{pv}{pv_0}$  croîtrait de 1 à  $1 + 0,003767 \times 21,5 = 1,08099$ . — Il résulte d'autres expériences de Regnault <sup>2)</sup> que, si l'acide carbonique à 0° environ et sous la pression de 1 m., est soumis à une pression de 1<sup>m</sup>,98292, la quantité  $pv$  décroît dans le rapport de 1 : 0,99146, ce qui donne, pour un accroissement de pression de 1 mètre à 2 mètres, un décroissement dans le rapport de 1 : 0,99131. Si ces deux choses, l'élévation de température de 0° à 21°  $\frac{1}{2}$ , et l'accroissement de pression de 1 mètre à 2 mètres se passent à la fois, la quantité  $\frac{pv}{pv_0}$  doit croître à très-peu près dans le rapport de 1 à  $1,08099 \times 0,99131 = 1,071596$ , et l'on obtient ainsi pour la valeur moyenne

du quotient différentiel  $\frac{d}{dt} \left( \frac{pv}{pv_0} \right)$ :

$$\frac{0,071596}{21,5} = 0,00333.$$

1) Mémoires de l'Institut, t. XXI, mém. I.

2) Id., mém. VI.

On voit donc que, pour le cas dont il s'agit, on obtient déjà pour l'acide carbonique une valeur plus petite que 0,003665; et ce même résultat est d'autant moins étonnant pour la vapeur à son maximum de densité.

Si l'on voulait, au contraire, déterminer le coefficient de dilatation propre de la vapeur, c'est-à-dire le nombre qui indique de combien une certaine quantité de vapeur se dilate lorsqu'on l'échauffe sous pression constante après l'avoir prise, à une température déterminée, à son maximum de densité, et l'avoir séparée de l'eau, on trouverait certainement une valeur qui serait *plus grande*, ou même *considérablement plus grande* que 0,003665.

On déduit aisément de l'équation (26) les volumes relatifs de l'unité de poids de la vapeur à son maximum de densité pour les différentes températures, rapportés au volume correspondant à une température déterminée. Pour pouvoir calculer au moyen de la même équation les volumes *absolus* avec une exactitude suffisante, il faudrait connaître la valeur de la constante A d'une manière plus certaine qu'on ne la connaît jusqu'à ce jour <sup>1)</sup>.

Il s'agit maintenant de savoir s'il y a quelque autre moyen de déterminer avec certitude l'un de ces volumes, pour pouvoir déduire les valeurs absolues des autres, de leurs valeurs relatives. A la vérité, il a déjà été fait quelques expériences sur le poids spécifique de la vapeur d'eau; mais je crois que, pour le cas où elle est à son maximum de densité, les résultats ne sont pas encore décisifs. Les nombres que l'on donne ordinairement, et particulièrement celui qu'a trouvé Gay-

1) Lorsque j'écrivais ceci, Joule n'avait pas encore donné la valeur qu'il regarde comme le résultat le plus probable de ses expériences sur l'équivalent mécanique de la chaleur. Les valeurs qu'il avait déduites de différents procédés, et dont quelques-unes sont données à la fin de ce Mémoire, concordent assez bien entre elles, eu égard à la difficulté des expériences, pour ne laisser aucun doute sur la vérité de l'équivalence de la chaleur et du travail, pas assez toutefois pour pouvoir en déduire une valeur qui permit de calculer avec une exactitude satisfaisante les volumes de la vapeur aux différentes températures. 1864.]



Lussac: 0,6235, concordent assez bien avec la valeur théorique que l'on obtient si l'on admet que 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène donnent, par leur combinaison, 2 volumes de vapeur d'eau, valeur qui est :

$$\frac{2 \times 0,06926 + 1,10563}{2} = 0,622.$$

Mais ces nombres reposent sur des expériences qui n'ont pas été faites à des températures pour lesquelles la pression observée était égale à la force expansive maxima, mais à des températures plus élevées.

Dans cet état, la vapeur devait suivre approximativement les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, et cela explique l'accord entre le chiffre trouvé et la valeur théorique. Mais étendre ce résultat, par l'application des mêmes lois à la vapeur à son maximum de densité, ce serait se mettre en contradiction avec les résultats trouvés précédemment ; car la table IV signale déjà des écarts trop prononcés pour les températures auxquelles se rapportent ces déterminations. Et, en effet, des expériences, dans lesquelles la vapeur a réellement été observée à son maximum de densité, ont en général donné des chiffres plus forts ; et Regnault a démontré <sup>1)</sup> que, même à des températures peu supérieures à 30°, la vapeur qui se développe dans le vide ne fournit de résultats concordants avec la valeur théorique, que quand sa force élastique n'est que les 0,8 du maximum correspondant à cette température. Pour une tension supérieure, les valeurs observées deviennent plus grandes que la valeur théorique autrefois admise. Cependant, cette expérience ne décide pas encore définitivement la question, parce qu'on peut se demander, comme le dit Regnault, si l'écart provient réellement de ce que le poids spécifique de la vapeur est plus grand, ou de ce qu'il s'est condensé une certaine quantité d'eau sur les parois du ballon de verre. D'autres expériences, dans lesquelles la vapeur, au lieu de se développer

1) *Annales de chimie et de physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XV, p. 148.

dans le vide, imprégnait un courant d'air jusqu'à saturation, ont donné des résultats qui étaient assez à l'abri de cette irrégularité <sup>1)</sup> ; mais, quelque importants qu'ils soient sous d'autres rapports, ils ne permettent de tirer aucune conclusion certaine sur la manière dont se comporte la vapeur dans le vide.

En présence de cette incertitude, la considération suivante pourra peut-être servir à combler la lacune. La table IV montre que la vapeur, à son maximum de densité, suit d'autant mieux les lois de Mariotte et de Gay-Lussac que sa température est plus basse, et l'on doit conclure de là que son poids spécifique approche aussi plus de la valeur théorique à des basses températures, qu'à des températures élevées. Si donc on regarde cette valeur 0,622 comme exacte à 0°, et que l'on calcule les valeurs de  $d$  à des températures élevées, au moyen de l'équation suivante, déduite de (26) :

$$(30) \quad d = 0,622 \cdot \frac{m - n}{m - ne^{kt}} \quad ^2),$$

on obtiendra des nombres beaucoup plus probables que si-

1) *Annales de chimie et de physique*, pages 158 et suiv.

2) [La quantité  $d$  représente la densité de la vapeur comparée à celle de l'air atmosphérique à la même température et sous la même pression. Soit, comme plus haut,  $s$  le volume de l'unité de poids de la vapeur, et soit  $v$  le volume de l'unité de poids de l'air atmosphérique à la même température et sous la même pression, on aura :

$$d = \frac{v}{s}.$$

Or, d'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, si  $p_0$  et  $v_0$  se rapportent à 0°, on a :

$$v = \frac{p_0 v_0}{p} \cdot \frac{a + t}{a}.$$

Et d'après (26), en y négligeant  $\sigma$  :

$$s = \frac{1}{Ap} \cdot \frac{a + t}{a} (m - ne^{kt}).$$

En remplaçant ces valeurs de  $v$  et de  $s$  dans  $d$  :

On voulait adopter 0,622 pour toutes les températures. La table suivante donne quelques-uns de ces nombres.

V.

$t$	0°	50°	100°	150°	200°
$d$	0,622	0,631	0,645	0,666	0,698

A la rigueur, on devrait encore aller plus loin. On voit dans la table III que les valeurs de  $Ap(s-\sigma) \frac{a}{a+t}$  s'approchent, à mesure que la température décroît, d'une limite qui n'est pas encore atteinte aux températures les plus basses de la table; et ce n'est qu'à cette limite que l'on peut accepter les lois de Mariotte et de Gay-Lussac ainsi que le poids spécifique 0,622. Il s'agit de savoir quelle est cette limite. Si l'on pouvait regarder la formule (26) comme valable pour des températures inférieures à  $-15^\circ$ , il suffirait de prendre la valeur qui en est comme l'asymptote  $m = 31,549$ , et l'on aurait, au lieu de (30), l'équation

$$(31) \quad d = 0,622 \cdot \frac{m}{m - ne^{kt}}$$

$$d = \frac{Ap_0 v_0}{m - ne^{kt}}$$

Et si l'on désigne par  $d_0$  la valeur de  $d$  à  $0^\circ$ :

$$d_0 = \frac{Ap_0 v_0}{m - n}$$

Éliminant au moyen de cette équation le produit  $Ap_0 v_0$ , la précédente devient:

$$d = d_0 \frac{m - n}{m - ne^{kt}}$$

où il suffit de remplacer  $d_0$  par 0,622 pour obtenir l'équation (30). 1864.]

Celle-ci donnerait déjà pour  $0^\circ$  un poids spécifique 0,643 au lieu de 0,622, et l'on devrait augmenter tous les nombres de la table précédente dans le même rapport.

Mais nous ne sommes pas fondé à étendre aussi loin l'application de la formule (26), parce qu'elle n'a été qu'empiriquement déduite des valeurs renfermées dans la table III, et que celles qui répondent aux plus basses températures sont déjà assez incertaines. Nous devons donc regarder provisoirement la va-

leur limite de  $Ap(s-\sigma) \frac{a}{a+t}$  comme inconnue, et nous contenter de l'approximation que comportent les nombres de la table précédente; mais, du moins, nous pouvons conclure que ces nombres sont plutôt trop faibles que trop forts <sup>1)</sup>.

Si l'on combine l'équation (Va) avec l'équation (III.), déduite du premier principe, pour en éliminer  $A(s-\sigma) \frac{dp}{dt}$ , on obtiendra :

$$(32) \quad \frac{dr}{dt} + c - h = \frac{r}{a+t}$$

Cette équation permet de déterminer la quantité  $h$  que nous savons déjà être négative. En mettant pour  $c$  et  $r$  les expressions données par (23b) et (24) et pour  $a$  le nombre 273, on aura :

$$(33) \quad h = 0,305 - \frac{606,5 - 0,695t - 0,00002t^2 - 0,0000003t^3}{273 + t} \text{ } ^2)$$

1) [Nous avons comparé dans l'Addition C cette détermination théorique de la densité de la vapeur avec les résultats d'expériences plus récentes.]

2) [Si l'on emploie pour  $r$  la formule plus simple donnée en note au lieu de (24) :

$$r = 607 - 0,708t,$$

et que l'on conserve pour  $\frac{dr}{dt} + c$  la valeur 0,305 donnée par Regnault,

on obtiendra pour  $h$  la formule suivante :

et l'on déduira de là, entre autres valeurs de  $h$ , les suivantes :

## VI.

$t$	0°	50°	100°	150°	200°
$h$	-1,916	-1,465	-1,133	-0,879	-0,676 1)

Nous pourrions appliquer l'équation ( $V_a$ ) aux vapeurs de tous les liquides, de la même manière qu'à la vapeur d'eau, et comparer entre eux les différents résultats que nous obtiendrions, comme cela a été fait pour les nombres calculés par Clapeyron et renfermés dans la table I. Mais nous n'aborderons pas ces applications 2).

Nous devons tâcher de déterminer maintenant, au moins

$$h = 0,305 - \frac{607 - 0,708t}{273 + t},$$

à laquelle on peut encore donner la forme plus commode :

$$h = 1,013 - \frac{800,3}{273 + t}. \quad 1864.]$$

1) [La conclusion que la quantité  $h$  est négative a été aussi tirée par Rankine dans un travail qui a paru presque en même temps que le mien (*Trans. of the Royal Soc. of Edinb.*, vol. XX), et dans lequel cette quantité est désignée par  $K_s$ . Mais l'équation (32), qui sert à la détermination numérique de  $h$ , n'a pas été donnée par Rankine, parce qu'il lui manquait le second principe indispensable de la théorie mécanique de la chaleur. L'équation qu'il donne dans son travail sous le n° (30) pour la détermination de cette quantité concorderait avec l'équation (III) que j'ai déduite du premier principe, si Rankine n'avait pas appliqué aux vapeurs saturées les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, ce que je n'ai pas fait. 1864.]

2) [Les données d'expériences nécessaires pour ces applications étaient encore alors trop rares et trop incertaines pour qu'il pût paraître utile de poursuivre ce sujet. Mais, depuis que Regnault a publié la seconde série de ses précieuses expériences (*Relation des expériences*, t. II), où il donne, pour un grand nombre de liquides, la chaleur la-

approximativement, la valeur numérique de la constante  $A$ , ou, comme on le fait plus habituellement, celle de  $\frac{1}{A}$ , c'est-à-dire de l'équivalent du travail pour une calorie 1).

A cet effet, nous pouvons d'abord nous servir de l'équation (10a) établie pour les gaz permanents; ce procédé est celui qui a été suivi par Mayer et par Holtzmann.

Cette équation est :

$$c' = c + AR,$$

et si l'on y remplace  $c$  par  $\frac{c'}{k}$ , il vient :

$$(34) \quad \frac{1}{A} = \frac{k \cdot R}{(k-1)c'}.$$

Pour l'air atmosphérique, on prend généralement  $c'$  égal à 0,267 d'après de Laroche et Bérard, et  $k$  égal à 1,421 d'après Dulong.

En outre, pour déterminer  $R = \frac{p_0 v_0}{a + t_0}$ , on sait que la pression d'une atmosphère (760 millim.) par mètre carré est de 10333 kilogrammes, et que le volume d'un kilogramme d'air atmosphérique sous la même pression et à la température 0°, est 0,7733 mètre cube. De là résulte :

$$R = \frac{10333 \cdot 0,7733}{273} = 29,26,$$

et par suite :

$$\frac{1}{A} = \frac{1,421 \cdot 29,26}{0,421 \cdot 0,267} = 370.$$

tenté et la chaleur spécifique, ainsi que les tensions de leurs vapeurs, comme il l'a fait pour l'eau dans la première série, il est facile d'appliquer à ces liquides les calculs établis plus haut pour la vapeur d'eau. 1864.]

1) [Que l'on nomme habituellement aujourd'hui l'équivalent mécanique de la chaleur. 1864.]

Cela veut dire que la consommation d'une calorie (la chaleur nécessaire pour élever 1 kilogramme d'eau de 0° à 1°) peut soulever 370 kilogrammes à la hauteur de 1 mètre. Mais ce chiffre ne mérite pas grande confiance à cause de l'incertitude des nombres 0,267 et 1,421. Holtzmann fixe les limites entre lesquelles il peut tomber à 343 et 429<sup>1)</sup>.

Nous pouvons également employer l'équation ( $V_a$ ) trouvée pour les vapeurs. Si nous l'appliquons à la vapeur d'eau, nous pourrions utiliser les déterminations précédentes, dont le résultat est consigné dans l'équation (26). En prenant la température égale à 100°, et la pression correspondante  $p$  égale à 1 atm. = 10333 kil., il vient :

$$(35) \quad \frac{1}{A} = 237(s - \sigma)^2.$$

En prenant avec Gay-Lussac 0,6235 pour le poids spécifique de la vapeur d'eau, on obtient  $s = 1,696$ , et par suite :

1) [L'incertitude des nombres employés dans le calcul qui précède a été récemment confirmée par Regnault: il a trouvé pour la chaleur spécifique de l'air, au lieu du nombre 0,267 auquel on accordait le plus de confiance, 0,2375. Si l'on emploie celui-ci dans le calcul qui précède, on obtient pour l'équivalent mécanique de la chaleur la valeur 416 au lieu de 370. En outre, si l'on prend pour le rapport des deux chaleurs spécifiques, au lieu de 1,421, le nombre 1,410, qui se rapproche peut-être davantage de la vérité, on obtient pour résultat 424. Du reste, je serai remarquer en passant que le nombre 29,26 donné dans le texte, doit être changé en 29,27, ce qui n'a toutefois pas d'influence sur les trois premiers chiffres du résultat. 1864.]

2) [Il va de soi que l'on peut déduire directement cette équation de l'équation ( $V_a$ ). Celle-ci donne en effet :

$$\frac{1}{A} = \frac{(a+t) \frac{dp}{dt}}{r} (s - \sigma).$$

La valeur du coefficient différentiel  $\frac{dp}{dt}$  exprimée en millimètres de mercure est d'après Regnault égale à 27,200 pour 100°, et en réduisant le nombre en kil. par mètre carré, on trouve 369,8. En mettant pour  $a+t$  et  $r$  les valeurs 373 et 536,5 correspondantes à 100°, on obtient l'équation (35). 1864.]

$$\frac{1}{A} = 437;$$

les nombres donnés dans la table I, et représentant les valeurs de  $C$  calculées au moyen de l'équation (V) par Clapeyron et Thomson, conduisent à des résultats analogues; si on les regarde, en effet, comme les valeurs de  $A(a+t)$  correspondantes aux températures inscrites dans la table, on obtiendra pour  $\frac{1}{A}$  toutes les valeurs comprises entre 416 et 462.

Mais nous avons déjà dit, plus haut, que le poids spécifique de la vapeur d'eau, donné par Gay-Lussac, est probablement un peu faible pour le cas où elle est à son maximum de densité; cette remarque peut s'appliquer aussi à la plupart des poids spécifiques ordinairement attribués aux autres vapeurs.

Il en résulte que les valeurs de  $\frac{1}{A}$ , calculées avec leur secours, doivent être regardées comme un peu trop grandes. Si l'on prend pour la vapeur d'eau à 100° le nombre 0,645 donné dans la table V, d'où résulte  $s = 1,638$ , on obtient :

$$\frac{1}{A} = 421,$$

valeur qui est peut-être encore un peu trop forte, mais probablement pas beaucoup. Nous pouvons donc, puisque ce résultat mérite la préférence sur celui qui a été obtenu au moyen de l'air atmosphérique, conclure que l'équivalent du travail pour une calorie est un peu supérieur à 400 kilogrammètres.

Comparons maintenant à ce résultat théorique ceux que Joule a obtenus par des procédés très-divers au moyen d'expériences directes. La chaleur produite par l'électro-magnétisme lui a fourni :

$$\frac{1}{A} = 460^1);$$

1) *Phil. Mag.*, XXIII, p. 441. Les chiffres donnés par l'auteur ont été réduits en mesures françaises.

celle que l'air atmosphérique absorbe dans sa dilatation :

$$\frac{1}{A} = 438 \text{ 1) ;}$$

et il a obtenu, comme moyenne de nombreuses expériences dans lesquelles il a observé la chaleur engendrée par le frottement de l'eau, du mercure et de la fonte :

$$\frac{1}{A} = 425 \text{ 2) .}$$

La concordance de ces trois nombres entre eux, malgré la difficulté des expériences, ne permet plus de douter de l'exactitude du principe de l'équivalence de la chaleur et du travail ; et la concordance de ces nombres avec le nombre 421, confirme de même l'exactitude du principe de Carnot, sous la forme qu'il a prise par sa liaison avec le premier principe.

1) *Phil. Mag.*, XXVI, p. 381.

2) *Id.*, XXXV, p. 534.

## ADDITIONS AU MÉMOIRE I (1864).

### Addition A. Page 33.

#### DÉDUCTION PLUS COMPLÈTE DE L'EXPRESSION DONNÉE DANS L'ÉQUATION (3) POUR LA CHALEUR CONSOMMÉE.

Dans les calculs au moyen desquels j'ai déduit dans le texte l'expression de la chaleur consommée, donnée par l'équation (3), j'ai négligé quelques termes qui n'ont pas d'influence sur le résultat, et que l'on néglige habituellement dans des cas analogues pour simplifier le calcul. Cette circonstance présente l'inconvénient de laisser peut-être au lecteur des doutes sur l'exactitude du résultat. J'ai donc cru utile de développer l'équation (3) d'une manière plus complète.

Il faut remarquer que le développement, comme celui qui est donné dans le texte, convient non-seulement à un gaz, mais à tout autre corps dont l'état est déterminé par sa température et son volume, et dont les changements de volume se font de telle sorte que la puissance et la résistance diffèrent toujours tellement peu l'une de l'autre, qu'on peut les regarder comme égales dans le calcul. Nous ne comptons comme force extérieure influant sur les changements de volume qu'une force agissant partout avec une égale intensité et normalement à la surface, force que nous désignons généralement sous le nom de *pression* ; et une force qui tirerait en sens contraire peut être regardée comme une pression négative.

Considérons la quantité de chaleur  $dQ$  qu'un corps doit recevoir pour que sa température s'accroisse de  $dt$  et son volume de  $dv$  ; on emploie ordinairement pour exprimer une différentielle telle que celle-là, qui dépend de deux variables indépendantes, l'équation :

$$(a) \quad dQ = \left( \frac{dQ}{dt} \right) dt + \left( \frac{dQ}{dv} \right) dv,$$

qui devient, en y faisant

$$(b) \quad \left(\frac{dQ}{dt}\right) = M \text{ et } \left(\frac{dQ}{dv}\right) = N :$$

$$(c) \quad dQ = Mdt + Ndv.$$

Mais cette équation est, à la rigueur, incomplète. L'expression complète de  $dQ$  renferme une infinité de termes qui sont du premier, du second, du troisième, etc., degré en  $dt$  et  $dv$ . En écrivant encore ceux du second degré et sous-entendant les autres, nous aurons :

$$(d) \quad dQ = Mdt + Ndv + \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{dM}{dt}\right) dt^2 + \left[ \left(\frac{dM}{dv}\right) + \left(\frac{dN}{dt}\right) \right] dt dv + \left(\frac{dN}{dv}\right) dv^2 \right\} + \text{etc.}$$

Or, il est clair que, quand il y a dans une expression des termes qui renferment les différentielles au premier degré, ceux qui sont du second degré ou d'un degré supérieur peuvent être négligés. C'est pourquoi l'on n'écrit habituellement dans l'équation précédente que les deux premiers termes du second membre. Mais si dans le calcul les termes du premier degré disparaissent, de sorte que dans le résultat final les termes les moins élevés sont du second degré, dès l'abord on doit tenir compte de ces termes, et ne négliger que les termes du troisième degré ou d'un degré supérieur. C'est ce qui a lieu dans le cas actuel, puisque l'expression de la chaleur consommée renferme comme facteur le produit  $dv dt$ , et est, par conséquent, du second degré. Le calcul a été effectué dans le texte de telle sorte que l'on n'y a négligé que des termes du second ordre, qui n'influent pas sur le résultat final; ce sont ces termes dont nous allons tenir compte dans le calcul suivant pour plus de rigueur.

Si l'on donne entre les variables  $t$  et  $v$  une relation quelconque, au moyen de laquelle on puisse considérer l'une comme fonction de l'autre, on pourra écrire l'équation (d) de telle sorte que les termes du second membre précèdent suivant les puissances croissantes d'une seule variable. Soit, par exemple,  $t$  fonction de  $v$ , et désignons de la manière suivante les coefficients différentiels de  $t$  par rapport à  $v$  :

$$\frac{dt}{dv} = \xi; \quad \frac{d^2t}{dv^2} = \xi'; \quad \text{etc.}$$

Nous aurons alors :

$$(e) \quad dt = \xi dv + \xi' \frac{dv^2}{2} + \text{etc.},$$

et, par suite, l'équation (d) deviendra :

$$(f) \quad dQ = (M\xi + N) dv + \left\{ \left(\frac{dM}{dt}\right) \xi^2 + \left[ \left(\frac{dM}{dv}\right) + \left(\frac{dN}{dt}\right) \right] \xi + \left(\frac{dN}{dv}\right) + M \xi' + \frac{dv^2}{2} + \text{etc.} \right\}$$

Si, au contraire, on regarde  $v$  comme fonction de  $t$  et qu'on désigne ses coefficients différentiels par :

$$\frac{dv}{dt} = \eta; \quad \frac{d^2v}{dt^2} = \eta'; \quad \text{etc.}$$

on aura :

$$(g) \quad dv = \eta dt + \eta' \frac{dt^2}{2} + \text{etc.},$$

et, par conséquent :

$$(h) \quad dQ = (M + N\eta) dt + \left\{ \left(\frac{dM}{dt}\right) + \left[ \left(\frac{dM}{dv}\right) + \left(\frac{dN}{dt}\right) \right] \eta + \left(\frac{dN}{dv}\right) \eta^2 + N\eta' \right\} \frac{dt^2}{2} + \text{etc.}$$

Nous allons appliquer ces équations aux quatre modifications auxquelles le gaz ou tout autre corps considéré est soumis, et qui s'opèrent suivant deux lois différentes.

Nous envisagerons d'abord les changements de volume qui ont lieu à température constante. Dans ce cas, les coefficients différentiels de  $t$  en  $v$ ,  $\xi$ ,  $\xi'$ , etc., sont égaux à zéro. Nous pourrions donc employer l'équation (f) à déterminer la quantité de chaleur que le corps doit recevoir pour que son volume initial s'accroisse de  $dv$  à température constante, et nous y négligerons tous les termes qui renferment  $\xi$ ,  $\xi'$ , etc., comme facteurs.

Nous obtiendrons ainsi, en nous arrêtant aux termes du second ordre, l'expression :

$$dQ = Ndv + \left(\frac{dN}{dv}\right) \frac{dv^2}{2}.$$

Pour exprimer de la même manière la quantité de chaleur que le corps doit recevoir pour passer, à la température  $t - dt$ , du volume  $v + \delta v$  au volume  $v + \delta v + d'v$ , nous aurons à remplacer dans l'équation précédente  $dv$  par  $d'v$ , et  $N$  et  $\left(\frac{dN}{dv}\right)$  par les valeurs qu'ils prennent pour la température  $t - dt$  et le volume  $v + \delta v$ . Si nous imaginons ces va-

leurs développées en séries ordonnées suivant  $dt$  et  $dv$ , nous pourrions nous arrêter pour  $N$ , qui se trouve multiplié par une différentielle dans l'équation, aux termes du premier ordre, puisque les suivants ne donneraient dans celle-ci que des termes supérieurs au second; nous remplacerons donc  $N$  par :

$$N + \left(\frac{dN}{dv}\right) \delta v - \left(\frac{dN}{dt}\right) dt.$$

Quant à la valeur de  $\left(\frac{dN}{dv}\right)$ , qui est multiplié dans l'équation par le carré d'une différentielle, nous pourrions négliger même les termes du premier ordre dans son développement, et nous borner simplement à la valeur primitive  $\left(\frac{dN}{dv}\right)$ . Nous obtiendrons ainsi, en désignant la chaleur absorbée par cette dilatation par  $d'Q$  :

$$d'Q = \left[ N + \left(\frac{dN}{dv}\right) \delta v - \left(\frac{dN}{dt}\right) dt \right] \delta v + \left(\frac{dN}{dv}\right) \frac{dv^2}{2}.$$

En soustrayant ces deux quantités de chaleur l'une de l'autre, nous aurons la *chaleur consommée* pendant toute la modification :

$$(i) \quad dQ - d'Q = Ndv - \left[ N + \left(\frac{dN}{dv}\right) \delta v - \left(\frac{dN}{dt}\right) dt \right] \delta v + \left(\frac{dN}{dv}\right) \frac{dv^2 - \delta v^2}{2}.$$

Cette expression ne diffère de celle donnée dans le texte sous le numéro (2) que par son dernier terme; et l'on voit aisément que ce terme n'est du second ordre qu'en apparence, car les différentielles  $dv$  et  $\delta v$  ne peuvent différer entre elles que d'une quantité infiniment petite relativement à elles-mêmes, et la différence  $dv^2 - \delta v^2$  est, par suite, une quantité infiniment petite d'un ordre supérieur au second.

Passons à l'autre espèce de changements de volume, dans laquelle le corps ne reçoit ni ne cède aucune quantité de chaleur. Dans ce cas, la température doit changer en même temps que le volume, et il s'agit, en regardant l'une de ces quantités comme variable indépendante, de déterminer les coefficients différentiels de l'autre; nous regarderons  $v$  comme fonction de  $t$ , et nous aurons à déterminer ses coefficients différentiels  $\eta$ ,  $\eta'$ , etc. Pour cela, nous nous servirons de l'équation (h) où nous ferons  $dQ = 0$ , ce qui donnera :

$$(k) \quad 0 = (M + N\eta) dt + \left\{ \left(\frac{dM}{dt}\right) + \left[ \left(\frac{dM}{dv}\right) + \left(\frac{dN}{dt}\right) \right] \eta + \left(\frac{dN}{dv}\right) \eta^2 + N\eta' \right\} \frac{dt^2}{2} + \text{etc.}$$

Puisque cette équation doit avoir lieu pour toutes les valeurs de  $dt$ , les coefficients de ses diverses puissances doivent être séparément nuls. En égalant à zéro le facteur de la première puissance, nous obtenons :

$$M + N\eta = 0,$$

d'où résulte :

$$(l) \quad \eta = -\frac{M}{N}.$$

Cette équation détermine la quantité  $\eta$  en fonction de  $t$  et de  $v$ . En égalant à zéro le facteur de la seconde puissance de  $dt$ , on obtiendrait une équation d'où l'on pourrait déduire  $\eta'$ ; mais il est inutile d'effectuer ce calcul, puisqu'on peut obtenir  $\eta'$  en différentiant complètement la valeur de  $\eta$  en  $t$ , c'est-à-dire en la différentiant relativement à  $t$  et à  $v$ , et regardant  $v$  comme fonction de  $t$ , puis remplaçant  $\frac{dv}{dt}$  par  $\eta$ .

On obtiendrait de la même manière, si c'était nécessaire, les autres coefficients différentiels de  $v$  par rapport à  $t$ .

Pour déterminer la quantité  $\delta v$  dont le volume initial doit s'accroître pour que la température s'abaisse de  $t$  à  $t - dt$ , il suffit de remplacer dans l'équation (g)  $dv$  par  $\delta v$ , et  $dt$  par  $-dt$ . Il vient ainsi, en s'arrêtant aux termes du second ordre :

$$(m) \quad \delta v = -\eta dt + \eta' \frac{dt^2}{2}.$$

De même, pour déterminer la quantité  $\delta'v$  dont doit croître le volume  $v + dv$  pour que sa température s'abaisse de  $t$  à  $t - dt$ , il suffira de remplacer dans l'équation précédente  $\eta$  par  $\eta + \left(\frac{d\eta}{dv}\right) dv$ . Il est inutile de considérer la variation correspondante de  $\eta'$ , parce qu'elle ne donnerait lieu qu'à des termes d'un ordre supérieur au second. On aura donc :

$$(n) \quad \delta'v = -\left[ \eta + \left(\frac{d\eta}{dv}\right) dv \right] dt + \eta' \frac{dt^2}{2}.$$

Outre ces deux expressions de  $\delta v$  et  $\delta'v$ , il y a encore une relation entre les quatre changements de volume par lesquels le corps passe

pendant toute la série de modifications; cette relation exprime la condition que le corps se retrouve finalement dans son état initial, et donne :

$$(o) \quad dv + \delta v = \delta v + d'v.$$

D'où :

$$d'v = dv + \delta v - \delta v,$$

et si l'on remplace  $\delta v$  et  $\delta v$  par les expressions précédentes, il vient :

$$(p) \quad d'v = dv - \left(\frac{d\eta}{dv}\right) dv dt.$$

Revenons enfin à l'équation (i) qui représente la *chaleur absorbée* pendant toute la série de modifications. Si l'on y met pour  $\delta v$  et  $d'v$  leurs valeurs données par (m) et (p), et qu'on néglige tous les termes d'un ordre supérieur au second, on aura :

$$(q) \quad dQ - d'Q = \left[ \left(\frac{dN}{dt}\right) + \left(\frac{dN\eta}{dv}\right) \right] dv dt$$

et, si, dans cette équation, on remplace  $\eta$  par sa valeur donnée par (l), on obtiendra :

$$(r) \quad dQ - d'Q = \left[ \left(\frac{dN}{dt}\right) - \left(\frac{dM}{dv}\right) \right] dv dt,$$

ou enfin, en remettant pour M et N les notations primitivement employées des coefficients différentiels partiels :

$$(s) \quad dQ - d'Q = \left[ \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt}\right) \right] dv dt.$$

C'est là l'équation déduite dans le texte et désignée sous le numéro (3), que nous nous étions proposé de rechercher d'une manière plus rigoureuse.

### Addition B. Page 35.

#### INTÉGRATION DE L'ÉQUATION DIFFÉRENTIELLE (II.).

Il ne sera peut-être pas hors de propos de développer le procédé par lequel on peut passer de l'équation (II.) à l'équation (IIa.).

#### INTÉGRATION DE L'ÉQUATION DIFFÉRENTIELLE (II.). 91

On peut nommer l'équation (II.) du texte :

$$(II.) \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt}\right) = \frac{AR}{v}$$

une *équation différentielle partielle du second ordre*, quoiqu'elle diffère quelque peu des équations ordinaires de cette nature, dans lesquelles on a coutume de sous-entendre que l'équation de condition :

$$\frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt}\right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv}\right)$$

est satisfaite.

Pour déduire de l'équation (II.), par l'intégration, une équation différentielle du premier ordre, on peut procéder de la manière suivante. On prendra d'abord pour l'un des coefficients différentiels partiels  $\left(\frac{dQ}{dt}\right)$  et  $\left(\frac{dQ}{dv}\right)$  une fonction arbitraire de  $t$  et de  $v$ ; posons donc, en désignant par M une telle fonction :

$$(a) \quad \left(\frac{dQ}{dt}\right) = M.$$

En substituant cette fonction dans l'équation (II.) et la faisant passer dans le second membre, on obtient :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv}\right) = \left(\frac{dM}{dv}\right) + \frac{AR}{v}.$$

En intégrant par rapport à  $t$ , et regardant  $v$  comme constant, il viendra :

$$(b) \quad \left(\frac{dQ}{dv}\right) = \int \left(\frac{dM}{dv}\right) dt + AR \frac{t}{v} + \varphi(v),$$

où  $\varphi(v)$  représente une fonction arbitraire de  $v$ . Cette expression de  $\left(\frac{dQ}{dv}\right)$  étant obtenue, formons l'équation différentielle complète du premier ordre :

$$dQ = \left(\frac{dQ}{dt}\right) dt + \left(\frac{dQ}{dv}\right) dv,$$

et remplaçons-y  $\left(\frac{dQ}{dt}\right)$  par la fonction M, et  $\left(\frac{dQ}{dv}\right)$  par l'expression précédente, nous aurons :



$$(c) \quad dQ = Mdt + \left[ \int \left( \frac{dM}{dv} \right) dt + AR \frac{t}{v} + \varphi(v) \right] dv.$$

En considérant les termes suivants du second membre :

$$Mdt + \left[ \int \left( \frac{dM}{dv} \right) dt + \varphi(v) \right] dv,$$

on voit aisément qu'ils forment la différentielle complète d'une fonction de  $t$  et de  $v$ ; car si l'on différentie par rapport à  $v$  le facteur de  $dt$ , et celui de  $dv$  par rapport à  $t$ , on obtient dans les deux cas la même quantité  $\left( \frac{dM}{dv} \right)$ . On peut donc remplacer tous ces termes par le signe  $dS$ ; et puisque  $M$  est une fonction arbitraire de  $t$  et de  $v$ , et que  $\varphi(v)$  est aussi une fonction arbitraire de  $v$ ,  $S$  devra être regardé également comme une fonction arbitraire de  $t$  et de  $v$ . Cette substitution changera l'équation (c) en :

$$(d) \quad dQ = dS + AR \frac{t}{v} dv.$$

Pour appliquer cette équation par la suite, il sera utile d'introduire au lieu de  $t$  la somme  $a + t$ ,  $a$  désignant la même constante que dans le texte. Pour cela, on écrira l'équation précédente sous la forme :

$$dQ = dS - AR \frac{a}{v} dv + AR \frac{a+t}{v} dv$$

ou :

$$(e) \quad dQ = dS - AR a \frac{1}{v} + AR \frac{a+t}{v} dv.$$

Nous pouvons poser pour plus de simplicité :

$$(f) \quad S - AR a \frac{1}{v} = U,$$

où  $U$  désigne aussi une fonction arbitraire de  $t$  et de  $v$ ; car une somme algébrique d'une fonction arbitraire et d'une fonction connue des mêmes variables peut être regardée tout simplement comme une fonction arbitraire de ces variables. Au moyen de cette substitution, on obtient l'équation (II<sub>a</sub>) donnée dans le texte :

$$(II_a) \quad dQ = dU + AR \frac{a+t}{v} dv.$$

La raison pour laquelle on a introduit la somme  $a + t$  au lieu de  $t$ ,

est que l'on donne ainsi au dernier terme une signification mécanique fort simple. En vertu de l'équation suivante, qui s'applique aux gaz permanents :

$$pv = R(a + t).$$

on a, en effet :

$$(g) \quad AR \frac{a+t}{v} dv = Apdv,$$

et puisque  $pdv$  représente le travail extérieur exercé pendant l'accroissement de volume  $dv$ , le dernier terme de l'équation (II<sub>a</sub>) représente l'équivalent de chaleur du travail extérieur.

On peut traiter de la même manière l'équation différentielle plus générale du second ordre donnée dans la note relative à l'équation (II):

$$(II.) \quad \frac{d}{dt} \left( \frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dt} \right) = A \left( \frac{dp}{dt} \right),$$

et l'on obtiendra ainsi l'équation différentielle complète du premier ordre :

$$(II_a.) \quad dQ = dU + Apdv.$$

La fonction  $U$ , que j'ai introduite dans cette intégration, et qui, comme je l'ai dit dans le texte, renferme deux des trois quantités de chaleur qui sont à considérer dans les changements d'état d'un corps, à savoir, l'accroissement de la chaleur existant réellement dans le corps et nommée *chaleur libre*, et la chaleur *consommée* par le travail intérieur; cette fonction, dis-je, est d'une grande importance dans la théorie de la chaleur, et il en sera souvent question dans les Mémoires suivants.

### Addition C. Page 99.

#### SUR LA DENSITÉ DE LA VAPEUR SATURÉE.

Les conclusions tirées dans le texte sur les écarts qui se manifestent entre les lois que suit la vapeur saturée, et celles de Mariotte et de Gay-Lussac, conclusions qui étaient tout isolées à cette époque, où l'on avait encore coutume d'appliquer ces lois aux vapeurs, ont été récem-

ment confirmées par des expériences de Fairbairn et Tate <sup>1)</sup>. La comparaison suivante, que j'emprunte à une note que j'ai envoyée à l'Académie de Paris <sup>2)</sup>, montrera jusqu'à quel point ces résultats d'expérience concordent avec ma formule.

Le texte donne l'équation (30) :

$$d = 0,622 \frac{m - n}{m - ne^{kt}}$$

où  $d$  représente la densité de la vapeur relativement à celle de l'air atmosphérique à la même température et sous la même pression, et  $m$ ,  $n$  et  $k$ , les constantes suivantes :

$$m = 31,549; n = 1,0486; k = 0,007138.$$

C'est au moyen de cette équation qu'ont été calculées les valeurs de  $d$  renfermées dans la table V du texte, p. 78. Si l'on désigne par  $s$  le volume d'un kilogramme de vapeur saturée, et par  $v$  le volume d'un kilogramme d'air à la même température et sous la même pression, on pourra remplacer  $d$  par  $\frac{v}{s}$ ; et en exprimant la valeur réciproque de cette fraction au moyen de l'équation précédente, il vient :

$$\frac{s}{v} = \frac{m - ne^{kt}}{0,622 (m - n)}$$

Cette équation peut se mettre sous la forme plus simple :

$$(a) \quad \frac{s}{v} = M - N\alpha^t,$$

où les constantes  $M$ ,  $N$  et  $\alpha$  ont les valeurs suivantes, calculées au moyen de celles de  $m$ ,  $n$  et  $k$  :

$$M = 1,6630; N = 0,05527; \alpha = 1,007164.$$

À la rigueur, il faudrait écrire dans l'équation précédente au lieu de  $s$ ,  $s - \sigma$ ,  $\sigma$  étant le volume d'un kilogramme d'eau; car c'est cette différence qui se trouve dans l'équation (26) d'où l'équation (30) est déduite. Mais comme le volume de l'eau est très-faible relativement à

1) *Proc. of the Royal Soc.*, 1860, et *Phil. Mag.*, 4<sup>e</sup> série, vol. XXI, p. 230.

2) *Comptes rendus*, t. LII, p. 706 (avril 1861).

celui de la vapeur, on peut regarder dans un calcul approximatif les quantités  $s$  et  $s - \sigma$  comme égales.

C'est au moyen de cette formule (a) qu'ont été calculées les valeurs de  $s$  renfermées dans la table suivante; elles y sont comparées, d'un côté, avec les valeurs que Fairbairn et Tate ont déduites de leurs expériences; d'un autre côté, avec celles que l'on adoptait auparavant et qui se tirent de la formule :

$$\frac{s}{v} = \frac{1}{0,622}$$

TEMPÉRATURE en DEGRÉS CENTIGR.	VOLUME D'UN KILOG. DE VAPEUR D'EAU SATURÉE en mètres cubes.		
	VALEURS précédemment adoptés.	D'APRÈS l'équation (a).	D'APRÈS les observations.
	58°,21	8,38	8,23
68,52	5,41	5,29	5,33
70,76	4,94	4,83	4,91
77,18	3,84	3,74	3,72
77,49	3,79	3,69	3,71
79,40	3,52	3,43	3,43
83,50	3,02	2,94	3,05
86,83	2,68	2,60	2,62
92,66	2,18	2,11	2,15
117,47	0,991	0,947	0,941
118,23	0,961	0,917	0,906
118,46	0,954	0,911	0,891
124,17	0,809	0,769	0,758
128,41	0,718	0,681	0,648
130,67	0,674	0,639	0,634
131,78	0,654	0,619	0,604
134,87	0,602	0,569	0,583
137,46	0,562	0,530	0,514
139,21	0,537	0,505	0,496
141,81	0,502	0,472	0,457
142,36	0,495	0,465	0,448
144,74	0,466	0,437	0,432

On voit par ce tableau que les valeurs observées concordent beau-

coup mieux avec celles qui sont données par mon équation qu'avec celles que l'on adoptait auparavant, et que le sens des différences qui se présentent encore entre les valeurs expérimentales et celles que donne ma formule, est tel que les premières diffèrent encore plus que celles-ci des valeurs adoptées auparavant.

## NOTE

SUR

L'INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA CONGÉLATION DES LIQUIDES.

*Ann. de Pogg.*, septembre 1850, t. LXXXI, p. 168. — *Philos. Mag.*,  
4<sup>e</sup> sér., vol. II, p. 343.

M. William Thomson a décrit <sup>1)</sup> des recherches expérimentales qu'il a entreprises en vue de vérifier une considération théorique de son frère James Thomson. Celui-ci avait conclu du principe connu de Carnot, que le point de congélation de l'eau doit s'abaisser lorsque la pression extérieure augmente, et ce fait a été parfaitement confirmé par l'expérience.

Il y a quelque temps, j'ai publié dans ces Annales <sup>2)</sup> une étude théorique dans laquelle le principe de Carnot est maintenu quant au fond, mais modifié dans un point accessoire. Cette modification rend impossibles quelques-unes des conclusions qu'on a tirées jusqu'à présent du principe; d'autres, au contraire, subsistent, et cela se présente précisément, comme je l'ai fait voir, pour celles dont l'exactitude ou la grande probabilité a été contrôlée par l'expérience. Comme la conclusion relative au point de congélation des liquides a reçu cette confirmation expérimentale, et a acquis par là pour la science une importance plus grande que celle qu'on lui aurait accordée vu la petitesse des différences qui se présentent, je crois devoir montrer en quelques mots, dans l'intérêt de ma théorie, que cette conclusion est du nombre de celles que n'atteint pas la modification que j'ai faite au principe de Carnot <sup>3)</sup>. En outre, l'application du premier principe

1) *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, February 1850; et *Philos. Mag.*, 3<sup>e</sup> série, vol. XXXVII, p. 123.

2) [Mémoire I de cette collection.]

3) Je n'ai pas besoin de faire remarquer que je ne songe pas le moins du monde à contester à M. Thomson la *priorité* de cette ingénieuse application du principe de Carnot.

que j'ai adopté donnera lieu à une nouvelle conclusion où il s'agit, à la vérité, aussi de nombres tellement petits qu'elle est insignifiante en pratique, mais qui n'en mérite pas moins d'être mentionnée en théorie.

Il ne sera pas nécessaire de recourir à une longue analyse; il suffira d'appliquer presque mot pour mot ce que j'ai dit dans mon premier Mémoire <sup>1)</sup> sur la vaporisation d'un liquide à la congélation de celui-ci; pour cela, on supposera que le vase impénétrable à la chaleur, au lieu d'être rempli en partie de liquide et en partie de vapeur, renferme le corps, en partie à l'état liquide, en partie à l'état solide; puis on imaginera qu'au lieu de vaporiser une nouvelle partie du liquide, on en congèle une partie, et ainsi de suite.

L'une des deux équations fondamentales obtenues était :

$$(Va.) \quad r = A(a + t)(s - \sigma) \frac{dp}{dt},$$

équation qui conviendra également au cas de la congélation, si  $p$  et  $t$  représentent encore la pression et la température, et  $\sigma$  le volume d'une unité de poids du liquide, tandis que  $s$  représente actuellement le volume de l'unité de poids du corps solide (auparavant de la vapeur), et  $r$  la chaleur latente de la congélation (auparavant celle de vaporisation); mais cette quantité  $r$  doit être prise avec le signe *moins*, parce que par la congélation la chaleur devient *libre* au lieu de *latente*. On a donc :

$$(1) \quad \frac{dt}{dp} = - \frac{A(a + t)(s - \sigma)}{r}.$$

Si l'on remplace  $\frac{1}{A}$  par la valeur que Joule a déterminée par son dernier travail <sup>2)</sup> sur ce sujet comme le résultat le plus probable de toutes ses expériences, à savoir 423,55 (en mesures anglaises 772), et  $a$  par 273; en outre, si l'on fait pour l'eau  $t = 0$ ,  $r = 79$ ,  $\sigma = 0,001$ ,  $= 0,001087$ , et si l'on exprime enfin  $p$  en atmosphères, au lieu de l'exprimer en kilog. par mètre carré, on trouvera :

$$\frac{dt}{dp} = -0,00733,$$

1) [Voir plus haut, pages 36 et 58.]

2) *Phil. Trans. of the Royal Society of London for the year 1850*, part. 1, p. 61.

que l'on peut regarder comme égale à la valeur  $-0,0075$  calculée par J. Thomson et vérifiée par W. Thomson.

L'autre équation fondamentale qui a été déduite du premier principe sur l'équivalence de la chaleur et du travail était :

$$(III.) \quad \frac{dr}{dt} + c - h = A(s - \sigma) \frac{dp}{dt}.$$

Pour appliquer cette équation à la congélation, outre les notations précédentes,  $c$  et  $h$  désigneront deux quantités qui ne diffèrent des chaleurs spécifiques du corps liquide et du corps solide qu'en ce qu'elles donnent, non la *chaleur* qui doit être communiquée à ces corps, si l'on veut simplement les échauffer, mais *celle* qui est nécessaire pour que la pression et la température varient ensemble de la manière exigée par l'équation précédente (1). Cette différence ne peut pas être importante; car Regnault a trouvé <sup>1)</sup> que l'eau ne s'échauffe pas de  $\frac{1}{50}$  de degré centig. sous une augmentation de pression de 10 atm.; et comme, de plus, les différences ont lieu dans le même sens pour  $c$  et  $h$ , et se retranchent par suite dans  $c - h$ , on peut prendre avec une assez grande approximation pour  $c - h$  la différence des deux chaleurs spécifiques ordinaires <sup>2)</sup>. Si l'on substitue dans (III.) à  $\frac{dp}{dt}$  sa valeur déterminée par (1), et que l'on change le signe de  $\frac{dr}{dt}$  comme on a changé celui de  $r$ , il vient :

$$(2) \quad \frac{dr}{dt} = c - h + \frac{r}{a + t}.$$

Il en résulte donc que la chaleur latente doit être variable aussi bien que le point de congélation. Pour l'eau, on a :  $c = 1$ , et  $h$ , d'après Person <sup>3)</sup>,  $= 0,48$ ; par conséquent :

$$\frac{dr}{dt} = 0,52 + 0,29 = 0,81;$$

c'est-à-dire que, si le point de congélation de l'eau s'abaisse par la pression, la chaleur latente décroît en même temps de 0,81 par degré.

1) *Mém. de l'Inst. de France*, t. XXI, mém. VII.

2) [Dans un des mémoires suivants, on trouvera une détermination plus exacte des chaleurs spécifiques dont il s'agit ici.]

3) *Comptes rendus*, t. XXX, p. 526.

On ne doit pas confondre ce résultat avec celui qui a déjà été exprimé par Person <sup>1)</sup>. Celui-ci a conclu, avec une grande probabilité, de la circonstance que la chaleur spécifique de la glace est moindre que celle de l'eau, que si l'on abaisse le point de congélation de l'eau en la mettant à l'abri de tout ébranlement, mais sans augmenter la pression, sa chaleur latente doit être moindre qu'à 0°. Cette diminution est exprimée par l'équation :

$$\frac{dr}{dt} = c - h,$$

et l'équation précédente (2) montre par conséquent que si le point de congélation est abaissé par la *pression*, la chaleur latente, outre qu'elle éprouvera la diminution précédente, décroîtra encore de  $\frac{r}{a+t}$  qui, pour l'eau est égal à 0,29; et cette quantité est celle qui représente l'équivalent du travail extérieur accompli.

Je n'ai pas tenu compte de l'observation plus récente de Person <sup>2)</sup>, que la glace ne fond pas complètement à une température déterminée, mais qu'elle devient déjà un peu plus molle aux températures immédiatement inférieures à celle-là; cela n'aurait fait que compliquer les considérations, sans donner lieu à un changement *essentiel*; car le décroissement de chaleur latente qui représente l'équivalent du travail effectué doit être indépendant de toutes les petites irrégularités qui peuvent se présenter dans la fusion.

1) *Comptes rendus*, t. XXIII, p. 336, et *Ann. de Pogg.*, t. LXX, p. 302.

2) *Comptes rendus*, t. XXX, p. 526.

## ADDITION A LA NOTE PRÉCÉDENTE (1864).

SUR LA DIFFÉRENCE ENTRE L'ABAISSEMENT DU POINT DE CONGÉLATION QUI EST PRODUIT PAR UN CHANGEMENT DE PRESSION ET CELUI QUI PEUT AVOIR LIEU SANS VARIATION DE PRESSION.

Il ne sera peut-être pas inutile de donner quelque développement à ce qui a été dit à la fin de la note précédente. On y a rappelé le phénomène connu que l'on peut abaisser le point de congélation de l'eau sans augmenter la pression, en la mettant à l'abri de tout ébranlement; et l'on a émis l'opinion que, dans ce cas, la chaleur latente, ou plutôt la chaleur qui devient libre par la congélation varie d'après une autre loi que dans le cas où le point de congélation est abaissé par pression. Les considérations suivantes feront voir aisément l'exactitude de cette affirmation et de l'équation qui s'y rapporte.

Nous avons démontré, d'une manière détaillée, dans le Mémoire I<sup>er</sup>, que la quantité de chaleur qu'on doit communiquer (ou enlever) à un corps, pour le faire passer d'un état initial donné à un autre, se décompose en trois parties: 1° la quantité de chaleur qui sert à augmenter la chaleur sensible (ou chaleur libre) du corps; 2° la quantité de chaleur qui est consommée par le travail intérieur; 3° la quantité de chaleur qui est consommée par le travail extérieur. Nous avons dit que les deux premières sont complètement déterminées par l'état initial et l'état final du corps, sans qu'on ait besoin de connaître la manière dont se sont opérées les modifications de ce corps, ou, autrement dit, le chemin par lequel le corps est arrivé d'un de ces états à l'autre. Si l'on réunit, comme dans le Mémoire I<sup>er</sup>, ces deux quantités de chaleur sous un même signe U, on obtiendra une quantité qui, l'état initial du corps étant supposé connu, ne dépendra que de son état actuel, et non de la manière dont il est arrivé à cet état. La troisième quantité de chaleur, la chaleur consommée par le travail extérieur, ne dépend pas seulement de l'état initial et de l'état final, mais de toute la série des modifications. Si nous appelons W le travail extérieur, la chaleur con-

sommée par ce travail sera égale à A. W, et si nous ajoutons à cette quantité celle qui représente les deux autres quantités de chaleur, nous obtiendrons pour l'expression de la chaleur totale qui doit être communiquée au corps pendant ses modifications, la somme

$$U + AW.$$

Soit donnée une unité de poids d'eau à la température  $0^\circ$ , qu'il faut convertir en glace à une température déterminée  $t_1$ , inférieure à  $0^\circ$ , sans que la pression, qui est celle de l'atmosphère, varie; il s'agit de déterminer la quantité de chaleur qu'il faudra pour cela enlever à la masse donnée.

La manière la plus simple d'opérer cette transformation serait de laisser l'eau se congeler à  $0^\circ$ , et de refroidir ensuite la glace jusqu'à la température  $t_1$ . Mais on peut aussi procéder d'une autre manière. Supposons que l'eau soit refroidie à l'état liquide jusqu'à une température  $t$  intermédiaire entre  $0^\circ$  et  $t_1$ , et que la congélation n'ait lieu qu'à cette température. Lorsque de l'eau qui est à une température inférieure à  $0^\circ$  commence à se congeler, il y en a une quantité notable qui se congèle à la fois; et la chaleur engendrée par cette congélation, ou, comme on a coutume de dire, la chaleur qui devient libre, chauffe de nouveau toute la masse à  $0^\circ$ , et la congélation se continue à cette température. Cependant, on peut se figurer, quoique ce ne soit pas réalisable en pratique, que la chaleur qui devient libre pendant la congélation est aussitôt retirée à la masse, et que, par suite, celle-ci se congèle tout entière à la même température  $t$ . La glace ainsi formée devra encore être refroidie jusqu'à la température  $t_1$ .

Pour déterminer la quantité de chaleur qui doit être retirée à la masse pendant ces modifications, nous emploierons, comme dans la note qui précède, les notations suivantes. Nous désignerons par  $r$  la quantité de chaleur qui devient libre par la congélation; la chaleur spécifique de l'eau par  $c$ , celle de la glace par  $h$ , le volume de l'unité de poids de l'eau par  $\sigma$ , et celui de l'unité de poids de la glace par  $s$ .

Mais comme dans la note précédente ces quantités se rapportent au cas où la pression s'accroît suivant une certaine loi en même temps que la température diminue, tandis que dans le cas actuel la pression est invariable et égale à une atmosphère, et que, par suite, ces quantités doivent avoir dans ce cas des valeurs un peu différentes, nous les affecterons toutes d'un accent pour les distinguer. D'après cela, la quantité de chaleur qui sert à porter l'eau de la température  $0^\circ$  à la température  $t$  sera représentée par l'intégrale  $\int_0^t c' dt$ . Comme la tem-

pérature  $t$  est inférieure à  $0^\circ$ ,  $t$  sera une quantité négative de même que la valeur de l'intégrale, ce qui indique que cette quantité de chaleur n'est pas communiquée au corps, mais lui est enlevée. La quantité de chaleur qui sert à faire passer la glace formée de la température  $t$  à la température plus basse  $t_1$  sera de même représentée par

l'intégrale  $\int_t^{t_1} h' dt$ . Enfin, la chaleur qui devient libre par la congélation est  $r'$ , et, pour indiquer qu'elle est aussi enlevée au corps, il faudra l'affecter du signe moins.

La somme algébrique de ces trois quantités sera l'expression cherchée de toute la quantité de chaleur qui intervient dans le phénomène; et comme on peut l'exprimer aussi par la somme indiquée plus haut, nous aurons l'équation :

$$(a) \quad -r' + \int_0^t c' dt + \int_t^{t_1} h' dt = U + AW.$$

Reste encore à déterminer le travail extérieur  $W$ . Le volume initial de la masse est celui de l'unité de poids de l'eau à la température  $0^\circ$ , et le volume final celui de l'unité de poids de la glace à la température  $t_1$ . Si nous représentons ces valeurs particulières de  $\sigma'$  et  $s'$  par  $\sigma'_0$  et  $s'_1$ , l'accroissement de volume sera représenté par  $s'_1 - \sigma'_0$ . Comme cet accroissement de volume a lieu sous la pression constante  $p_0$  d'une atmosphère, le travail correspondant sera simplement représenté par le produit  $p_0(s'_1 - \sigma'_0)$ , quelle que soit la température à laquelle s'est effectuée la congélation. En remplaçant  $W$  par cette expression dans l'équation précédente, elle devient :

$$(b) \quad -r' + \int_0^t c' dt + \int_t^{t_1} h' dt = U + Ap_0(s'_1 - \sigma'_0).$$

Différentions cette équation par rapport à  $t$ , qui est la température intermédiaire à laquelle s'est effectuée la congélation. Comme la quantité  $U$  ne dépend que de l'état initial et de l'état final, et que la chaleur consommée par le travail extérieur est, dans le cas particulier que nous examinons, aussi indépendante de la température intermédiaire  $t$ , nous pouvons considérer tout le second membre comme constant dans la différentiation, et nous obtiendrons :

$$-\frac{dr'}{dt} + c' - h' = 0,$$

ou :

$$(c) \quad \frac{dr'}{dt} = c' - h'.$$

Cette équation est la dernière de la note précédente; elle n'en diffère que par les accents que nous avons employés ici pour plus de clarté, tandis que, dans cette note, nous avons supposé que les différences de valeurs, que les circonstances pouvaient introduire dans ces quantités, se comprendraient sans une nouvelle notation.

Pour bien faire voir sous quel rapport le cas considéré, où l'abaissement du point de congélation n'est dû qu'à ce que l'on préserve l'eau de secousses, diffère essentiellement de celui dans lequel cet abaissement est produit par une augmentation de pression, nous allons de nouveau déduire l'équation (2), donnée dans la note précédente, en suivant la marche qui vient de nous conduire à l'équation (c).

Soit donnée une unité de poids d'eau à 0° à convertir en glace à la température  $t_1$ , la pression croissant d'après la loi exprimée par l'équation (1) de la note précédente. Comme dans ces circonstances le décroissement de la température  $t$  représente en même temps l'abaissement du point de congélation de l'eau, on peut prendre toute température  $t$  intermédiaire entre 0° et  $t_1$ , comme celle à laquelle a lieu la congélation. Si nous imaginons donc que l'eau soit refroidie de 0° à  $t$  à l'état liquide, qu'elle se congèle à cette température  $t$ , et que la glace formée soit refroidie de  $t$  à  $t_1$ , la quantité de chaleur qui aura dû être retirée à la masse (en l'introduisant dans le calcul comme une quantité de chaleur communiquée prise avec le signe *moins*) sera représentée par la somme algébrique :

$$-r + \int_0^t c dt + \int_t^{t_1} h dt.$$

En faisant cette somme égale à l'expression générale  $U + AW$ , qui convient à toutes les modifications, nous obtiendrons l'équation suivante qui correspond à l'équation (a) :

$$(d) \quad -r + \int_0^t c dt + \int_t^{t_1} h dt = U + AW.$$

Il s'agit maintenant de déterminer le travail extérieur  $W$ ; cette détermination n'est plus aussi simple que précédemment, parce que la pression n'est pas constante, mais dépend de la température. Pendant le refroidissement de l'eau de 0° à  $t$ , le volume passe de  $\sigma_0$  à  $\sigma$  sous une pression variable; pendant la congélation, il passe de  $\sigma$  à  $s$  sous une pression constante; enfin, pendant le refroidissement de la glace de  $t$  à  $t_1$ , il passe de  $s$  à  $s_1$  sous une pression variable. Le travail total sera donc, en représentant par  $p$  la pression, qui est fonction de la température :

$$W = p(s - \sigma) + \int_{\sigma_0}^{\sigma} p d\sigma + \int_s^{s_1} p ds,$$

que nous pourrions écrire :

$$W = p(s - \sigma) + \int_0^t p \frac{d\sigma}{dt} dt + \int_t^{t_1} p \frac{ds}{dt} dt.$$

En remplaçant dans l'équation (d), il vient :

$$(e) \quad -r + \int_0^t c dt + \int_t^{t_1} h dt = U + A \left[ p(s - \sigma) + \int_0^t p \frac{d\sigma}{dt} dt + \int_t^{t_1} p \frac{ds}{dt} dt \right].$$

Différencions cette équation par rapport à  $t$ , comme nous l'avons fait pour l'équation (b), en remarquant que la quantité  $U$  est indépendante de la température intermédiaire  $t$ . Nous aurons ainsi :

$$\begin{aligned} -\frac{dr}{dt} + c - h &= A \left[ (s - \sigma) \frac{dp}{dt} + p \frac{d(s - \sigma)}{dt} + p \frac{d\sigma}{dt} - p \frac{ds}{dt} \right] \\ &= A (s - \sigma) \frac{dp}{dt}. \end{aligned}$$

d'où résulte :

$$(f) \quad \frac{dr}{dt} = c - h - A (s - \sigma) \frac{dp}{dt}.$$

Remplaçons enfin  $A (s - \sigma) \frac{dp}{dt}$  par sa valeur  $-\frac{r}{a + t}$  qui résulte de l'équation (1) de la note précédente, et nous obtiendrons l'équation (2) de cette note :

$$(g) \quad \frac{dr}{dt} = c - h + \frac{r}{a + t}.$$

Comparons entre eux les procédés qui nous ont conduit aux équations (f) et (g) relatives au dernier cas, et à l'équation (c); on voit aisément que la différence essentielle consiste en ce que, dans l'un des cas, le travail extérieur est indépendant de la température intermédiaire à laquelle a lieu la congélation, tandis qu'il en dépend dans l'autre. De là résulte, dans les équations (f) et (g), un terme qui représente la variabilité de la chaleur consommée par le travail extérieur, terme qui manque dans l'équation (c). Il y a encore, comme nous l'avons dit, une petite différence qui provient de ce que les quantités  $c'$  et  $h'$  n'ont pas identiquement les mêmes valeurs que  $c$  et  $h$ . Je revien-

drai sur cette différence à un autre endroit, où se présentera l'occasion de faire une détermination numérique.

Nous avons aussi fait mention, dans le dernier paragraphe de la note précédente, de cette remarque de Person, que la glace est un peu plus molle dans le voisinage de 0° qu'à des températures plus basses, et que cette circonstance exerce une influence considérable sur la chaleur latente. Si la cohésion de la glace change, le travail intérieur qui est lié à l'acte de la fusion ou de la congélation, et, par suite, la chaleur qui répond à ce travail, doivent éprouver un changement correspondant.

Mais il faut remarquer, en même temps, que, pour diminuer la cohésion de la glace, il faut aussi un certain travail intérieur, et que la chaleur consommée par ce travail doit être contenue dans la chaleur spécifique de la glace. On doit donc conclure que, si le coefficient différentiel  $\frac{dr}{dt}$  (ou  $\frac{dr'}{dt}$ ) décroît considérablement dans le voisinage

de 0°, la quantité  $h$  (ou  $h'$ ) qui se trouve dans le second membre des équations précédentes avec le signe *moins* croît d'une manière aussi considérable. L'exactitude des équations mêmes ne peut pas être infirmée par ces modifications intérieures; car ces équations sont déduites de principes généraux, de telle sorte qu'il ne serait pas même nécessaire de s'occuper des modifications intérieures qui ont lieu dans l'eau et dans la glace pendant les changements de température.

Pour terminer, je rappellerai encore, ce qui se comprend, du reste, de soi-même, que les développements précédents, qui se rapportent particulièrement à l'eau prise comme *exemple*, sont applicables à tout autre liquide.

Quant aux circonstances qui dépendent de la quantité  $s - \sigma$ , elles auront de l'analogie ou de la dissemblance avec celles qui se présentent pour l'eau, suivant que les substances dont on s'occupe auront à l'état solide un volume plus grand ou plus petit qu'à l'état liquide.

## MÉMOIRE II.

### SUR LES DIFFÉRENTES MANIÈRES DONT SE COMPORTE LA VAPEUR EN SE DILATANT DANS DIFFÉRENTES CIRCONSTANCES.

*Ann. de Pogg.*, février 1851, t. LXXXII, p. 263; *Philos. Mag.*, 4<sup>e</sup> série, vol. I, p. 398.

Il y a peu de temps, M. Rankine <sup>1)</sup> et moi <sup>2)</sup>, nous avons émis presque simultanément l'opinion que la vapeur saturée qui se trouve renfermée dans un vase impénétrable à la chaleur, ne reste pas saturée quand on la comprime, mais peut encore restituer une certaine quantité de chaleur avant de se condenser; et, réciproquement, que si elle se dilate dans les mêmes circonstances, elle doit recevoir du dehors une certaine quantité de chaleur, pour ne pas se condenser en partie.

Relativement à cette proposition, M. W. Thomson fait remarquer, dans une lettre à M. Joule <sup>3)</sup>, que l'on peut mettre sans danger la main dans le courant de vapeur qui sort de la soupape de sûreté d'une chaudière à haute pression. Il con-

1) *Trans. of the Roy. Soc. of Edinb.*, vol. XX, part. 1, p. 147; et en extrait: *Ann. de Pogg.*, t. LXXXI, p. 172.

2) *Ann. de Pogg.*, t. LXXXIX, p. 368 et 500; et en extrait: *Compte rendus mensuels de l'Acad. Roy. des sciences de Prusse*, février 1850. [Mémoire 1<sup>er</sup> de cette collection.]

3) *Phil. Mag.*, vol. XXXVII, p. 387; et *Ann. de Pogg.*, t. LXXXI, p. 477.



clut de là que le courant de vapeur n'entraîne pas avec lui de l'eau à l'état de gouttelettes, et pense que ce fait est en contradiction avec l'opinion précédente, si l'on ne peut pas trouver une source à laquelle la vapeur qui s'échappe puisse prendre la chaleur qui lui est nécessaire pour se maintenir à l'état de vapeur. Cette source, il la trouve dans le frottement produit par le courant de vapeur, frottement qui produit de la chaleur.

Quoique M. Thomson dise lui-même, dans la suite de sa lettre, que l'état de la vapeur doit se modifier d'après les circonstances dans lesquelles elle se dilate, il ne paraît pas avoir tenu compte de ces différences dans la remarque précédente, puisqu'il applique la proposition dont il s'agit à un cas auquel elle ne convient nullement. Pour un courant de vapeur qui s'échappe d'une chaudière dans l'air, la théorie donne un résultat tout différent, qu'il est facile d'établir.

Nous considérerons successivement la manière dont la vapeur se comporte en se dilatant, et qui est soumise à d'innombrables modifications, dans trois cas distincts, qui sont les plus importants à examiner, et dans lesquels les différences essentielles se présentent de la manière la plus claire.

Nous supposons, ou que la vapeur qui se dilate doit vaincre une résistance égale à sa force expansive, ou qu'elle s'échappe dans l'atmosphère, où elle n'a à vaincre que la pression atmosphérique; et, dans cette dernière hypothèse, nous aurons à distinguer deux cas: celui où la vapeur, séparée de l'eau <sup>1)</sup> dans le vase d'où elle s'échappe, est abandonnée à elle-même, et celui où elle est contenue dans un vase renfermant en outre de l'eau qui remplace incessamment par de nouvelle vapeur la vapeur qui s'échappe.

Soit donc d'abord donnée une unité de poids de vapeur à son maximum de densité renfermée dans un vase qui ne contient pas d'eau; supposons que cette vapeur se dilate, en re-

1) Pour plus de concision, je parlerai toujours de l'eau dans la suite, quoique les mêmes résultats s'appliquent, quant au fond, à tout autre liquide.

poussant par exemple un piston, et qu'elle développe à chaque instant contre ce piston toute la force expansive qu'elle possède; il suffira pour cela que le piston recule assez doucement, pour que la vapeur qui le suit puisse toujours mettre sa force expansive en équilibre avec celle de la vapeur qui occupe le reste du vase. Supposons enfin que, pendant la dilatation, l'on enlève ou l'on communique à la vapeur la chaleur nécessaire pour la maintenir à l'état de vapeur saturée. Il s'agit de savoir quelle doit être cette quantité de chaleur.

C'est à ce cas que se rapporte la proposition énoncée par M. Rankine et par moi. Le travail qu'effectue la vapeur, et la chaleur consommée par ce travail, sont en effet si considérables que, si cette dernière devait être remplacée tout entière par la chaleur libre de la vapeur, celle-ci se refroidirait au point de ne plus se maintenir complètement à l'état de vapeur; et, par suite, il faut lui communiquer de la chaleur du dehors.

J'ai désigné, dans le Mémoire précédent, par  $hdt$  la quantité de chaleur extérieure nécessaire pendant qu'il se produit une variation de température  $dt$ ,  $h$  étant une quantité négative; de telle sorte que le produit  $hdt$  est négatif pour des températures croissantes, et positif pour des températures décroissantes <sup>1)</sup>. J'ai déterminé la valeur de la quantité  $h$  pour la vapeur d'eau, en fonction de la température, au moyen de l'équation (33) <sup>2)</sup>.

$$h = 0,305 \frac{606,5 - 0,695t - 0,00002t^2 - 0,0000003t^3}{273 + t}$$

1) Il sera peut-être bon de rappeler au lecteur qu'il ne s'agit pas ici d'un simple changement de température, mais que l'on suppose le changement de température accompagné d'un changement de volume tel, que la vapeur reste toujours à l'état de saturation. Un abaissement de température exige donc une augmentation de volume, et, par conséquent, un travail positif, dont la production consomme de la chaleur; et une élévation de température doit être accompagnée d'une diminution de volume, et, par suite, d'un travail négatif, qui produit de la chaleur. 1866.]

2) [Voir p. 79.]

3) [Dans une note relative à cette équation, j'ai fait voir qu'au moyen

Si donc on désigne par  $Q_1$  la quantité de chaleur qui doit être communiquée à la vapeur pendant que sa température passe de  $t_1$  à  $t_2$ , on aura :

(1)

$$Q_1 = \int_{t_1}^{t_2} h dt,$$

formule au moyen de laquelle on peut aisément calculer la valeur de  $Q_1$  pour chaque cas déterminé. Supposons par exemple que la vapeur ait d'abord une force expansive de cinq ou de dix atmosphères, et se dilate ensuite jusqu'à ce que celle-ci tombe à une atmosphère; il faudra prendre, d'après les déterminations de Regnault,  $t_1 = 152^\circ,2$  ou  $= 180^\circ,3$  et  $t_2 = 100^\circ$ , et l'on obtiendra ainsi :

(1.)

$$Q_1 = 52,1 \text{ ou } = 74,9 \text{ calories.}$$

Comme *second cas*, soit donnée de nouveau une unité de poids de vapeur saturée à une température  $t$  supérieure à  $100^\circ$ , renfermée dans un vase sans eau; faisons dans ce vase une ouverture par laquelle la vapeur s'échappe dans l'atmosphère. Suivons-la depuis l'ouverture jusqu'à une distance à laquelle sa tension soit précisément égale à celle de l'atmosphère, mais sans qu'il y ait eu mélange; il s'agit de savoir combien il faut communiquer de chaleur à toute la masse de gaz pendant qu'elle s'écoule jusqu'à cette distance, pour qu'elle reste constamment à l'état de vapeur saturée.

Le travail *intérieur* que la vapeur doit effectuer dans ce cas est précisément le même que dans le premier cas, puisque l'état initial et l'état final sont les mêmes. Le travail *extérieur*, au contraire, est beaucoup moindre; car, tandis que là la résis-

de la formule empirique simplifiée que j'ai proposée pour la chaleur latente  $r$ , et qui représente fort bien les résultats de Regnault,  $h$  prend la forme

$$h = 1,013 - \frac{800,3}{2,3 + t},$$

qui est plus commode pour le calcul. 1864.]

tance était au commencement égale à la tension correspondante à la température  $t_1$ , et décroissait graduellement jusqu'à une atmosphère, ici elle n'est dès l'abord que d'une atmosphère. Par suite, la chaleur consommée par le travail est également moindre, de sorte que la vapeur doit recevoir du dehors beaucoup moins de chaleur que dans le cas précédent, pour se maintenir à l'état de vapeur.

M. Joule a déjà complètement démontré, par l'expérience, que cette différence relative à la consommation de chaleur se vérifie pour l'air atmosphérique <sup>1)</sup>. Il a trouvé qu'en pompant de l'air dans un vase solide, où la compression suivait une loi analogue à celle du premier des cas précédents, il se développait plus de chaleur qu'il n'en disparaissait lorsque l'air comprimé s'échappait dans un espace soumis à la pression atmosphérique, c'est-à-dire dans des circonstances analogues à celles du second cas. Ces deux quantités de chaleur étaient à peu près dans le même rapport que les quantités de travail calculées d'après les principes cités plus haut.

Pour effectuer le calcul dans le cas qui nous occupe, nous avons, outre la résistance de l'atmosphère, encore deux quantités à envisager: d'abord la résistance que la vapeur éprouve dans son écoulement de la part du frottement; ensuite le travail qui doit être employé à communiquer à la vapeur le mouvement qu'elle possède encore aux points où sa tension est égale à celle de l'atmosphère, et où nous la considérons en dernier lieu. Pour vaincre le frottement, il faut une certaine quantité de chaleur; mais le frottement lui-même produit de la chaleur, et si une partie de celle-ci est absorbée par les parois du vase et transportée au dehors, l'autre partie reste à la vapeur. Il est donc visible que l'effet du frottement n'est pas, comme le pense M. Thomson, un *gain*, mais plutôt une *perte* de chaleur; que cette perte toutefois ne correspond pas à tout le travail dépensé à vaincre le frottement, mais à une

1) *On the Changes of Temperature produced by the Rarefaction and Condensation of Air*, by J. P. Joule, *Phil. Mag.*, vol. XXVI, p. 369.

partie de celui-ci seulement. Nous négligerons cette perte de chaleur ainsi que celle qui provient de la seconde circonstance, et qui est sans aucun doute très-faible<sup>1)</sup>, ce qui rendra le calcul fort simple.

Il suffit en effet de retrancher de la quantité de chaleur  $\int_{t_1}^{t_2} h dt$ , qui se rapporte au cas précédent, celle qui répond à la différence des travaux extérieurs produits dans les deux cas.

Soient  $p$  la tension de la vapeur à la température  $t$ , et  $s$  le volume correspondant de l'unité de poids. Soient  $p_1$  et  $p_2$ ,  $s_1$  et  $s_2$  les valeurs de  $p$  et de  $s$  au commencement et à la fin de l'opération,  $p_2$  étant d'après notre hypothèse la pression d'une atmosphère; le travail extérieur sera, dans le premier cas :

1) [La vitesse d'écoulement et, par suite, la force vive du courant de vapeur, sont très-différentes à différentes distances de l'orifice; dans celui-ci même la vitesse est considérable, ce qui s'explique aisément par la différence des pressions qui agissent dans le vase et à l'orifice. Au delà de ce dernier, dans l'espace où se répand le courant de vapeur, la vitesse décroît rapidement. Il sera question, dans une Addition à ce mémoire, de la raison de ce décroissement de vitesse; mais, sans même qu'il soit besoin d'invoquer ces considérations spéciales, on peut présumer avec certitude qu'au décroissement de force vive du courant de vapeur doit être lié un accroissement correspondant de force vive des mouvements moléculaires, ou, en d'autres termes, que la force vive du courant de vapeur qui disparaît est remplacée par de la chaleur. Or si, comme cela se présente dans le cas actuel, l'on ne veut pas suivre un à un tous les phénomènes qui se passent dans les différentes parties du courant, mais déterminer seulement la quantité totale de chaleur qu'il faut communiquer à la vapeur pour qu'elle reste à son maximum de densité sans se condenser en partie, on peut laisser de côté tout d'abord les quantités de chaleur qui sont consommées par la production du mouvement, et de nouveau produites par le décroissement de celui-ci, et qui, par suite, se compenseraient dans le calcul, les unes étant positives et les autres négatives. Si nous supposons, en outre, qu'aux points où nous considérons la vapeur en dernier lieu, sa vitesse soit assez faible pour que nous puissions négliger la force vive correspondante, nous n'aurons pas du tout à nous occuper dans le calcul de la vitesse du courant. 1864.]

$$\int_{s_1}^{s_2} p ds,$$

dans le second cas :

$$\int_{s_1}^{s_2} p_2 ds.$$

On obtiendra les quantités de chaleur correspondantes en multipliant ces expressions par l'équivalent de chaleur pour l'unité de travail, équivalent que j'ai représenté par  $A$ . On aura donc, en appelant  $Q_2$  la quantité de chaleur cherchée, qu'il faut communiquer à l'unité de poids de vapeur pendant son écoulement :

$$(2) \quad Q_2 = \int_{t_1}^{t_2} h dt - A \int_{s_1}^{s_2} p ds + A \int_{s_1}^{s_2} p_2 ds.$$

Mais on a évidemment

$$\int_{s_1}^{s_2} T_2 ds = p_2 (s_2 - s_1),$$

et :

$$\begin{aligned} \int_{s_1}^{s_2} p ds &= p_2 (s_2 - \sigma) - p_1 (s_1 - \sigma) - \int_{p_1}^{p_2} (s - \sigma) dp \\ &= p_2 (s_2 - \sigma) - p_1 (s_1 - \sigma) - \int_{t_1}^{t_2} (s - \sigma) \frac{dp}{dt} dt, \end{aligned}$$

où  $\sigma$  désigne une constante arbitraire<sup>1)</sup> que nous ferons égale au volume de l'unité de poids d'eau; nous pouvons regarder, avec d'autant plus de raison, celui-ci comme invariable aux

1) [Car, en désignant par  $\sigma$  une constante, si l'on écrit pour  $ds$  l'expression identique  $d(s - \sigma)$ , on aura :

$$\int p d(s - \sigma) = p(s - \sigma) - \int (s - \sigma) dp,$$

et en prenant l'intégrale entre les limites déterminées qui répondent aux températures limites  $t_1$  et  $t_2$ , on obtient l'équation donnée. 1864.]

différentes températures, que le volume total de l'eau entre à peine en considération. Substituant ces expressions dans (2), on aura :

$$(3) \quad Q_2 = \int_{t_1}^{t_2} \left[ h + A(s-\sigma) \frac{dp}{dt} \right] dt + Ap_1(s_1-\sigma) \left( 1 - \frac{p_2}{p_1} \right).$$

La somme  $h + A(s-\sigma) \frac{dp}{dt}$  est, d'après l'équation (III.) du Mémoire précédent <sup>1)</sup>, égale à  $\frac{dr}{dt} + c$ ; et cette quantité est, d'après les expériences de Regnault, à très-peu près constante et égale à 0,305; l'équation (3) devient donc :

$$(4) \quad Q_2 = 0,305(t_2 - t_1) + Ap_1(s_1 - \sigma) \left( 1 - \frac{p_2}{p_1} \right).$$

Dans cette équation, la quantité  $Ap_1(s_1 - \sigma)$  est encore inconnue; on la déterminera en fonction de la température au moyen de l'équation (26) du Mémoire précédent <sup>2)</sup>, de sorte que l'on pourra calculer  $Q_2$ , connaissant la pression initiale et la température correspondante. Si cette première est comme précédemment, de cinq ou de dix atmosphères, on trouvera :

$$(II.) \quad Q_2 = 19,5 \text{ ou } 17,0 \text{ calories.}$$

Comme  $Q_2$  est une quantité positive, il en résulte que, dans ce cas-ci également, il ne faut pas enlever de chaleur à la vapeur, mais lui en communiquer pour qu'elle ne se condense

1) [Voir plus haut, p. 41.]

2) [Voir plus haut, p. 71. On peut naturellement, au lieu de l'équation (26), qui renferme une formule empirique déterminée en vue du calcul numérique, employer l'équation fondamentale (Va), p. 63, qui donne immédiatement :

$$A(s - \sigma) = \frac{r}{(a + t) \frac{dp}{dt}}$$

équation dont le second membre ne renferme que des quantités connues par l'observation. 1864.]

pas en partie, ce qui aurait lieu non seulement à l'orifice, mais aussi à l'intérieur du vase. Mais la quantité de vapeur condensée serait moindre que dans le premier cas, parce que  $Q_2$  est plus petit que  $Q_1$ .

On s'étonnera peut-être que l'équation (II.) donne une plus grande quantité de chaleur, pour une pression initiale de cinq atmosphères, que pour celle de dix. Cela provient de ce que le volume de vapeur est déjà faible sous une pression de cinq atmosphères, et décroît si peu quand celle-ci est portée à dix atmosphères, que l'accroissement de travail nécessité à l'écoulement par cette diminution de volume est plus que compensé par l'excès de la chaleur libre de la vapeur à 180°,3 sur celle de la vapeur à 152°,2.

Ce second cas peut s'appliquer avec quelque approximation à la vapeur d'une machine à haute pression *sans détente*, lorsqu'elle s'échappe du cylindre dans l'atmosphère après avoir effectué son travail, si l'on admet qu'aussi longtemps qu'elle est en communication avec la chaudière, elle se maintient complètement à l'état de vapeur saturée. Pour des machines à détente, on doit, à partir du moment où la vapeur ne communique plus avec la chaudière, et pendant toute la durée de la détente, appliquer le premier cas. Ce premier cas ne trouverait d'application *complète* que dans une machine où la détente serait poussée à un point tel, que la pression intérieure deviendrait égale à celle de l'atmosphère elle-même; et s'il y avait de ces machines, elles ne répondraient pas même entièrement à ce cas, parce que la chaleur engendrée par le frottement du piston dans le cylindre est certainement très-considérable <sup>1)</sup>.

1) J'ai rappelé dans mon premier Mémoire, relativement à la proposition qui se rapporte au premier cas, les expériences effectuées par Pambour, sur la vapeur qui s'échappait d'une machine à haute pression après avoir effectué son travail. Il me suffisait que Pambour n'ait pas trouvé une température supérieure à celle qui correspondait à la pression observée, ce qui aurait dû arriver d'après la théorie ordinaire. On ne peut pas attendre de semblables expériences qu'elles donnent exactement la quantité d'eau que la théorie indique comme devant se trouver mêlée à la vapeur; outre les raisons que nous avons exposées plus haut, il y a encore d'autres causes perturbatrices qui s'y opposent...

Abordons enfin le troisième cas, auquel se rapporte la remarque de M. Thomson.

Soit un vase ABCD rempli d'eau jusqu'en EF et de vapeur à partir de là. Soit PQ l'orifice d'échappement, muni d'un ajutage évasé PQM pour permettre à la vapeur de s'étendre plus régulièrement. Cet ajutage, toutefois, n'est pas indispensable, et n'a d'autre but que d'éclaircir ce qui suit. L'eau est maintenue par une source de chaleur à la température constante  $t_1$ , de sorte que la vapeur qui s'échappe est incessamment remplacée, et que l'écoulement est dans un état stationnaire. Soient GHJ une surface dans laquelle la vapeur possède encore la force expansive  $p_1$ , la température  $t_1$  et le volume  $s_1$  qu'elle possède à l'intérieur du vase et avec lesquels la vapeur nouvelle se développe; et KLM une surface dans laquelle la vapeur a déjà une force expansive  $p_2$ , c'est-à-dire celle d'une atmosphère, mais sans s'être mêlée à l'air atmosphérique. Dans le trajet de GHJ à KLM, retirons ou communiquons à la vapeur la chaleur nécessaire pour la maintenir

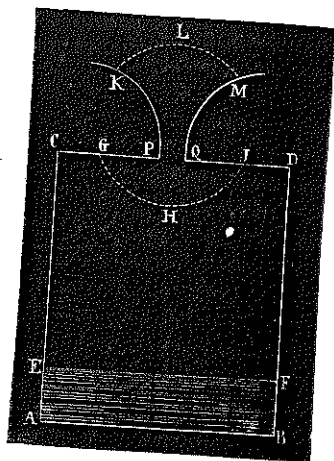


Fig. 5.

à l'état de vapeur saturée, de sorte qu'elle ait dans la surface KLM la température  $t_2 = 100^\circ$  et le volume correspondant  $s_2$ . Il s'agit de savoir quelle est la quantité de chaleur  $Q_3$  qui doit être communiquée dans ce but à l'unité de poids de la vapeur qui s'échappe.

Le travail *intérieur* que la vapeur effectue en s'écoulant est exactement le même dans ce cas que dans le précédent; mais, pour le travail *extérieur*, il se présente une circonstance essentiellement différente des précédentes.

Nous avons à considérer ici le travail produit dans les deux surfaces GHJ et KLM. L'unité de poids de vapeur est poussée à travers la surface GHJ avec une pression  $p_1$  et sous le volume  $s_1$ , ce qui fournit un travail

$$p_1 s_1.$$

Ce travail provient de la vapeur qui est à l'intérieur du vase, et même seulement de celle que l'eau dégage pendant la durée de l'écoulement. Car celle-ci, en se développant, pousse la couche voisine devant elle, cette couche pousse la suivante, et ainsi de suite; et toutes les couches supérieures ne servent de cette manière qu'à transmettre le travail depuis la surface de l'eau jusqu'à l'orifice. La chaleur consommée par ce travail est contenue dans la chaleur latente de la vapeur qui se développe, et nous n'avons pas à nous en occuper davantage.

Si dans la surface KLM il se produisait le même travail que dans la surface GHJ, il n'y aurait aucun travail engendré entre les deux surfaces; le premier serait simplement transmis de l'une à l'autre. Si, au contraire, le travail produit est différent dans ces deux surfaces, cette différence constituera le travail propre qui s'est engendré dans leur intervalle. Or, l'unité de poids de vapeur est poussée à travers la surface KLM sous la pression  $p_2$  et le volume  $s_2$ , ce qui donne le travail

$$p_2 s_2;$$

et, par suite, le travail engendré dans l'intervalle des deux surfaces, est :

$$p_2 s_2 - p_1 s_1.$$

Comme cette quantité est négative, on voit que dans cet espace il se perd une partie du travail extérieur déjà accompli<sup>1)</sup>.

Nous devons procéder avec cette quantité  $p_2 s_2 - p_1 s_1$  de la même manière que nous l'avons fait dans le second cas avec la quantité  $\int_{s_1}^{s_2} p_2 ds$ ; et nous obtiendrons ainsi l'équation suivante, correspondante à l'équation (2) :

$$(5) \quad Q_3 = \int_{t_1}^{t_2} h dl - \Lambda \int_{s_1}^{s_2} p ds + \Lambda (p_2 s_2 - p_1 s_1).$$

En opérant sur cette équation les transformations qui nous ont conduit de l'équation (2) à l'équation (4), et négligeant les termes affectés du facteur  $\sigma$ , nous aurons :

$$(6) \quad Q_3 = -0,305 (t_1 - t_2)^2;$$

1) [Le phénomène qui se passe entre les deux surfaces GHJ et KLM n'est pas du tout simple, puisque la vitesse d'écoulement est fort accélérée depuis la première surface jusqu'à l'orifice, et retardée à peu près aussi fort depuis celui-ci jusqu'à la dernière. Toutefois, comme on l'a vu dans une note précédente, pour déterminer la quantité de chaleur qu'il faut communiquer en tout à la vapeur, il n'est pas nécessaire d'avoir égard aux particularités de ce phénomène; car on peut regarder d'avance comme certain qu'il y a de la chaleur consommée par l'accroissement de force vive de l'écoulement, et de la chaleur produite par la diminution de cette force vive. Il suffit donc de savoir ce qui se passe dans les deux surfaces limites considérées; et si la force vive dans ces surfaces est assez faible pour qu'on puisse la négliger, il suffit d'avoir égard au travail mécanique qui est effectué dans chacune d'elles, pendant l'écoulement de la vapeur, par la pression qui y règne, prise dans le sens de cet écoulement. 1864.]

2) [On a en effet, comme nous l'avons vu en transformant l'équation (2) :

$$\int_{s_1}^{s_2} p ds = p_2 (s_2 - \sigma) - p_1 (s_1 - \sigma) - \int_{t_1}^{t_2} (s - \sigma) \frac{dp}{dt} dt;$$

et en substituant dans (5) :

et si l'on calcule les valeurs numériques de  $Q_3$  pour une pression initiale de cinq ou de dix atmosphères, on obtiendra :

$$(III.) \quad Q_3 = -13,9, \text{ ou } -24,5 \text{ calories.}$$

De cette circonstance que les valeurs de  $Q_3$  sont négatives, il résulte que dans ce cas il ne faut pas communiquer de la chaleur à la vapeur, mais lui en *enlever*; et cette quantité de chaleur est précisément celle que l'on trouverait par la théorie ordinaire de la chaleur. Si cette quantité n'est pas complètement soustraite jusqu'à la surface considérée, la vapeur y aura une température supérieure à  $100^\circ$ , et, par suite, sera complètement sèche, à moins qu'elle ne renferme de l'eau entraînée mécaniquement.

On voit donc que l'on n'a pas besoin du frottement pour expliquer le fait énoncé par M. Thomson. Au contraire, comme on l'a déjà dit, le frottement occasionne une *perte* de chaleur, dont on n'a pas tenu compte dans ce qui précède, mais qui sera loin de suffire, dans le cas où la vapeur s'échappe de la soupape de sûreté d'une chaudière à haute pression, pour absorber la quantité de chaleur trouvée dans l'équation (6).

$$Q_3 = \int_{t_1}^{t_2} \left[ h + \Lambda (s - \sigma) \frac{dp}{dt} \right] dt - \Lambda \sigma (p_1 - p_2).$$

Mettant au lieu de  $h + \Lambda (s - \sigma) \frac{dp}{dt}$  l'expression équivalente  $\frac{dr}{dt} + c$ , et négligeant le terme affecté de  $\sigma$ , il vient :

$$Q_3 = \int_{t_1}^{t_2} \left( \frac{dr}{dt} + c \right) dt.$$

Pour appliquer cette équation à la vapeur d'eau, on fera, d'après Regnault

$$\frac{dr}{dt} + c = 0,305,$$

et l'on obtiendra l'équation (6). 1864 ]

## ADDITION AU MÉMOIRE II (1864).

### SUR LES DIFFÉRENCES DE PRESSION QUI SE PRODUISENT DANS L'ÉCOULEMENT D'UN GAZ.

Il a été dit, dans le Mémoire précédent, que dans l'ajutage évasé P Q K M qui prolonge l'orifice du vase représenté page 116, la vitesse d'écoulement décroît considérablement depuis l'orifice P Q jusqu'à la surface K L M. La force qui opère cette diminution de vitesse doit se trouver dans la différence des pressions qui ont lieu dans le voisinage de l'orifice et à la surface K L M.

Une telle différence de pression se produit dans tous les cas où un courant de gaz se développe; et on le démontre d'une manière évidente au moyen d'un petit appareil bien connu.

Soit AB un tube étroit adapté au moyen d'un bouchon dans un tube plus large CDEF, de sorte qu'un courant de gaz poussé de A vers B par le tube étroit, peut se développer dans le tube plus large avant

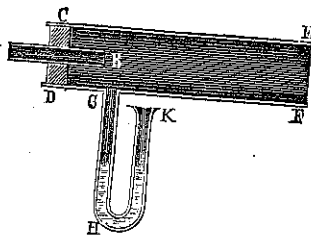


Fig. 6.

d'arriver à l'air libre. Ce dernier tube est muni, au point où aboutit le premier, d'un tube GHK recourbé en U et rempli en partie de liquide. Si l'on souffle dans le tube étroit AB, on voit le liquide monter dans la branche HG qui communique avec le tube plus large, et s'abaisser dans la branche HK qui est ouverte. Il en résulte que, pendant que l'on

souffle, la pression dans le tube large est moindre aux environs du point B que la pression atmosphérique. D'après cela, dans le courant d'air qui va dans le tube de B en EF, la pression en B est plus faible qu'à la surface EF où s'exerce la pression atmosphérique; c'est cette différence de pression qui agit d'une manière retardatrice sur le courant d'air; et elle produit une diminution de vitesse telle, que la même quantité d'air qui passe pendant l'unité de temps par la section droite du tube étroit en B, peut également remplir la section large EF pendant le même temps.

Cette différence de pression provient de ce que le courant d'air, dans la partie du tube large qui entoure l'orifice B, et où l'air n'a pas encore pu se développer de manière à remplir uniformément le tube, cherche à entraîner avec lui l'air atmosphérique qui l'entoure. Par cette cause, une partie de celui-ci est éloignée au moment où le courant commence, et il se produit une raréfaction qui se continue aussi longtemps que dure ce courant.

Le même phénomène qui s'observe dans le petit appareil que nous venons de décrire, doit également se présenter dans l'ajutage évasé P Q K M du vase d'où la vapeur s'échappe. La pression doit aussi être moindre dans le voisinage de l'orifice étroit P Q, que dans les parties plus larges de l'ajutage; et par suite, le courant de vapeur doit être retardé dans sa marche de la partie étroite à la partie large. Lorsque cet ajutage évasé, qui sépare le courant de vapeur de l'air, pendant son développement initial et le retard qui l'accompagne, n'est pas appliqué à l'orifice, mais que la vapeur s'échappe immédiatement dans l'atmosphère avec toute sa vitesse d'écoulement, il se produit une différence qui tient à ce que le courant de vapeur met en mouvement une certaine quantité de l'air qui l'entoure, tandis que l'air entraîné est incessamment remplacé par de l'air extérieur. Mais, quant au fond, le phénomène doit encore être analogue à celui que nous venons de considérer.

Dans la lettre de W. Thomson à Joule, que nous avons citée dans le Mémoire précédent, Thomson compare le cas où la vapeur sort de la soupape d'une chaudière, à celui où de la vapeur contenue dans un vase qui ne renferme pas de liquide, se dilate sous une résistance égale à sa force expansive. Dans ce dernier cas, pour que la vapeur ne se condense pas en partie, il faut lui communiquer une certaine quantité de chaleur; et Thomson pense, à ce sujet, que dans l'écoulement de la vapeur, cette quantité de chaleur qui l'empêche de se condenser en partie pendant la dilatation, est produite « *by the friction of the steam, as it rushes through the orifice.* » J'ai compris par ces mots qu'il était question du frottement de la vapeur dans l'orifice d'échap.

peuvent même, c'est-à-dire contre ses parois, le long desquelles la vapeur doit s'écouler; et c'est dans ce sens que j'ai interprété l'idée de Thomson dans le Mémoire précédent. On trouvera mon interprétation très-naturelle, en la comparant aux termes dont il s'est servi; aussi n'a-t-il pas dit dans sa réponse <sup>1)</sup> que j'eusse mal saisi le sens de son expression. Mais, dans cette réponse, il a employé d'autres termes en rappelant son explication, sans donner aucune raison de cette différence et sans la faire remarquer. Il dit en effet que l'explication qu'il a donnée consiste en ce que la quantité de chaleur en question est produite « *by the fluid friction in the neighbourhood of the aperture.* » Si Thomson avait employé dès l'abord cette expression, que je ne puis pas regarder comme identique avec la précédente, la différence d'opinion eût été, sinon entièrement, au moins en partie, évitée entre nous. En effet, j'ai dit plus haut, que la différence de pression qui retarde le mouvement d'un courant de vapeur ou de gaz (retard auquel est liée une augmentation de chaleur), provient de ce que ce courant cherche à entraîner avec lui les particules gazeuses qui l'entourent; et il résulte clairement de là que le phénomène doit être, en définitive, attribué à des actions que l'on peut comprendre sous le nom de *frottement*, quoiqu'elles soient d'une nature assez complexe. Je n'ai pas voulu le moins du monde contester l'influence de ce frottement qui a lieu dans le courant de gaz au delà de l'orifice, mais simplement le rôle trop grand que l'on avait attribué, d'après moi, au frottement contre les parois de l'orifice.

Au surplus, il importe peu que cette différence d'opinion, qui a été pour moi l'occasion du Mémoire précédent, eût été fondée plus ou moins sur le choix d'une expression impropre. Cela ne touche en rien au Mémoire lui-même, et je pense que le développement qu'il renferme, spécialement la distinction exacte des trois cas qui y sont traités, et, dans le dernier cas, la considération du travail effectué dans la surface GHJ, dont Thomson n'a pas fait mention, ne sont pas dépourvus d'intérêt scientifique, abstraction faite de l'occasion qui les a provoqués.

1) *Phil. Mag.*, 4<sup>e</sup> série, vol. I, p. 474.

### MÉMOIRE III.

SUR LA DÉPENDANCE THÉORIQUE DE DEUX LOIS POSÉES  
EMPIRIQUEMENT RELATIVEMENT A LA TENSION ET A LA  
CHALEUR LATENTE DE DIFFÉRENTES VAPEURS.

*Ann. de Pogg.*, février 1851, t. LXXXII, p. 274; *Philos. Mag.*, 4<sup>e</sup> sér.,  
vol. II, p. 483.

L'examen superficiel des séries de tensions qui ont été déterminées expérimentalement pour les vapeurs de différents liquides montrent déjà qu'il y règne une certaine uniformité; aussi s'est-on beaucoup occupé de la recherche d'une loi déterminée, au moyen de laquelle la série applicable à un liquide, à l'eau par exemple, pût servir également pour les autres. Dalton a donné à ce sujet une loi très-simple qui consiste en ce que, si l'on appelle températures correspondantes celles pour lesquelles les tensions sont les mêmes, toutes les différences entre des températures correspondantes sont égales pour deux liquides quelconques.

Cette loi s'accorde assez bien avec l'expérience pour des liquides dont les points d'ébullition ne sont pas fort éloignés l'un de l'autre; mais elle est inexacte pour ceux qui possèdent une volatilité fort différente. On peut s'en assurer en comparant la vapeur de mercure, d'après les observations d'Avogador <sup>1)</sup>, à la vapeur d'eau; et les recherches de Fara-

1) En extrait: *Ann. de chimie et de physique*, t. XLIX, p. 369, et *Ann. de Pogg.*, t. XXVII, p. 60; complet: *Mém. de l'Acad. de Turin*, t. XXXVI.



day<sup>2</sup>) sur la condensation des gaz l'ont établi d'une manière encore plus complète. Dans les notes qu'il a ajoutées à son travail, après avoir rappelé la loi de Dalton sur les gaz, Faraday s'exprime de la manière suivante :

« Pour autant que l'observation des substances suivantes : l'eau, l'acide sulfureux, le cyanogène, l'ammoniaque, l'hydrogène arsénié, l'hydrogène sulfuré, l'acide chlorhydrique, l'acide carbonique, le gaz oléfiant, etc., permettent de conclure à une loi générale, il paraît que, plus un corps est volatil, plus la force de sa vapeur croît vite par un accroissement de température, pourvu que la pression initiale soit la même pour tous les corps; » et plus bas :

« On est donc fondé à croire que l'accroissement de l'élasticité est dans un rapport direct avec la volatilité du corps, et que des observations plus exactes de la force permettront de déduire une loi générale au moyen de laquelle on pourra conclure, pour chaque température, l'élasticité d'une vapeur en contact avec son liquide, d'une seule observation de cette force<sup>3</sup>). »

Ce que Faraday énonce avec une réserve et une précaution visibles, se trouve exprimé sous la forme d'une équation

1) *Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London for 1845*, p. 155, et *Ann. de Pogg.*, t. LXXIIa, p. 193.

2) [L'apparition du second volume des *Recherches expérimentales* de Regnault, qui renferme des séries étendues de tensions pour un grand nombre de vapeurs, a fourni l'occasion de comparer entre elles les différentes tensions plus exactement qu'on ne pouvait le faire au moyen de données antérieures. Pour éclaircir le texte qui précède, j'extrais des observations de Regnault, quelques nombres qui faciliteront cette comparaison. La première ligne horizontale renferme les points d'ébullition des différentes substances, c'est-à-dire les températures auxquelles leurs vapeurs ont une tension d'une atmosphère. La seconde ligne renferme les températures qui correspondent à une tension de 5 atmosphères. La dernière ligne enfin donne les différences entre les deux nombres supérieurs. (V. le tableau à la fin de la note.)

D'après la loi de Dalton, les différences données dans la dernière ligne devraient être égales entre elles; mais on voit qu'il n'en est pas ainsi, et que ces différences deviennent en général d'autant plus grandes que les points d'ébullition sont plus élevés. A la vérité, chaque nombre

déterminée dans un travail postérieur de M. Groshans<sup>1</sup>). L'équation (3) de cet auteur renferme implicitement la loi suivante : Si l'on compte les températures à partir de  $-273^{\circ}$  cent. (c'est-à-dire à partir de la température déterminée par la valeur inverse du coefficient de dilatation de l'air), toutes les températures correspondantes sont proportionnelles pour deux liquides quelconques.

Quoique cette loi, comme *approximative*, ait une grande probabilité, et concorde indubitablement beaucoup mieux que celle de Dalton avec les expériences de Faraday et d'Avogador, la manière dont M. Groshans déduit son équation, laisse cependant quelque chose à désirer. Il pose d'abord deux équations, que l'on ne peut regarder que comme *approximativement* vraies, puisqu'elles sont l'expression des lois de Mariotte

n'est pas plus grand que celui qui le précède; mais l'inspection générale des nombres, et surtout la comparaison des liquides dont les points d'ébullition sont fort éloignés l'un de l'autre, fait reconnaître clairement cette progression. 1864.]

	ACIDE SULFUREUX.	ÉTHER.	SUPEUR DE CARBONE.	ALCOOL.	EAU.	MERCURE.	SOUFRE.
Points d'ébullition.....	— 10°	35°	46°	78°	100°	357°	448°
Températures à la tension de 5 atmosphères....	33°	89°	106°	125°	152°	458°	568°
Différences..	43	54	60	47	52	101	120

1) *Ann. de Pogg.*, t. LXXVIII, p. 112.

et de Gay-Lussac pour les vapeurs à leur maximum de densité. Ensuite, il se fonde sur la proposition suivante : Si l'on prend les températures de deux vapeurs, de telle sorte que leurs tensions soient égales, leurs densités seront aussi égales, en mesurant la densité de chaque vapeur par celle de la même vapeur à son point d'ébullition. Dans le travail cité, l'auteur établit cette proposition sans démonstration ; dans un travail postérieur <sup>1)</sup>, il dit qu'il l'a conclue de ce que, pour sept corps différents dont la composition chimique est représentée par la formule  $pC + qH + rO$  <sup>2)</sup>, la densité de leurs vapeurs à leurs points d'ébullition, comparée à celle de la vapeur d'eau à 100°, est donnée par la formule :

$$D = \frac{p + q + r}{3}$$

et bientôt après <sup>3)</sup> il ajoute :

« Il y a beaucoup de corps auxquels on ne peut pas appliquer la formule :

$$D = \frac{p + q + r}{3} . »$$

On ne peut donc pas regarder cette proposition comme fondée; et il me semble par suite, que si la loi citée précédemment a été exprimée sous une forme plus déterminée par M. Groshans que par Faraday, elle n'a pas acquis, par ses explications, une certitude plus grande.

Dans cette incertitude, tout nouveau point de vue, qui permet d'envisager d'une manière plus large les lois de la vaporisation des fluides, mérite d'être pris en considération ; il sera donc peut-être assez intéressant de relier cette loi sur la tension des vapeurs avec une autre loi sur leur chaleur latente (loi

1) *Ann. de Pogg.*, t. LXXIX, p. 290.  
 2) M. Groshans donne cette expression sans explication, mais on ne peut douter que les lettres  $p, q, r$  doivent indiquer les nombres d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène qui se sont combinés.  
 3) *Ann. de Pogg.*, t. XXIX, p. 292.

approximative, trouvée empiriquement et indépendamment de la première), de telle sorte que l'une de ces lois apparaisse comme une conséquence nécessaire de l'autre.

Je veux parler de cette loi que la chaleur latente d'une unité de volume de la vapeur développée à la température de l'ébullition est égale pour tous les liquides. Quoique cette loi n'ait pas été complètement vérifiée par l'expérience, ce qui du reste aurait été impossible, si même elle était exacte, parce qu'on ne connaît qu'imparfaitement le volume des vapeurs à leur maximum de densité, elle présente cependant une approximation qui ne peut pas être attribuée au hasard. Nous la regarderons provisoirement comme exacte, afin d'en tirer d'autres conséquences.

D'abord il est clair que, si elle est vraie pour les points d'ébullition de tous les liquides, elle doit l'être aussi pour tout autre système de températures correspondantes, puisque les points d'ébullition ne dépendent que de la pression accidentelle de l'atmosphère; on peut donc généraliser cette loi en disant que la chaleur latente d'une unité de volume de la vapeur doit être, pour tous les liquides, une même fonction de la tension. Soient donc  $r$  la chaleur latente de l'unité de poids d'une vapeur à la température  $t$ ;  $s$  son volume à cette température, de sorte que la chaleur latente d'une unité de volume

est représentée par la fraction  $\frac{r}{s}$ , et soit  $p$  la tension correspondante; on pourra exprimer la loi par l'équation

$$(1.) \quad \frac{r}{s} = f(p),$$

où  $f$  est le symbole d'une fonction qui reste la même pour tous les liquides.

Si l'on substitue cette fonction au lieu de  $\frac{r}{s}$  dans l'équation (Va.) de mon Mémoire sur la force motrice de la chaleur <sup>1)</sup>,

1) [V. plus haut, p. 63. L'équation citée est :

$$r = A(a + t)(s - \sigma) \frac{dp}{dt}$$

et que l'on néglige le volume  $\sigma$  de l'unité de poids du liquide relativement à celui de la vapeur, on obtient :

$$f(p) = A(a + t) \frac{dp}{dt},$$

où  $A$  et  $a$  sont deux constantes, dont la dernière représente le nombre 273, de sorte que  $a + t$  est la température de la vapeur comptée à partir de  $-273^\circ$  cent. Si on la désigne simplement par  $T$ , l'équation devient :

$$\frac{dT}{T} = \frac{A dp}{f(p)},$$

et en intégrant on aura :

$$c. T = F(p),$$

$F$  étant le symbole d'une autre fonction, aussi la même pour tous les liquides, et  $c$  une constante arbitraire qui doit être déterminée pour chacun d'eux en particulier <sup>1)</sup>. En résolvant

d'où résulte :

$$\frac{r}{s - \sigma} = A(a + t) \frac{dn}{dt};$$

et l'on peut remplacer avec une grande approximation  $\frac{r}{s - \sigma}$  par  $\frac{r}{s}$  1864.]

1) [L'intégration donne en effet :

$$1. T = \int_{p_1}^p \frac{A dp}{f(p)} + k,$$

où  $p_1$  désigne une tension initiale égale pour tous les liquides, par exemple la tension d'une atmosphère, et  $k$  une constante arbitraire. De là résulte :

$$T = e^{p_1} \frac{\int_{p_1}^p \frac{A dp}{f(p)}}{e^{p_1}} + k,$$

ou :

$$e^{-k} \cdot T = e^{p_1} \frac{\int_{p_1}^p \frac{A dp}{f(p)}}{e^{p_1}}.$$

Si l'on fait pour abrégé :

vant cette équation par rapport à  $p$ , on lui donnerait la forme :

$$(II.) \quad p = \varphi(c, T),$$

où  $\varphi$  est le symbole d'une troisième fonction invariable pour tous les liquides. Cette équation est évidemment l'expression mathématique de la loi énoncée plus haut sur les tensions ; en effet, elle montre que, pour pouvoir appliquer à un liquide quelconque la fonction au moyen de laquelle la tension se déduit, pour un liquide déterminé, de la température, il suffit de multiplier la température par une constante, que l'on pourra déterminer si l'on connaît la tension à une température donnée.

Si donc on regarde l'équation (V<sup>a</sup>) comme exacte, il en résulte que les lois représentées par les équations (I.) et (II.) ci-dessus ont entre elles une dépendance telle que, si l'une est parfaitement exacte, l'autre doit nécessairement l'être aussi.

Mais admettons que ces deux lois ne soient qu'approximatives, ce qui me paraît plus probable ; dans ce cas l'équation (V<sup>a</sup>) qui, par la substitution de  $T$  à  $a + t$  devient :

$$\frac{r}{s - \sigma} = A \cdot T \frac{dp}{dT},$$

peut du moins permettre de conclure, du sens et de la grandeur des écarts des chaleurs latentes de deux vapeurs, à l'écart de leurs tensions, et réciproquement <sup>1)</sup>. — Ainsi, en

$$\int_{p_1}^p \frac{A dp}{f(p)} = F(p),$$

$$e^{-k} = c,$$

on obtient l'équation donnée dans le texte. 1864.]

1) [En effet, si la fraction  $\frac{r}{s - \sigma}$  (à peu près égale à  $\frac{r}{s}$ ) relative au point d'ébullition a pour un liquide une valeur plus grande que pour un autre, on doit en conclure que pour ce liquide le produit  $T \frac{dp}{dT}$  est aussi plus grand, et que, par suite, la tension croît plus rapidement

comparant l'eau à d'autres liquides, on voit que la tension de sa vapeur croît relativement plus vite avec la température, que les tensions des autres vapeurs; ce résultat concorde entièrement avec celui des expériences d'Andrews, d'où il résulte que la vapeur d'eau a une plus grande chaleur latente, à volume égal, que toutes les vapeurs sur lesquelles il a expérimenté, à l'exception de la vapeur d'alcool qui en a une encore un peu plus forte. On voit par là qu'il n'est pas avantageux, pour appliquer ces deux lois, de choisir, comme on le fait ordinairement, la vapeur d'eau comme terme de comparaison, et qu'au contraire la comparaison de l'eau avec des liquides, dont l'ébullition a lieu à des températures moins élevées, était particulièrement propre à appuyer la loi de Dalton 1).

avec la température, dans le voisinage d'une atmosphère, que l'on ne s'y attendrait d'après l'élévation de la température d'ébullition du liquide. De même, lorsque la tension d'une vapeur s'accroît d'une manière très-rapide, on doit en conclure que la chaleur latente d'une unité de volume de la vapeur a aussi une valeur très-grande. 1864.]

1) [Puisque pour l'eau la fraction  $\frac{r}{s}$  est plus grande que pour la plupart des autres liquides, la tension de la vapeur doit, d'après la remarque précédente, croître plus rapidement dans le voisinage de son point d'ébullition, et par suite, la différence entre deux températures correspondantes doit être plus faible que l'on ne s'y attendrait d'après l'élévation de la température d'ébullition, de sorte que l'eau se rattache sous ce rapport aux liquides dont les températures d'ébullition sont plus basses. Le même fait doit se présenter d'une manière encore plus

remarquable pour l'alcool, pour lequel la fraction  $\frac{r}{s}$  est plus grande que pour l'eau; et il se trouve confirmé par le tableau donné en note p. 125. Si l'on compare en effet les différences entre les deux systèmes de températures correspondantes qui y sont rapportés, on trouve qu'elles sont plus faibles, pour l'eau et l'alcool, que pour le sulfure de carbone et l'éther, qui les précèdent dans la série des points d'ébullition. 1864.]

## MÉMOIRE IV.

## SUR UNE AUTRE FORME DU SECOND PRINCIPE DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

*Ann. de Pogg.*, décembre 1854, t. XCH, p. 481. *Philos. Mag.*, 4<sup>e</sup> série, t. XII, p. 81. *Journ. de Liouville*, t. XX, p. 63.

Dans mon Mémoire « sur la force motrice de la chaleur et les lois qui s'en déduisent pour la théorie même de la chaleur 1), » j'ai fait voir que le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail, et le principe de Carnot, ne s'excluent pas nécessairement; mais qu'en apportant au dernier une légère modification qui le laisse intact quant au fond même, on peut les faire concorder. Sauf cette modification indispensable en principe, j'ai laissé le théorème de Carnot sous sa forme primitive; ce qui m'importait surtout alors, c'était d'appliquer ces deux principes à des cas particuliers, et d'arriver à des conclusions relatives à des propriétés connues ou encore inconnues des corps, et qui étaient propres à confirmer l'exactitude des principes ou à en montrer la fécondité.

Mais quoique cette forme soit suffisante pour la déduction des équations qui s'appuient sur ce principe, elle est imparfaite en ce sens, qu'elle ne permet pas de reconnaître d'une manière assez nette l'essence même du principe, et sa liaison avec le premier; je pense donc qu'il ne sera pas inutile de le mettre sous une autre forme, qui réponde mieux

1) [Mémoire 1<sup>er</sup> de cette collection.]

à ce but, et qui sera du reste très-commode pour l'application.

Avant de rechercher ce second principe, qu'il me soit permis de revenir sur le premier autant qu'il est nécessaire pour faire saisir l'ensemble. Je pourrais supposer qu'on le connaît par mon premier Mémoire ou par les travaux d'autres auteurs; mais il serait incommode d'y recourir; et en outre je pense que la manière dont je l'exposerai mérite la préférence sur celle que j'ai suivie auparavant, tant par sa généralité que par sa brièveté.

#### PRINCIPE DE L'ÉQUIVALENCE DE LA CHALEUR ET DU TRAVAIL.

Lorsque la chaleur engendre une force motrice, qui réagit contre une autre force, à chaque mouvement dans l'un ou dans l'autre sens, l'une de celles-ci effectue un travail positif, l'autre un travail négatif. Comme ce travail n'entre dans le calcul que comme travail simple, on peut en déterminer arbitrairement le signe d'après l'une ou l'autre des deux forces. Dans les recherches qui se rapportent spécialement à la force motrice de la chaleur, c'est d'après cette force que l'on détermine habituellement le signe du travail; c'est-à-dire que l'on regarde comme positif le travail effectué par la chaleur qui surmonte une autre force, et le travail effectué par celle-ci comme négatif. Cela posé, l'on peut exprimer sous la forme suivante le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail, principe qui n'est qu'un cas particulier de la liaison qui existe entre la force vive et le travail mécanique :

*Le travail peut se transformer en chaleur, et réciproquement, la chaleur peut se transformer en travail; et la quantité de l'un est toujours proportionnelle à celle de l'autre.*

Les forces que nous avons à considérer ici peuvent se partager en deux classes : celles que les atomes d'un corps exercent les uns sur les autres, et qui dépendent par suite de la nature même du corps; et celles qui proviennent des circonstances étrangères qui influent sur le corps. C'est d'après ces deux espèces de forces qui sont à vaincre, que j'ai partagé le

travail effectué par la chaleur, en travail *intérieur* et en travail *extérieur*; ils obéissent à des lois essentiellement différentes.

Quant au travail *intérieur*, il est aisé de voir que si un corps, partant d'un certain état initial, passe par une série de modifications, qui le ramènent finalement à ce même état, les quantités de travail *intérieur* effectuées doivent se compenser. Car, s'il restait encore une certaine quantité positive ou négative de travail *intérieur*, elle devrait produire, soit un travail *extérieur* opposé, soit un changement dans la quantité de chaleur existante; et comme on pourrait répéter la même opération aussi souvent que l'on voudrait, on pourrait, d'après le signe, soit créer perpétuellement de rien de la chaleur ou du travail, soit en perdre perpétuellement sans en obtenir d'équivalent, deux choses que tout le monde reconnaîtra impossibles. Si donc le travail *intérieur* devient nul chaque fois que le corps retourne à son état initial, il en résulte que pour un changement d'état quelconque du corps, le travail *intérieur* est complètement déterminé par l'état initial et l'état final, sans qu'il soit nécessaire de connaître la voie que le corps a suivie pour passer de l'un à l'autre. Car, si l'on imagine que le corps passe successivement par différentes voies du premier au second, et revienne toujours par une seule et même voie du second au premier, tous les travaux effectués dans les premiers passages doivent compenser celui qui s'effectue dans le dernier, et par conséquent être égaux entre eux.

Il en est tout autrement du travail *extérieur*. Celui-ci peut, pour un même état initial et final, varier tout autant que les circonstances extérieures qui agissent sur le corps pendant son changement d'état.

Si nous considérons simultanément le travail *intérieur* et le travail *extérieur* effectués pendant un changement d'état du corps, ils pourront se compenser en partie, s'ils sont de signes contraires, et le reste doit être équivalent à la variation qui est survenue dans la quantité de chaleur. Mais, pour le calcul, il revient au même de regarder chaque travail en parti-

culier comme équivalent à une variation de la quantité de chaleur. Soit donc  $Q$  la quantité totale de chaleur que l'on doit communiquer à un corps, tandis qu'il passe, par une voie déterminée, d'un état à un autre (nous regarderons une quantité de chaleur soustraite comme négative). Cette quantité  $Q$  sera décomposée en trois parties : la première comprendra l'accroissement de la quantité de chaleur existant réellement dans le corps; la seconde, la chaleur consommée par le travail intérieur; la troisième, celle qui est consommée par le travail extérieur. De la première nous pouvons dire, comme nous l'avons déjà dit de la seconde, qu'elle est indépendante de la manière dont la modification a eu lieu; nous pourrons donc représenter ces deux parties simultanément par une fonction  $U$  que nous ne pouvons pas spécifier actuellement, mais dont nous savons du moins qu'elle est complètement déterminée par l'état initial et l'état final du corps. La troisième partie, au contraire, qui équivaut au travail extérieur, ne peut, comme celui-ci, être déterminée que quand on connaît toute la voie suivie par les modifications. Si nous désignons par  $W$  le travail extérieur, et par  $A$  l'équivalent calorifique de l'unité de travail, la valeur de la troisième partie sera  $A \cdot W$ , et nous aurons l'équation suivante comme expression du premier principe :

$$(1.) \quad Q = U + A \cdot W.$$

Pour une série de modifications telle, que le corps revienne finalement à son état initial, série que nous désignerons par la suite sous le nom de *cycle fermé*, nous aurons  $U = 0$ , et, par suite, l'équation précédente deviendra :

$$(1) \quad Q = A \cdot W.$$

Afin de donner à l'équation (1.) des formes plus spéciales et propres à exprimer des propriétés déterminées des corps, nous ferons des hypothèses particulières sur les influences étrangères auxquelles le corps est soumis. Supposons donc que la seule force étrangère, ou du moins la seule qui doit être

prise en considération dans la détermination du travail, soit une pression extérieure; admettons en outre, comme c'est le cas pour les liquides et les gaz, lorsqu'il n'existe pas d'autres forces étrangères, et comme ce peut l'être du moins pour les solides, que cette pression soit partout normale à la surface, et égale en tous les points de celle-ci. Dans ces conditions il est inutile, pour la détermination du travail extérieur, de s'occuper du changement de forme du corps et de sa dilatation ou de sa contraction dans les différents sens; il suffira de considérer son changement total de volume. Nous supposons de plus que la pression varie d'une manière insensible, de sorte qu'à chaque instant elle diffère tellement peu de la force expansive du corps qui lui est opposée, que nous pourrions les regarder comme égales dans le calcul. Dans ce cas, la pression est une propriété du corps, qui pourra être déterminée au moyen des autres propriétés qu'il possède au même instant.

Dans ces circonstances nous pouvons, en général, regarder la pression, de même que l'état du corps pour autant que nous ayons à nous en occuper, comme complètement déterminés si l'on connaît sa température  $t$  et son volume  $v$ . Nous prendrons donc ces deux quantités comme variables indépendantes, et nous regarderons la pression  $p$  et la quantité  $U$  de l'équation (1.) comme fonctions de ces variables. Lorsque  $t$  et  $v$  croîtront de  $dt$  et  $dv$ , il sera facile de déterminer le travail extérieur qui s'effectue. Si la température croît sans qu'il y ait variation de volume, il n'en résulte pas de travail extérieur; si, au contraire, le volume s'accroît de  $dv$ , il s'effectuera un travail que nous pourrions représenter par  $p dv$ , en négligeant les termes d'un ordre supérieur au premier. Par suite, le travail effectué pendant un accroissement simultané de  $t$  et de  $v$ , sera de même

$$dW = p dv,$$

et, en substituant dans l'équation (1.), nous aurons :

$$(2) \quad dQ = dU + A \cdot p dv.$$

A cause du terme  $A \cdot p \, dv$ , cette équation ne pourra s'intégrer que si l'on donne une relation entre  $t$  et  $v$ , au moyen de laquelle  $t$ , et par suite  $p$ , pourront se déterminer en fonction de  $v$  seul <sup>1)</sup>; et c'est cette relation qui, comme il a été dit plus haut, détermine la voie suivie par les modifications.

Nous pouvons éliminer la fonction inconnue  $U$  de cette équation. Si nous la mettons en effet sous la forme :

$$\frac{dQ}{dt} dt + \frac{dQ}{dv} dv = \frac{dU}{dt} dt + \left( \frac{dU}{dv} + A \cdot p \right) dv \quad 2),$$

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

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

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

Différentions la première de ces équations par rapport à  $v$  et la seconde par rapport à  $t$ . La fonction  $U$  jouit de cette propriété connue que, si l'on différencie successivement par rapport à chacune des variables une fonction de deux variables

1) [Car, comme  $dU$  est une différentielle exacte, pour que le second membre le soit, il faut que  $A p \, dv$  le soit également, ce qui ne pourra avoir lieu que si  $p$  peut s'exprimer en fonction de  $v$  seul. 1864.]

2) [Dans ce Mémoire, ainsi que dans les suivants, j'ai employé pour les coefficients différentiels partiels une notation différente de celle du Mémoire I; j'ai laissé de côté les parenthèses dont je m'étais servi pour plus de clarté dans la représentation de ces coefficients. Comme je l'ai dit dans l'Introduction, cette notation est inutile, parce qu'il n'y a pas de malentendu possible. J'ai conservé dans cette réimpression la même notation simplifiée, afin de laisser intacte jusqu'à la forme extérieure de mes mémoires. Dans cette édition, où les travaux que j'ai écrits à différentes époques sont réunis en un volume, il eût été plus commode pour le lecteur de ne rencontrer qu'une seule notation; mais les mathématiciens sont tellement habitués à voir employer tantôt une notation, tantôt l'autre, qu'ils remarqueront à peine la différence, et que celle-ci ne pourra exercer aucune influence fâcheuse sur la clarté ou sur la comparaison des équations qui se présentent dans les différents mémoires. 1864.]

indépendantes, l'ordre des différentiations est indifférent. Cette propriété n'a pas lieu pour la quantité  $Q$ , et nous devons donc employer, pour ses différentielles, une notation telle que nous puissions reconnaître l'ordre dans lequel les différentiations ont été effectuées; nous écrirons donc :

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

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

En les retranchant l'une de l'autre, nous obtiendrons une équation débarrassée de  $U$  :

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

On peut particulariser encore davantage les équations (2) et (3), en les appliquant à des classes déterminées de corps. J'ai examiné, dans le Mémoire I, deux des cas les plus importants, celui des gaz permanents et celui des vapeurs à leur maximum de densité; je ne m'y arrêterai pas ici, et je passe au second principe de la théorie mécanique de la chaleur.

#### PRINCIPE DE L'ÉQUIVALENCE DES TRANSFORMATIONS.

Le principe de Carnot, mis en harmonie avec le premier principe, exprime une relation entre deux espèces de transformations : la transformation de la chaleur en travail, et le passage de la chaleur d'un corps chaud à un corps plus froid, passage que nous pouvons regarder comme une transformation d'une quantité de chaleur à une température élevée, en chaleur à une température plus basse. Sous sa forme actuelle, ce principe peut s'énoncer en ces termes : *Dans tous les cas où une quantité de chaleur se transforme en travail, et où le corps qui opère cette transformation revient finalement à son état initial, il faut en même temps qu'une autre quantité de chaleur passe d'un corps chaud à un corps plus froid; et le rapport de cette dernière quantité de chaleur à la première ne dépend que des températures*

des deux corps entre lesquels son passage s'effectue, et non de la nature de la matière médiatrice.

Mais la déduction de ce principe est fondée sur un phénomène trop simple, dans lequel il n'intervient que deux corps qui perdent ou reçoivent de la chaleur; et, par suite, on y suppose tacitement que la chaleur transformée en travail provient de l'un des deux corps entre lesquels s'effectue le passage de la chaleur. Comme, de cette manière, on a admis une hypothèse déterminée sur la température de la chaleur transformée en travail, l'influence qu'un changement dans cette température produirait sur le rapport des deux quantités de chaleur reste cachée, et le principe est, par conséquent, incomplet sous cette forme.

La détermination de cette influence pourrait se faire sans difficulté, en combinant le principe sous sa forme restreinte avec le premier principe fondamental, et l'on pourrait l'étendre au moyen du résultat que l'on obtiendrait; mais l'exposition y perdrait de son ensemble et de sa clarté, et je crois plus utile de déduire immédiatement la forme générale de ce théorème, du même axiome qui m'a servi dans le Mémoire I à démontrer le théorème modifié de Carnot.

Cet axiome, sur lequel reposent tous les développements qui suivent, s'énonce en ces termes : *Il ne peut jamais passer de chaleur d'un corps froid à un corps plus chaud, à moins qu'il ne se présente en même temps une autre modification qui dépende de la première*<sup>1)</sup>. Cet axiome est confirmé par tout ce

<sup>1)</sup> [On peut énoncer ce principe plus brièvement sous cette forme : *La chaleur ne peut pas passer d'elle-même d'un corps froid à un corps plus chaud*; mais les mots *d'elle-même* ont besoin d'un éclaircissement. Le sens en sera suffisamment établi par les développements que renfermera la suite de ce Mémoire; toutefois, je crois utile d'en dire quelques mots ici, afin de ne laisser aucun doute sur la signification et la portée de l'axiome.

D'abord l'axiome exprime que, dans l'échange immédiat de chaleur qui s'opère par conductibilité et par rayonnement entre deux corps, le corps le plus chaud ne peut jamais recevoir, du plus froid, plus de chaleur qu'il ne lui en communique. Mais cet axiome n'est pas relatif à ce phénomène seul; il s'étend à tous ceux par lesquels il peut s'effect-

que nous savons de l'échange de chaleur entre des corps de températures différentes, puisque la chaleur montre partout une tendance à équilibrer les différences de température existantes, et, par suite, à passer des corps chauds aux corps plus froids; je pense donc qu'on en admettra l'exactitude sans qu'il soit nécessaire d'entrer à ce sujet dans plus de développements.

Nous commencerons par faire usage de l'opération imaginée

tuer un passage de chaleur entre des corps de températures différentes; parmi ces phénomènes, on doit surtout remarquer ceux dans lesquels l'échange de chaleur est opéré par le moyen d'un ou de plusieurs corps variables qui, dans leurs changements d'état, tantôt reçoivent de la chaleur d'un autre corps, tantôt en communiquent à un autre. En examinant de plus près les résultats de ces phénomènes, on trouvera qu'il peut arriver que, d'un côté, la chaleur passe d'un corps froid à un corps plus chaud, tandis que, d'un autre côté, dans la même opération, une autre quantité de chaleur est transportée d'un corps chaud à un corps plus froid, sans que, du reste, il se présente aucune modification permanente. Dans ce cas, on n'a pas affaire à un simple passage de la chaleur d'un corps froid à un corps plus chaud, ou, plus brièvement, à un passage de chaleur *ascendant*, mais à deux passages de chaleur corrélatifs et de sens contraires, l'un *ascendant* et l'autre *descendant*, et qui se compensent mutuellement. De plus, il peut arriver qu'un passage de chaleur *ascendant* ne soit pas lié, dans une seule et même opération, à un passage de chaleur *descendant*, mais qu'au lieu de celui-ci, il se présente une autre modification permanente qui jouit de la propriété de ne pouvoir être anéantie, à moins qu'elle ne soit remplacée par une autre modification permanente de même nature, ou qu'elle n'occasionne un passage de chaleur *descendant*. Dans ce cas, on peut dire que le passage de chaleur *ascendant* est lié, sinon immédiatement, du moins d'une manière médiate, à un passage *descendant*; et cette modification permanente, qui prend la place de ce dernier, peut être regardée comme une compensation du passage *ascendant*.

C'est à ces *compensations* que se rapporte le principe, et l'on peut, au moyen de cette notion, l'exprimer sous la forme suivante : *Il ne peut pas s'effectuer, sans compensation, de passage de chaleur d'un corps froid à un corps plus chaud*. Les mots *sans compensation* expriment la même idée que les mots *d'elle-même* de l'énoncé précédent, ou que la phrase du texte : à moins qu'il ne se présente en même temps une autre modification qui dépende de la première. 1864.]



par Carnot et représentée graphiquement par Clapeyron, mais avec cette différence, qu'outre les deux corps entre lesquels s'effectue le passage de la chaleur, nous en considérons un troisième de température arbitraire, qui fournit la chaleur transformée en travail. Comme il ne s'agit ici que d'un exemple, nous choisirons un corps variable tel, que ses modifications aient lieu d'après les lois les plus simples possibles, ce qui est surtout le cas pour les gaz permanents <sup>1)</sup>. Soit donc donnée une certaine quantité d'un gaz permanent à la température  $t$  et sous le volume  $v$ . Représentons, dans la figure ci-contre, par l'abscisse  $oh$  le volume, et par l'ordon-

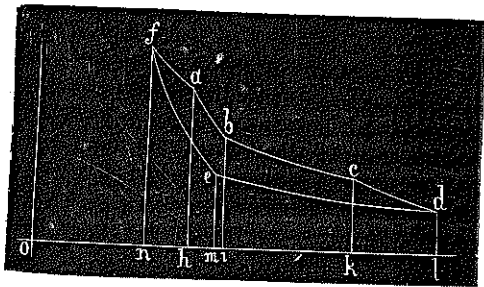


Fig. 7.

née  $ha$  la pression du gaz correspondante à ce volume et à la température  $t$ . Soumettons ce gaz successivement aux modifications suivantes :

1. Le gaz est porté de la température  $t$  à une autre température  $t_1$ , qui sera par exemple inférieure à  $t$ ; pour cela, on le laissera se dilater dans une enveloppe impénétrable à la chaleur, de sorte qu'il ne peut ni recevoir ni restituer de la cha-

1) [On verra aisément que tout ce que nous disons ici d'un gaz est, au fond, applicable à un corps quelconque dont l'état est déterminé par sa température et son volume. Naturellement, la forme des courbes qui représentent le décroissement de pression correspondant à l'augmentation de volume sera différente pour différents corps, de sorte que l'aspect de la figure dépend du choix du corps. 1864.]

leur. Représentons par la courbe  $ab$  le décroissement de pression qui sera occasionné par l'augmentation de volume et l'abaissement simultané de température; de façon que, quand la température du gaz se sera abaissée jusqu'à  $t_1$ , son volume et sa pression seront représentés par  $oi$  et  $ib$ .

2. On met le gaz en communication avec un corps  $K_1$  de température  $t_1$ , et on le laisse se dilater de nouveau, tandis que toute la chaleur qui disparaît par la dilatation, lui est restituée par ce corps. Nous admettrons que celui-ci, soit à raison de sa masse, soit pour toute autre cause, n'éprouve pas d'abaissement sensible de température par suite de cette perte de chaleur, et que sa température reste par suite constante. Celle du gaz le restera aussi pendant la dilatation, et le décroissement de pression sera par suite représenté par un arc  $bc$  d'hyperbole équilatère. Nous nommerons  $Q_1$  la quantité de chaleur cédée par  $K_1$  dans cette circonstance.

3. On sépare le gaz du corps  $K_1$  et on le laisse se dilater, sans qu'il perde ni reçoive de chaleur, jusqu'à ce que sa température se soit abaissée de  $t_1$  à  $t_2$ . Représentons le décroissement de pression par la courbe  $cd$ , qui sera de même espèce que  $ab$ .

4. On met le gaz en communication avec un corps  $K_2$  de température constante  $t_2$  et on le comprime, la chaleur engendrée par cette compression passant tout entière dans le corps  $K_2$ . On comprime le corps jusqu'à ce que  $K_2$  ait reçu une quantité de chaleur  $Q_1$  égale à celle qui a été cédée par  $K_1$ . La pression croîtra ainsi suivant l'hyperbole équilatère  $de$ .

5. On sépare le gaz du corps  $K_2$  et on le comprime, sans qu'il puisse ni recevoir ni perdre de chaleur, jusqu'à ce que sa température se soit élevée de  $t_2$  à sa valeur primitive  $t$ , ce qui fera croître la pression suivant la courbe  $ef$ . Le volume  $on$ , auquel le gaz est ramené de cette façon, est plus petit que son volume primitif  $oh$ ; car, pendant la compression  $de$ , la pression à vaincre, et par suite le travail extérieur à dépenser, étaient moindres que les quantités correspondantes relatives à la dilatation  $bc$ ; d'où il résulte que, pour que la même

quantité de chaleur  $Q_1$  soit produite, la compression doit être poussée plus loin qu'il n'eût été nécessaire, si les compressions n'avaient dû que compenser les dilatations.

6. On met le gaz en communication avec un corps K de température constante  $t$ , et on le laisse se dilater jusqu'à ce qu'il ait repris son volume primitif  $oh$ , tandis que K lui cède la chaleur qui disparaît par la dilatation. Soit Q cette quantité de chaleur. Si le gaz atteint le volume  $oh$  à la température  $t$ , il reprendra aussi sa pression primitive, et l'hyperbole équilatère qui représente le dernier décroissement de pression, doit donc aboutir au point  $\alpha$ .

Ces six modifications constituent ensemble un cycle fermé, puisque le gaz se retrouve finalement dans son état initial. Des trois corps K,  $K_1$ ,  $K_2$ , qui n'interviennent que comme sources ou réservoirs de chaleur, les deux premiers ont perdu les quantités de chaleur Q et  $Q_1$ ; le dernier a reçu la quantité de chaleur  $Q_1$ ; ou, en d'autres termes,  $Q_1$  a passé de  $K_1$  à  $K_2$ , et Q a disparu. Cette dernière quantité de chaleur doit, en vertu du premier principe, avoir été transformée en travail extérieur. Or, le gain de travail extérieur qui est provenu, dans tout le cours du cycle fermé, de ce que la pression du gaz pendant sa dilatation a été plus grande que pendant sa compression, et, par suite, le travail positif plus grand que le travail négatif, ce gain, comme il est aisé de le voir, sera représenté par la surface de la figure fermée  $abcdef$ . En nommant W ce travail, nous aurons, d'après l'équation (1) :

$$Q = A \cdot W \quad 1).$$

Tout le cycle fermé décrit plus haut peut aussi s'accomplir

1) [Le cycle fermé décrit ici se distingue de celui qui est décrit dans le mémoire I<sup>er</sup>, p. 29, et représenté graphiquement *fig. 1*, en ce que ce dernier n'emploie que deux corps au lieu de trois comme réservoirs de chaleur. Si l'on fait relativement à la température  $t$  du corps K l'hypothèse particulière qu'elle est égale à la température  $t_1$  de  $K_1$ , on peut laisser le corps K de côté et employer à sa place le corps  $K_1$ ; le résultat ainsi obtenu sera que  $K_1$  cède en tout la quantité de chaleur

en sens inverse : d'abord, pendant que le gaz est en communication avec K, au lieu de la dilatation  $fa$ , on opère la compression  $af$ , et de même, dans des circonstances identiques aux précédentes, on opère successivement les dilatations  $fe$  et  $ed$  et les compressions  $dc$ ,  $cb$  et  $ba$ . Dans ce cas, les corps K et  $K_1$ , recevront évidemment les quantités de chaleur Q et  $Q_1$ , et  $K_2$  cédera la quantité  $Q_1$ . En même temps le travail négatif l'emporte actuellement sur le travail positif, de sorte que la surface de la figure fermée représente maintenant une perte de travail. Le résultat de l'opération inverse est donc que la quantité de chaleur  $Q_1$  est transportée de  $K_2$  en  $K_1$ , et que la quantité de chaleur Q est engendrée par le travail et cédée au corps K.

Pour connaître la dépendance mutuelle des deux transformations simultanées qui se produisent, nous supposons d'abord que les températures des trois réservoirs de chaleur restent les mêmes, mais que les cycles fermés, par lesquels sont opérées ces transformations, soient différents; ainsi, au lieu du gaz, ce seront d'autres corps qui seront soumis à des modifications analogues; ou bien il se présentera des cycles fermés de nature diverse, qui devront satisfaire à cette seule condition, que les trois corps K,  $K_1$ ,  $K_2$  seuls reçoivent ou cèdent de la chaleur, et qu'en outre l'un des deux derniers en reçoive tout autant que l'autre en cède. Ces divers cycles fermés peuvent être réversibles, comme le précédent; ou ne l'être pas, ce qui apportera une différence dans la loi relative aux transformations. Mais la modification que subit cette loi, pour les cycles fermés non réversibles, pourra aisément s'introduire par la suite, et nous nous bornerons pour le moment à la considération des cycles fermés réversibles.

$Q + Q_1$ , et que  $K_2$  reçoit la quantité de chaleur  $Q_1$ . On peut dire alors que, de toute la quantité de chaleur que  $K_1$  a cédée, une partie Q a été transformée en travail, tandis que l'autre partie  $Q_1$  a passé dans le corps  $K_2$ ; il en était ainsi dans le premier cycle fermé que j'ai décrit et qui ne doit être considéré que comme un cas particulier de celui-ci. 1864.]

Pour ceux-ci, nous pouvons démontrer, au moyen de l'axiome précédent, que la quantité de chaleur  $Q_1$ , transportée de  $K_1$  en  $K_2$ , doit rester dans un rapport constant avec la quantité de chaleur  $Q$  transformée en travail. Car s'il existait deux cycles fermés tels que, les valeurs de  $Q$  étant les mêmes dans tous les deux, celles de  $Q_1$  fussent différentes, on pourrait les effectuer l'un après l'autre, celui dans lequel  $Q_1$  serait plus petit, directement, et l'autre inversement. Alors la quantité de chaleur  $Q$ , qui a été transformée par le premier en travail, serait de nouveau transformée en chaleur par le second, et restituée au corps  $K$ , tandis que du reste tout se retrouverait finalement dans son état initial, sauf qu'il aurait passé plus de chaleur de  $K_2$  à  $K_1$ , que dans le sens opposé. En tout donc il aurait passé de la chaleur du corps froid  $K_2$  au corps plus chaud  $K_1$  sans qu'il y ait eu aucune compensation, ce qui est en contradiction avec le principe.

Des deux transformations qui surviennent dans un cycle fermé réversible, chacune, prise en sens contraire, peut remplacer l'autre; de sorte que, si une transformation d'une certaine espèce a eu lieu, elle peut être anéantie et remplacée par une transformation de l'autre espèce, sans qu'il s'introduise aucune autre modification permanente. Si par exemple la quantité de chaleur  $Q$  a été produite par du travail et reçue par le corps  $K$ , on pourra la soustraire à celui-ci par le cycle fermé décrit, et la retransformer en travail; mais pour cela il faudra que la quantité de chaleur  $Q_1$  passe de  $K_1$  à  $K_2$ ; si au contraire cette quantité de chaleur  $Q_1$  a passé d'abord de  $K_1$  à  $K_2$ , on pourra la restituer à  $K_1$ , pourvu que l'on produise par du travail une quantité de chaleur  $Q$  à la température du corps  $K$ .

On voit donc que ces deux espèces de transformations peuvent être considérées comme des phénomènes de même nature; nous nommerons *équivalentes* deux transformations qui peuvent se remplacer mutuellement de cette manière. Il s'agit maintenant de trouver la loi suivant laquelle on devra représenter mathématiquement ces transformations, afin que leur équivalence résulte de l'égalité de leurs valeurs. Nous

nommerons la valeur mathématique d'une transformation, déterminée de cette manière, sa *valeur d'équivalence*.

Quant aux signes des transformations, on pourra prendre arbitrairement celui de l'une d'entre elles; mais celui de l'autre espèce de transformation sera alors déterminé, puisqu'on devra regarder comme positive, celle qui est équivalente à une transformation positive de la première espèce. Nous regarderons par la suite *comme transformations positives, la transformation du travail en chaleur, et, par suite, le passage de la chaleur d'une température élevée à une température plus basse* <sup>1)</sup>.

Quant à la grandeur des valeurs d'équivalence, il est clair, d'abord, que la valeur d'une transformation de travail en chaleur doit être proportionnelle à la chaleur produite, et peut en outre dépendre de sa température. On peut donc représenter, en général, la valeur d'équivalence de la production d'une quantité de chaleur  $Q$  à la température  $t$  par du travail, au moyen de l'expression

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

dans laquelle  $f(t)$  sera pour tous les cas une même fonction de la température. Si dans cette formule  $Q$  devient négatif, cela indiquera que la quantité de chaleur  $Q$  ne provient pas d'une transformation de travail en chaleur, mais qu'elle est au contraire transformée en travail. De même la valeur d'équivalence de la transformation qui consiste dans le passage d'une quantité de chaleur  $Q$  de la température  $t_1$  à la température  $t_2$ , sera proportionnelle à la quantité  $Q$  de chaleur transmise, et pourra dépendre en outre de ces deux températures. Nous la représenterons donc en général par l'expression

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

dans laquelle  $F(t_1, t_2)$  est aussi, pour tous les cas, une même

1) [Après que les théorèmes relatifs aux transformations auront été exposés, on comprendra pourquoi nous avons choisi ces signes, de préférence aux signes contraires. 1864.]

fonction des deux températures, qui jouira évidemment de cette propriété que, si l'on renverse l'ordre des températures, elle doit changer de signe sans changer de valeur; de sorte qu'on peut poser :

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

Nous pourrions comparer entre elles ces deux quantités au moyen de cette condition, que dans tout cycle fermé réversible de l'espèce mentionnée plus haut, les deux transformations qui s'y présentent doivent être de même grandeur, mais de signes contraires, de sorte que leur somme algébrique est nulle. Si nous considérons d'abord le cycle fermé qui a été complètement décrit pour un gaz, comme la quantité de chaleur  $Q$  à la température  $t$  a été transformée en travail, nous aurons la valeur d'équivalence  $-Q \cdot f(t)$ ; et puisqu'en outre la quantité de chaleur  $Q'$  a passé de la température  $t_1$  à la température  $t_2$ , nous obtiendrons la valeur d'équivalence  $Q_1 \cdot F(t_1, t_2)$ ; par suite :

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

Imaginons maintenant un cycle fermé analogue accompli en sens inverse, de telle sorte que les corps  $K_1$  et  $K_2$ , ainsi que la quantité de chaleur  $Q_1$  qui passe de l'un à l'autre, restent les mêmes que précédemment, mais qu'au lieu du corps  $K$  à la température  $t$  on en emploie un  $K'$  à la température  $t'$ ; en nommant  $Q'$  la quantité de chaleur engendrée dans ce cas par le travail, nous aurons, comme plus haut, l'équation :

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

Si nous ajoutons ces deux équations en tenant compte de la relation (4), nous obtiendrons :

$$(7) \quad -Q \cdot f(t) + Q' \cdot f(t') = 0.$$

Considérons maintenant, ce qui est permis, ces deux cycles fermés, effectués successivement, comme un seul et même cycle fermé; les deux passages de chaleur entre  $K_1$  et  $K_2$  n'en-

treront plus en ligne de compte, puisqu'ils se compensent mutuellement, et il ne restera par conséquent que la transformation en travail de la quantité de chaleur  $Q$  cédée par  $K$ , et la production, par du travail, de la quantité de chaleur  $Q'$  reçue par  $K'$ . Mais ces deux transformations de même espèce peuvent être décomposées et recomposées de telle sorte qu'elles apparaissent comme deux transformations d'espèces différentes. Car en s'en tenant simplement à ce fait que le corps  $K$  a perdu la quantité de chaleur  $Q$ , tandis que  $K'$  a gagné la quantité  $Q'$ , il est permis de regarder la partie commune à ces deux quantités comme transportée de  $K$  en  $K'$ ; et l'on n'aura à tenir compte que de l'excès de l'une sur l'autre dans la transformation du travail en chaleur, ou *vice versa*. Si par exemple la température  $t'$  est supérieure à  $t$ , la transmission de chaleur aura eu lieu d'un corps plus froid à un corps plus chaud et par suite sera négative. Il en résulte que l'autre transformation doit être positive, c'est-à-dire doit être une transformation de travail en chaleur; et par conséquent que la quantité de chaleur  $Q'$  reçue par  $K'$  doit être plus grande que celle  $Q$  cédée par  $K$ . Or si nous décomposons  $Q'$  en

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

la première partie sera la quantité de chaleur transportée de  $K$  en  $K'$ , et la dernière la quantité de chaleur produite par du travail.

D'après cette manière de voir le double cycle fermé apparaît comme étant de même espèce que les deux cycles fermés simples dont il se compose; car cette circonstance que la chaleur produite n'est pas reçue par un troisième corps, mais par un des deux corps entre lesquels s'effectue la transmission de chaleur, ne constitue pas une différence essentielle, puisque la température de la chaleur produite est arbitraire et peut être la même que celle de l'un des deux corps, auquel cas le troisième est superflu. Entre les deux quantités de chaleur  $Q$  et  $Q' - Q$ , nous aurons donc une relation de même forme que l'équation (6), savoir :

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

Éliminant  $Q'$  au moyen de (7) et faisant disparaître  $Q$ , nous obtiendrons :

$$(8) \quad F(t, t') = f(t') - f(t),$$

équation qui nous permet,  $t$  et  $t'$  étant arbitraires, de ramener d'une manière générale la fonction de ces deux températures, qui convient à la deuxième espèce de transformation, à la fonction d'une seule température qui convient à la première espèce.

Nous représenterons cette dernière fonction par un signe plus simple ; mais, comme on le verra plus bas, il est préférable de représenter par ce signe non la fonction elle-même, mais sa réciproque. Nous poserons donc :

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

de sorte que  $T$  est la fonction inconnue de la température qui intervient dans les valeurs d'équivalence. Pour indiquer les différentes valeurs de cette fonction qui correspondent aux températures  $t_1, t_2$ , etc., nous l'affecterons simplement des mêmes indices, et nous écrirons  $T_1, T_2$ , etc.

D'après cela, le second principe de la théorie mécanique de la chaleur, auquel, sous sa nouvelle forme, le nom de *principe de l'équivalence des transformations* conviendrait assez, pourra s'énoncer de la manière suivante :

*Si l'on appelle équivalentes deux transformations qui peuvent se remplacer mutuellement sans exiger aucune autre modification permanente, la production de la quantité de chaleur  $Q$  à la température  $t$  au moyen de travail aura la valeur d'équivalence*

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

*et le passage de la quantité de chaleur  $Q$  de la température  $t_1$  à la température  $t_2$ , aura la valeur d'équivalence*

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

où  $T$  est une fonction de la température, indépendante de la nature de l'opération par laquelle s'est effectuée la transformation.

Si l'on met 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  $Q$  de chaleur à la température  $t_1$  en travail, et la retransformation de ce travail en chaleur à la température  $t_2$ . Ce n'est pas ici le lieu de montrer jusqu'à quel point cette concordance est fondée sur l'essence même des phénomènes<sup>1)</sup> ; mais dans tous les cas, pour la détermination mathématique de la valeur d'équivalence, on pourra regarder tout passage de chaleur, quel qu'il soit, comme une combinaison de deux transformations opposées de la première espèce.

Au moyen de cette règle, il sera facile de trouver l'expression mathématique de la valeur totale de toutes les transformations de l'une et de l'autre espèce, qui pourront se présenter dans un cycle fermé quelconque. Lorsqu'une certaine quantité de chaleur passera dans un réservoir, il ne sera pas nécessaire en effet de rechercher quelle partie a été engendrée par du travail ni d'où est provenue l'autre partie ; mais on pourra dans le calcul regarder toutes les quantités de chaleur reçues par les réservoirs, pendant le cycle fermé, comme engendrées par du travail ; toutes celles qu'ils cèdent, comme transformées en travail. Admettons donc que les différents corps  $K_1, K_2, K_3$ , etc., de températures  $t_1, t_2, t_3$ , etc., servant de réservoirs de chaleur, reçoivent pendant le cycle fermé les quantités respectives de

1) Je reviendrai sur ce sujet dans un des mémoires suivants. 1864.

chaleur  $Q_1, Q_2, Q_3$ , etc. en regardant comme négatives des quantités de chaleur cédées; la valeur totale de toutes les transformations, que nous désignerons par  $N$ , sera représentée par la somme algébrique :

$$N = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \text{etc.},$$

ou, en nous servant du signe sommatoire :

$$(10) \quad N = \sum \frac{Q}{T}.$$

Nous avons supposé dans ce qui précède, que les températures des corps  $K_1, K_2, K_3$ , etc., restent constantes, ou du moins que leurs variations sont si faibles que nous pouvons les négliger. Mais si la température de l'un des corps varie, soit parce qu'il reçoit la quantité de chaleur  $Q$ , soit pour toute autre cause, et que cette variation soit assez importante pour qu'on doive y avoir égard, il faudra, pour chaque élément de chaleur  $dQ$  que reçoit le corps, considérer la température qu'il a à cet instant, ce qui rendra l'intégration nécessaire. Si, pour plus de généralité, nous supposons que cette circonstance se présente pour tous les corps, l'équation précédente prendra la forme :

$$(11) \quad N = \int \frac{dQ}{T},$$

où l'intégrale se rapporte à toutes les quantités de chaleur reçues par les différents corps.

Si l'on a affaire à un cycle fermé réversible, quelque compliqué qu'il soit, il est aisé de démontrer, comme pour les cycles fermés simples considérés plus haut, que toutes les transformations qui s'effectuent doivent se compenser mutuellement, de telle sorte que leur somme algébrique est nulle.

Car s'il n'en était pas ainsi, imaginons toutes les transformations décomposées en deux parties, l'une qui donne une somme algébrique nulle, l'autre composée de transformations qui sont toutes de même signe. Celles de la première

partie peuvent être anéanties par un nombre fini ou infini de cycles fermés simples <sup>1)</sup>, de sorte qu'il ne restera que celles de la seconde, sans aucune autre modification permanente. Si ces transformations étaient négatives, c'est-à-dire, si c'étaient des transformations de chaleur en travail et des passages de chaleur de températures plus basses à des tem-

1) [Sous le nom de cycle fermé simple, nous comprenons un cycle tel que celui qui a été décrit plus haut, dans lequel une quantité de chaleur est transformée en travail ou produite par du travail, tandis qu'une seconde quantité de chaleur passe d'un corps dans un autre. D'après cela, on voit aisément que chaque couple de transformations dont la somme algébrique est nulle peut s'anéantir au moyen d'un ou de deux cycles fermés simples. Soient données d'abord deux transformations d'espèces différentes : par exemple, la transformation en travail de la quantité de chaleur  $Q$  à la température  $t$ , et la transmission de la quantité de chaleur  $Q_1$ , d'un corps  $K_1$  de température  $t_1$ , dans un corps  $K_2$  de température  $t_2$ ; nous supposons, pour simplifier l'analyse, que  $Q$  et  $Q_1$  représentent les valeurs absolues des quantités de chaleur, de sorte que le sens des transformations sera indiqué par les signes + ou -; admettons qu'il existe entre ces deux quantités de chaleur la relation :

$$-\frac{Q}{T} + Q_1 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = 0.$$

Imaginons maintenant que le cycle fermé décrit plus haut soit accompli en sens inverse, c'est-à-dire que la quantité de chaleur  $Q$  à la température  $t$  soit engendrée par du travail, et qu'une autre quantité de chaleur soit transportée de  $K_2$  en  $K_1$ . Cette dernière quantité de chaleur doit être précisément la quantité  $Q_1$  de l'équation précédente, et par suite, les transformations données sont anéanties.

Soit en outre donnée une transformation de travail en chaleur, et une de chaleur en travail; ainsi, par exemple, la production par du travail de la quantité de chaleur  $Q$  à la température  $t$ , et la transformation en travail de la quantité de chaleur  $Q'$  à la température  $t'$ ; soit donnée entre ces deux quantités la relation :

$$\frac{Q}{T} - \frac{Q'}{T'} = 0.$$

Imaginons d'abord que l'on effectue le cycle fermé décrit plus haut, c'est-à-dire que la quantité de chaleur  $Q$  à la température  $t$  soit transformée en travail, tandis qu'une autre quantité de chaleur  $Q_1$  soit transportée d'un corps  $K_1$  dans un autre corps  $K_2$ . Supposons ensuite

températures plus élevées, les premières pourraient encore se remplacer par des transformations de la dernière espèce <sup>1)</sup>, et il ne resterait finalement que des passages de chaleur de tem-

qu'un second cycle fermé s'accomplisse en sens inverse, de telle sorte que cette dernière quantité de chaleur  $Q_1$  soit retransportée de  $K_2$  en  $K_1$ , et qu'en outre, une quantité de chaleur à la température  $t'$  soit produite par du travail. Cette transformation de travail en chaleur devra, abstraction faite du signe, être équivalente à la transformation précédente de chaleur en travail, puisqu'elles équivalent toutes deux à une même transmission de chaleur. La quantité de chaleur à la température  $t'$ , provenant du travail, doit donc être la même que la quantité  $Q$  de l'équation précédente, et par suite, les transformations données sont anéanties.

Soient enfin données deux transmissions de chaleur, celle de la quantité de chaleur  $Q_1$ , d'un corps  $K_1$  de température  $t_1$ , à un corps  $K_2$  de température  $t_2$ , et celle de la quantité de chaleur  $Q'_1$ , d'un corps  $K'_2$  de température  $t'_2$ , à un corps  $K'_1$  de température  $t'_1$ ; et soit donnée entre ces quantités la relation :

$$Q_1 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + Q'_1 \left( \frac{1}{T'_1} - \frac{1}{T'_2} \right) = 0.$$

Imaginons qu'on effectue deux cycles fermés, l'un, dans lequel la quantité de chaleur  $Q_1$  soit transportée de  $K_2$  à  $K_1$ , tandis que la quantité de chaleur  $Q$  à la température  $t$  est engendrée par du travail; l'autre, dans lequel la quantité de chaleur  $Q$  soit de nouveau transportée en travail, tandis qu'une autre quantité de chaleur est transportée de  $K'_1$  en  $K'_2$ . Cette dernière doit être égale à la quantité  $Q_1$ , et les deux transmissions de chaleur sont ainsi anéanties.

Soient données maintenant, non pas deux, mais un nombre quelconque de transformations dont la somme algébrique soit nulle, on pourra les décomposer et les combiner de telle sorte qu'il n'en résulte que des couples de transformations dont la somme algébrique est nulle; et chacun de ces couples peut, comme il vient d'être dit, être anéanti au moyen d'un ou de deux cycles fermés simples. Si dans le cycle fermé, primitivement donné, il y a des variations de températures continues, de telle sorte que l'on doit décomposer les quantités de chaleur reçues ou cédées en éléments, le nombre des couples à former, et par suite, celui des cycles fermés simples, seront infinis; mais le principe n'en subsistera pas moins. 1864.]

1) [Car si une transformation donnée consiste en ce que la quantité de chaleur  $Q$ , à la température  $t$ , a été transformée en travail, on n'aura qu'à imaginer, comme il a déjà été dit dans le texte pour le cas contraire, que le cycle fermé simple décrit plus haut soit accompli en sens inverse; alors la quantité de chaleur  $Q$  à la température  $t$  sera

températures plus basses à des températures plus élevées, qui ne seraient compensés par rien, ce qui est en contradiction avec l'axiome mentionné plus haut. Si ces transformations étaient positives, il suffirait d'accomplir le même cycle fermé en sens inverse pour les rendre négatives, et l'on tomberait sur la même absurdité. Il en résulte que la deuxième partie des transformations n'existe pas, et que, par conséquent, la somme algébrique de toutes les transformations est nulle.

Pour tous les cycles fermés réversibles, l'expression analytique du second principe de la théorie mécanique de la chaleur est donc :

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

On peut encore étendre considérablement le champ des applications de cette équation, en donnant une signification un peu différente à la quantité  $t$  qu'elle renferme implicitement. Considérons un cycle fermé, qui consiste en ce qu'un corps donné parcourt une série de changements d'état, pour revenir enfin à son état initial; admettons, pour plus de simplicité, que le corps ait à chaque instant la même température dans toutes ses parties; afin que les opérations soient réversibles, il faudra que le corps variable ne soit mis en communication, pour recevoir ou céder de la chaleur, qu'avec des réservoirs de chaleur qui ont toujours la même température que lui; car ce n'est que dans ce cas que la chaleur peut suivre la voie inverse. Cette condition ne peut pas être remplie d'une manière absolue dans le cas où il doit y avoir une transmission de chaleur, mais on pourra la regarder du moins comme remplie assez exactement, pour que les faibles différences de température qui existeront encore puissent

engendrée par du travail, et en même temps une autre quantité de chaleur  $Q_1$  sera transportée d'un corps  $K_2$  de température  $t_2$ , à un corps  $K_1$  d'une température plus élevée  $t_1$ . De cette manière, la transformation donnée de chaleur en travail est anéantie et remplacée par la transmission de chaleur de  $K_2$  à  $K_1$ . 1864.]

être négligées dans ce calcul. Dans ce cas il est naturellement indifférent que la quantité  $t$ , qui entre dans l'équation (II.), représente la température actuelle du réservoir employé, ou celle du corps variable, puisqu'elles sont égales. Mais si l'on a donné à  $t$  cette dernière signification, il est aisé de voir que l'on peut attribuer aux réservoirs de chaleur d'autres températures arbitraires, sans que l'intégrale  $\int \frac{dQ}{T}$  en éprouve aucun changement qui puisse altérer l'exactitude de l'équation précédente. Comme dans ce cas il n'est plus nécessaire de considérer les différents réservoirs de chaleur, ce ne sera pas à ceux-ci, mais au corps variable que l'on rapportera les quantités de chaleur qu'il reçoit, ou cède pendant ses modifications. Si l'on regarde encore comme positives les quantités de chaleur reçues par le corps, et celles qu'il cède comme négatives, ces quantités prendront des signes contraires à ceux qu'elles avaient lorsqu'elles se rapportaient aux réservoirs, puisqu'une quantité de chaleur reçue par le corps est cédée par un réservoir; mais cette circonstance ne peut en rien influer sur l'équation en vertu de laquelle la valeur de l'intégrale complète est nulle. De cette considération résulte donc que, si l'on introduit dans le calcul la température qu'a le corps au moment où il reçoit ou cède la quantité de chaleur  $dQ$ , qui sera positive dans le premier cas et négative dans le second, on pourra appliquer l'équation (II.), sans s'inquiéter d'où provient ni où passe la chaleur, pourvu que l'on sache que le cycle fermé est réversible dans toutes ses autres parties.

De même que nous l'avons fait pour l'équation (I.), nous pouvons mettre l'équation (II.), prise dans ce sens, sous une forme plus particulière qui exprimera une propriété déterminée des corps, et nous obtiendrons ainsi l'équation connue que Clapeyron a déduite, sous une forme un peu différente, du principe de Carnot <sup>1)</sup>. A cet effet faisons choix, relativement à l'espèce des modifications, des conditions

<sup>1)</sup> Journ. de l'École Polyt., t. XIV, et Ann. de Pogg., t. LIX, p. 374.

mêmes qui nous ont servi à déduire les équations (2) et (3) de (I.), et qui suffisent à la validité de l'équation (II.) <sup>1)</sup>. L'état du corps est alors déterminé par sa température  $t$  et son volume  $v$ , et l'on pourra écrire :

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

Mais comme, en vertu de (II.),  $\int \frac{dQ}{T}$  doit toujours être nulle, du moment où  $t$  et  $v$  reprennent leurs valeurs primitives, il faut que la quantité sous le signe, que l'on peut mettre sous la forme

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

soit une différentielle exacte, si  $t$  et  $v$  sont des variables indépendantes; et les deux termes de cette expression doivent donc satisfaire à l'équation de condition :

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

D'où l'on tire :

1) Ces conditions consistaient en ce que la seule force extérieure était une pression normale à la surface, égale en tous les points de celle-ci, et en outre tellement peu différente de la force expansive du corps, qu'on pouvait les regarder comme égales à chaque instant. Il résulte de là que le corps variable peut être comprimé par la pression même sous laquelle il se dilate, et que ses changements de volume sont par suite réversibles. De plus, nous avons attribué au corps variable tout entier la température  $t$ , ce qui suppose que le corps a à chaque instant la même température dans toutes ses parties, ou du moins que les différences de température qui existent sont assez petites pour pouvoir être négligées dans le calcul. Il s'ensuit qu'il n'y aura pas à l'intérieur du corps de transmission de chaleur d'une partie plus froide à une partie plus chaude, dont on aurait à tenir compte dans le calcul. On peut donc regarder toutes les modifications que le corps subit comme réversibles, et l'équation (II.) n'exige pas d'autre condition. 1864.]



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

ou bien :

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

Si l'on substitue à l'expression entre parenthèses sa valeur donnée par (3), on obtiendra l'équation cherchée :

$$(13) \quad \frac{dQ}{dv} \cdot \frac{dT}{dt} = A \cdot T \cdot \frac{dp}{dt},$$

ou, en remplaçant  $\frac{dp}{dt}$  par  $\frac{dp}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}$  :

$$(13a) \quad \frac{dQ}{dv} = A \cdot T \cdot \frac{dp}{dT} \quad 1).$$

1) [Je ferai remarquer que l'on peut transformer l'équation (12) d'une manière analogue en posant :

$$\frac{dQ}{dt} \cdot \frac{dQ}{dT} \cdot \frac{dT}{dt},$$

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

et faisant disparaître  $\frac{dT}{dt}$ . On obtient ainsi :

$$\frac{dQ}{dv} = T \left[ \frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dT} \right) \right]$$

ou bien :

$$(12a) \quad \frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dv}.$$

Le principe exprimé par l'équation (II.) est ainsi mis, d'une manière plus simple encore que dans (12), sous la forme d'une équation différentielle partielle du second ordre. 1864.]

Si l'on compare ce résultat avec l'équation de Clapeyron mentionnée plus haut, on reconnaîtra la liaison qui existe entre la fonction T de la température, que j'ai introduite dans ce mémoire, et la fonction de Carnot employée par Clapeyron et qu'il a représentée par C, fonction dont je me suis également servi dans mes mémoires précédents. On a en effet :

$$(14) \quad \frac{\frac{dT}{dt}}{T} = \frac{A}{C} \quad 1).$$

Passons maintenant aux cycles fermés qui ne sont pas réversibles.

Pour démontrer que dans tout cycle fermé réversible, quelque compliqué qu'il soit, la somme algébrique des transformations doit être nulle, nous avons fait voir d'abord que cette somme ne peut pas être négative; et nous avons ajouté qu'elle ne pourrait pas non plus être positive, parce qu'il suffirait d'effectuer le cycle fermé en sens inverse pour obtenir une somme négative. La première partie de cette démonstration est applicable aux cycles fermés qui ne sont pas réversibles, mais la seconde partie ne peut pas s'y appliquer.

Nous aurons donc la proposition suivante, qui sera applicable indistinctement à tous les cycles fermés, dont ceux qui sont réversibles formeront la limite :

*La somme algébrique de toutes les transformations qui se présentent dans un cycle fermé ne peut être que positive.*

Nous nommerons simplement transformation non compensée, celle qui restera à la fin d'un cycle fermé sans transformation

1) [L'équation posée par Clapeyron, telle que je l'ai donnée dans les notes relatives aux équations (IV.) et (V.) du Mémoire 1<sup>er</sup>, est :

$$\frac{dQ}{dv} = C \frac{dp}{dt};$$

et si l'on compare cette expression de  $\frac{dQ}{dv}$  avec celle que donne l'équation (13), on obtient l'équation (14). 1864.]

contraire, et qui, d'après la proposition précédente, ne peut être que positive.

Les phénomènes qui peuvent donner lieu à des transformations non compensées sont, sinon dans leur essence, au moins dans leur apparence extérieure, d'espèces assez différentes. L'un des plus ordinaires est la transmission de la chaleur par simple conductibilité, qui a lieu au contact de deux corps de températures différentes. Nous mentionnerons en outre la production de la chaleur par le frottement, ou par un courant électrique qui doit surmonter la résistance du conducteur, et les phénomènes dans lesquels une force qui effectue un travail n'a pas à vaincre une résistance qui lui soit égale, et produit par suite un mouvement très-rapide, perceptible extérieurement, et dont la force vive se transforme en chaleur. Un exemple de cette nature est fourni par le phénomène suivant: un vase plein d'air est soudain mis en communication avec un vase vide; une partie de l'air se précipite avec une grande vitesse dans l'autre vase où elle est réduite au repos. On sait qu'après la dilatation, quelle différence qu'il puisse y avoir entre les deux parties de l'air, il y a dans toute la masse autant de chaleur qu'auparavant, et par suite il n'y a pas de chaleur transformée d'une manière permanente en travail; mais le gaz ne peut pas être ramené à son volume primitif sans que du travail se transforme en chaleur.

Les développements donnés plus haut suffisent pour faire voir comment on pourra déterminer la valeur d'équivalence des transformations non compensées qui sont produites par de tels phénomènes, et je ne m'arrêterai pas à effectuer le calcul dans des cas particuliers.

Pour terminer, nous devons porter notre attention sur la fonction  $T$  de la température, qui est jusqu'à présent tout à fait indéterminée; nous pourrions assigner sa forme, sinon sans le secours d'aucune hypothèse, du moins au moyen d'une hypothèse excessivement probable. Je veux parler de l'hypothèse accessoire que j'ai déjà employée dans le Mémoire I<sup>er</sup>, à savoir: *qu'un gaz permanent, qui se dilate à tempé-*

rature constante, n'absorbe que la quantité de chaleur qu'il consomme dans le travail extérieur qu'il effectue. Cette hypothèse est confirmée par les dernières expériences de Regnault, et est probablement pour chaque gaz exacte au même degré que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, de sorte que pour un gaz idéal, pour lequel on suppose ces lois tout à fait exactes, cette hypothèse peut être considérée comme l'étant aussi. Le travail extérieur qu'effectue un gaz en se dilatant de  $dv$ , lorsqu'il doit surmonter une pression égale à toute sa force expansive  $p$ , est  $p dv$ , et la quantité de chaleur absorbée par ce travail sera représentée par  $\frac{dQ}{dv} dv$ . On aura donc l'équation :

$$\frac{dQ}{dv} = A \cdot p.$$

Si l'on remplace cette valeur dans l'équation (13) elle devient :

$$(15) \quad \frac{dT}{T} = \frac{dp}{p}.$$

Or, d'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac :

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

$a$  étant l'inverse du coefficient de dilatation des gaz permanents, c'est-à-dire 273 environ, si la température  $t$  est comptée en degrés centigrades à partir du point de congélation de l'eau. Éliminant  $p$  de l'équation (15), au moyen de cette relation, on aura :

$$(16) \quad \frac{dT}{T} = \frac{dt}{a + t},$$

et en intégrant :

$$(17) \quad T = (a + t) \cdot \text{Const.}$$

Peu importe la valeur que l'on donne à la constante, puisqu'elle modifie toutes les valeurs d'équivalence dans le même

rapport, de sorte que les égalités précédentes n'en seront pas altérées. Nous ferons donc simplement cette constante égale à l'unité, et nous obtiendrons :

$$(18) \quad T = a + t.$$

D'après cela,  $T$  n'est autre chose que la température comptée à partir de  $-a$ , c'est-à-dire de  $-273^{\circ}$  centig. environ; si nous regardons le point déterminé par  $-a$  comme le zéro absolu de température,  $T$  sera simplement la *température absolue*. C'est pour cette raison que j'ai introduit immédiatement le signe  $T$  pour la valeur réciproque de la fonction  $f(t)$ . De cette manière toutes les modifications que l'on aurait dû apporter dans la forme des équations, après la détermination de cette fonction, sont devenues inutiles, et l'on peut à volonté, selon qu'on regardera l'hypothèse accessoire comme suffisamment exacte ou non, regarder  $T$  comme la température absolue, ou comme une fonction de la température qui reste encore à déterminer. Mais je pense que l'on peut, sans hésiter, adopter la première manière de voir.

## MÉMOIRE V.

### SUR L'APPLICATION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR À LA MACHINE À VAPEUR.

*Ann. de Pogg.*, mars et avril 1856, vol. XCVII, p. 441 et 513; *Philos. Mag.*, 4<sup>e</sup> série, vol. XII, p. 241, 338 et 426; *Silliman American Journ.*, 2<sup>e</sup> série, vol. XXII, p. 180 et 364; vol. XXIII, p. 25.

1. Puisque les nouvelles vues sur l'essence et le mode d'action de la chaleur, qui sont comprises sous le nom de théorie mécanique de la chaleur, ont été provoquées par ce fait que la chaleur peut être employée à produire un travail mécanique, on pouvait s'attendre à ce que la théorie contribuât à jeter plus de lumière sur l'application. Il devait surtout être possible, d'après ces vues plus générales, de juger d'une manière certaine, si les machines particulières qui servent à cette application remplissent complètement leur but, ou jusqu'à quel point elles sont susceptibles de perfectionnement.

A ces considérations, applicables à toutes les machines thermodynamiques, viennent s'en ajouter d'autres plus spéciales pour la plus importante d'entre elles, la machine à vapeur; et elles exigent qu'on la soumette à une recherche nouvelle, fondée sur la théorie mécanique de la chaleur. Il s'est en effet manifesté des écarts assez importants entre cette théorie et les lois que l'on a regardées auparavant comme exactes, ou que l'on a tout au moins employées dans les calculs.

2. Sous ce rapport, je crois devoir d'abord rappeler ce qui a été prouvé par Rankine et par moi, à savoir que, quand une

certaine quantité de vapeur se dilate dans une enveloppe impénétrable à la chaleur, où elle était d'abord à son maximum de densité, en employant toute sa force expansive à repousser une partie mobile de cette enveloppe, comme par exemple un piston, une partie de la vapeur doit se condenser ; tandis que dans la plupart des ouvrages antérieurs sur la machine à vapeur, entre autres dans l'excellent ouvrage de Pambour<sup>1)</sup>, on s'appuie sur la proposition de Watt, que la vapeur reste, dans ces circonstances, à son maximum de densité.

En outre, faute de connaissances plus exactes, on admettait, pour déterminer le volume de l'unité de poids de la vapeur saturée à différentes températures, que, même à son maximum de densité, elle obéissait aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac. J'ai au contraire déjà fait voir, dans mon premier Mémoire sur ce sujet<sup>2)</sup>, que les principes de la théorie mécanique de la chaleur permettent de déterminer les volumes de l'unité de poids de la vapeur à son maximum de densité aux différentes températures, et que les valeurs trouvées s'écartent sensiblement des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, au moins à des températures élevées ; cette détermination exige toutefois que l'on admette ce principe accessoire qu'un gaz permanent qui se dilate à une température constante n'absorbe que la quantité de chaleur exigée par le travail extérieur qu'il effectue.

Cette manière de voir ne fut pas partagée alors, même par les auteurs qui s'occupaient spécialement de la théorie mécanique de la chaleur. Thomson surtout la combattit. Dans un mémoire lu un an plus tard, en mars 1851, à la Société Royale d'Edimbourg<sup>3)</sup>, il considérait même les résultats que j'avais obtenus, comme une preuve de la non-probabilité de mon principe accessoire.

1) *Théorie des machines à vapeur*, par le comte F.-M.-G. de Pambour, Paris, 1844.

2) [Mémoire I de cette collection.]

3) *Trans. of the R. Soc. of Ed.*, vol. XX, part. II, p. 261.

Récemment toutefois, il a entrepris en commun avec J.-P. Joule, de vérifier expérimentalement l'exactitude de ce principe<sup>1)</sup>. Par une série d'expériences ingénieuses et faites sur une grande échelle, ils ont vérifié en effet que pour les gaz permanents sur lesquels ils ont opéré, l'air atmosphérique et l'hydrogène, le principe se vérifie d'une manière si exacte que les différences peuvent être négligées dans la plupart des calculs. Pour le gaz non permanent sur lequel ils ont également opéré, l'acide carbonique, ils ont trouvé de plus grandes différences. Ce résultat est entièrement d'accord avec la remarque que j'ai faite en énonçant ce principe, à savoir qu'il s'applique probablement à tous les gaz avec la même exactitude que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Ensuite de ces expériences, Thomson a calculé le volume de la vapeur saturée de la même manière que moi. Je crois donc que l'exactitude de ce calcul sera de plus en plus reconnue par les autres physiciens.

3. Ces deux exemples suffiront pour faire reconnaître que les bases de la théorie antérieure des machines à vapeur ont subi des modifications si essentielles, depuis la théorie mécanique de la chaleur, qu'il est nécessaire de soumettre ce sujet à un nouvel examen.

Dans le présent mémoire, j'ai entrepris d'exposer le calcul du travail d'une machine à vapeur en le mettant d'accord avec la théorie mécanique de la chaleur ; je me suis borné aux machines usitées jusqu'à ce jour, sans m'occuper des essais, certainement dignes d'attention, qu'on a tentés récemment dans l'emploi de la vapeur surchauffée.

Dans cette exposition je ne supposerai connu que le dernier mémoire que j'ai publié « sur une autre forme du second principe de la théorie mécanique de la chaleur »<sup>2)</sup>. Cela m'o-

1) *Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London*, vol. CXLIII, part. III, p. 357, et vol. CXLIV, part. II, p. 321.

2) [Mémoire IV de cette collection.]

bligera, il est vrai, à déduire de nouveau, d'une manière un peu différente, quelques résultats qui ne sont plus neufs, et qui ont été trouvés auparavant par d'autres auteurs ou par moi ; mais je crois que cette répétition sera justifiée par l'unité et l'ensemble qu'elle donnera à la théorie. Je renverrai, en discutant ces résultats, aux travaux où ils ont paru pour la première fois, pour autant qu'ils me soient connus.

4. Lorsqu'on dit que *la chaleur fait marcher une machine*, cette expression ne se rapporte naturellement pas à la chaleur elle-même, mais signifie qu'une matière qui fait partie de cette machine, met ses organes en mouvement par suite des modifications qu'elle éprouve de la part de la chaleur. Nous la nommerons la *matière médiatrice de l'action de la chaleur*.

Lorsqu'une machine qui travaille d'une manière continue a une marche régulière, toutes les modifications qui s'y présentent sont périodiques, de sorte que l'état dans lequel se trouve la machine avec toutes ses parties, à un instant déterminé, se reproduit régulièrement à des intervalles égaux. D'après cela, la matière médiatrice doit se trouver dans la machine, après ces intervalles, dans la même quantité et dans le même état. Cette condition peut être remplie de deux manières.

D'abord, la quantité de cette matière qui se trouvait originairement dans la machine peut rester toujours la même; dans ce cas, les changements d'état qu'elle éprouve pendant la marche, doivent avoir lieu de telle sorte qu'à la fin de la période elle se retrouve dans son état initial, et recommence alors de nouveau le même cycle de modifications.

En second lieu la machine peut rejeter au dehors la matière qui a produit son effet pendant une période, et recevoir chaque fois tout autant de matière de même espèce.

5. C'est ce dernier procédé qui se rencontre le plus fréquemment dans les machines qu'emploie l'industrie. Il est usité par exemple dans les machines caloriques à air telles qu'on les construit aujourd'hui; après chaque coup de pis-

ton l'air qui a agi dans le cylindre moteur s'échappe dans l'atmosphère, et il est remplacé dans le cylindre alimentaire par une quantité égale. Il en est de même dans les machines à vapeur sans condensation, où la vapeur s'échappe aussi du cylindre dans l'atmosphère, et où une nouvelle quantité d'eau se rend d'un réservoir dans la chaudière.

Enfin ce procédé trouve encore une application partielle dans les machines à condensation de la disposition ordinaire. A la vérité l'eau qui-provient de la vapeur condensée est en partie renvoyée à la chaudière, mais non entièrement, puisqu'elle est mêlée à l'eau d'injection qui s'introduit aussi en partie dans la chaudière. La partie de l'eau provenant de la condensation, qui n'est pas employée de nouveau, doit être rejetée en même temps que l'autre partie de l'eau d'injection.

Le premier procédé a récemment trouvé une application dans les machines à vapeur qui sont mues par deux vapeurs différentes, comme la vapeur d'eau et la vapeur d'éther. Dans celles-ci la vapeur d'eau n'est condensée que par le contact avec des tuyaux métalliques qui sont intérieurement remplis d'éther liquide, et elle est ensuite renvoyée complètement à la chaudière. De même la vapeur d'éther est condensée dans des tuyaux métalliques dont la surface extérieure seule est en contact avec de l'eau froide; et l'éther liquide est renvoyé par une pompe dans la chambre où il se vaporise de nouveau. Il n'est donc nécessaire, pour obtenir une marche régulière, que d'ajouter autant d'eau ou d'éther qu'il peut s'en échapper par les fuites, à cause de l'imperfection de la construction.

6. Dans une machine de cette espèce, où la même masse de matière est toujours employée à nouveau, les différentes transformations qu'elle subit pendant une période doivent former, pour employer l'expression que j'ai choisie dans le mémoire précédent, un *cycle fermé*. — Les autres machines dans lesquelles de la matière est périodiquement reçue et rejetée, ne sont pas nécessairement soumises à cette condition. Néanmoins elles peuvent aussi la remplir, pourvu que les

masses quittent la machine dans le même état où elles y sont entrées. Tel est le cas des machines à condensation dans lesquelles l'eau est rejetée du condenseur à l'état liquide et à la même température à laquelle elle avait été introduite du condenseur dans la chaudière <sup>1)</sup>.

Dans d'autres machines, la matière médiatrice se trouve, à l'échappement, dans un autre état qu'à l'introduction. Les machines caloriques à air, par exemple, même lorsqu'elles sont munies d'un régénérateur, expulsent l'air dans l'atmosphère à une température supérieure à celle qu'il avait d'abord; et les machines à vapeur sans condensation reçoivent de l'eau à l'état liquide, et la rejettent à l'état de vapeur. Dans ces cas à la vérité il ne se présente pas de véritable cycle fermé; cependant on peut imaginer qu'à côté de la machine actuelle il s'en trouve une autre qui reprenne la masse sortie de la première, la replace d'une manière quelconque dans son état initial, et la laisse ensuite s'échapper. Ces deux machines réunies peuvent être alors regardées comme une seule machine qui satisfait de nouveau à la condition précédente.

Dans bien des cas on peut imaginer la machine ainsi complétée, sans qu'il en résulte une plus grande complication dans les recherches. C'est ainsi qu'on peut remplacer par la pensée une machine sans condensation, qui serait alimentée par de l'eau à 100°, par une machine à condensation dans laquelle la température du condenseur serait de 100°.

D'après cela, en supposant que les machines pour lesquelles la condition précédente n'est pas remplie d'elle-même, soient complétées de cette manière, on pourra appliquer à toutes les machines thermodynamiques les principes trouvés pour les cycles fermés; de cette manière on arrivera à quelques conclusions qui seront tout à fait indépendantes des circon-

1) On ne tient pas compte ici de l'eau de condensation qui entre froide dans le condenseur et en sort chaude, parce qu'elle n'appartient pas à la matière médiatrice, mais qu'elle ne sert que comme source négative de chaleur.

stances particulières relatives aux différents systèmes de machines.

7. Dans le Mémoire qui précède, j'ai représenté par les équations suivantes les deux principes fondamentaux qui régissent tout cycle fermé :

$$(I.) \quad Q = A \cdot W.$$

$$(II.) \quad \int \frac{dQ}{T} = -N;$$

voici la signification des différentes lettres qui entrent dans ces formules :

A est l'équivalent de chaleur pour l'unité de travail.

W représente le travail extérieur effectué pendant le cycle fermé.

Q est la chaleur communiquée au corps variable pendant le cycle fermé, et  $dQ$  en est un élément; une quantité de chaleur soustraite au corps est regardée comme une quantité de chaleur communiquée négative. L'intégrale de la seconde équation s'étend à toute la quantité Q.

T est une fonction de la température que le corps variable possède au moment où il reçoit l'élément de chaleur  $dQ$ ; ou, dans le cas où les différentes parties du corps auraient des températures différentes, une fonction de la température de la partie qui reçoit l'élément de chaleur  $dQ$ . Quant à la forme de cette fonction T, j'ai montré dans le Mémoire précédent qu'elle n'est probablement pas autre chose que la température même, comptée à partir du point déterminé par la valeur inverse du coefficient de dilatation d'un gaz idéal, c'est-à-dire environ  $-273^\circ$  centig.; de sorte que si  $t$  désigne la température comptée à partir du point de congélation de l'eau, on a :

$$(1) \quad T = 273 + t.$$

Je donnerai toujours par la suite cette signification à T, et je l'appellerai simplement la *température absolue*; je ferai re-

marquer toutefois que les conclusions sont indépendantes, dans leur essence, de la détermination de  $T$ , et subsistent encore en la considérant comme une fonction indéterminée de la température.

N enfin représente la valeur d'équivalence de toutes les transformations non compensées qui ont eu lieu pendant le cycle fermé<sup>1</sup>).

1) Il y a une espèce de transformations non compensées qui doit être examinée d'une manière spéciale. Les sources qui communiquent de la chaleur au corps variable doivent avoir une température plus élevée que lui ; et réciproquement celles qui lui communiquent des quantités de chaleur négatives, ou qui lui enlèvent de la chaleur, doivent avoir une température plus basse. A chaque échange de chaleur entre le corps variable et une source calorifique, il y a donc de la chaleur qui passe immédiatement d'un corps plus chaud à un corps plus froid, et, par suite, une transformation non compensée, qui est d'autant plus grande que les deux températures sont plus différentes. Ces transformations non compensées, pour la détermination desquelles il faut prendre en considération, non-seulement les changements d'état du corps variable, mais encore les températures des sources de chaleur employées, peuvent être comprises ou non dans  $N$ , suivant le sens que l'on attribue à la température qui entre dans l'équation (II). Si cette température est celle de la source de chaleur d'où provient l'élément  $dQ$ , ces modifications seront comprises dans  $N$ . Si au contraire, comme nous l'avons supposé plus haut, et comme nous le supposons toujours par la suite, cette température est celle du corps variable, ces modifications ne seront pas comprises dans  $N$ . — En outre, il y a encore une remarque à faire relativement au signe *moins* dont  $N$  est affecté ici, tandis qu'il est positif dans le Mémoire précédent. Ce changement de signe ne tient qu'à ce que le sens des quantités de chaleur a été choisi différemment dans ces deux Mémoires. Dans le premier, une quantité de chaleur reçue par le corps variable a été regardée comme négative, parce qu'elle est perdue pour la source de chaleur ; dans celui-ci, au contraire, elle est positive. Par là tous les éléments de chaleur renfermés dans l'intégrale changent de signe, et celle-ci avec eux ; et par suite, pour que l'égalité subsistât, il a fallu changer le signe du second membre.

(La raison pour laquelle je n'ai pas toujours conservé le même sens aux quantités de chaleur, mais, au contraire, changé quelquefois leur signe, provient des différents points de vue sous lesquels on peut considérer les opérations, d'après la nature des recherches que l'on entreprend. Dans les recherches purement théoriques sur les transformations

8. Si le cycle fermé a eu lieu de telle sorte qu'il soit réversible, on a  $N=0$ . Si, au contraire, il survient pendant le cycle fermé des changements d'état qui ne se sont pas produits d'une manière réversible, il y aura eu des transformations non compensées, et la quantité  $N$  aura par suite une valeur assignable, mais qui ne peut être que positive.

Parmi les circonstances auxquelles ce dernier cas s'applique, il en est une surtout dont il sera souvent question dans la suite. Lorsqu'une certaine quantité de gaz ou de vapeur se dilate, en surmontant une pression égale à toute sa force expansive, on peut le comprimer de nouveau en employant la même force, et alors tous les phénomènes dont la dilatation avait été accompagnée se représentent en sens inverse. Tel n'est plus le cas, quand le gaz (ou la vapeur) n'est pas soumis à la pression tout entière qu'il pourrait vaincre ; comme par exemple, quand il passe d'un vase où il se trouve sous une certaine pression dans un autre où règne une pression moins élevée. Alors la compression ne peut plus être accompagnée des circonstances qui se sont présentées pendant la dilatation.

de la chaleur en travail et sur les autres transformations auxquelles elles sont liées, il est commode de regarder une quantité de chaleur produite par du travail comme positive, et une quantité de chaleur transformée en travail comme négative. Or, la chaleur produite par le travail, pendant un cycle fermé, doit être reçue par l'un des corps qui servent de réservoirs ou de sources de chaleur, et la chaleur transformée en travail doit être fournie par l'un d'eux. Les quantités de chaleur prendront donc le signe convenable pour ces recherches théoriques, si l'on regarde la chaleur reçue par un de ces réservoirs comme positive, celle qu'il cède comme négative. Mais il y a aussi des recherches dans lesquelles on ne s'occupe pas des réservoirs ou des sources de chaleur, qui reçoivent la chaleur produite par le travail, ou cèdent celle qui se convertit en travail, mais où l'on peut se borner, au contraire, aux modifications du corps variable. Dans ces cas, on a coutume de regarder comme positives les quantités de chaleur qu'il reçoit, et celles qu'il cède comme négatives ; il serait donc incommode de changer cette convention pour rester conséquent avec la précédente. A cette espèce de recherches appartiennent celles qui se rapportent aux phénomènes internes d'une machine à vapeur, et j'ai cru convenable de me conformer aux signes généralement en usage. 1864.]

L'équation (II.) nous fournit un moyen de déterminer toutes les transformations non compensées qui ont lieu pendant un cycle fermé. Mais comme celui-ci peut consister en plusieurs changements d'état différents d'une masse donnée, les uns réversibles, les autres non réversibles, il peut être dans certains cas assez intéressant de savoir combien chacun de ces derniers a contribué à la somme de toutes les transformations non compensées. Pour cela, qu'on s'imagine qu'après le changement d'état dont on veut étudier l'influence, la masse soit revenue à son état primitif par un procédé réversible. On obtiendra ainsi un petit cycle fermé auquel l'équation (II.) peut s'appliquer tout aussi bien qu'au cycle fermé entier. Si donc on connaît les quantités de chaleur que la masse a reçues dans ce petit cycle fermé, ainsi que les températures correspondantes, l'intégrale négative  $-\int \frac{dQ}{T}$  donnera la transformation non compensée qui est survenue dans ce cycle. E puisque le retour de la masse à son état primitif, parce qu'il s'est fait d'une manière réversible, n'a pas pu contribuer à l'accroissement de cette transformation, cette expression représentera la transformation non compensée qui était à déterminer, et qui a été occasionnée par le changement d'état donné<sup>1)</sup>.

1) Imaginons, par exemple, que le corps variable soit un gaz et qu'une des modifications de ce gaz consiste à se dilater sans changement de température de  $v_1$  à  $v_2$ . Cette dilatation peut, comme il a été dit dans le texte, avoir lieu de différentes manières. Le gaz peut se dilater en surmontant à chaque instant une pression égale à sa force expansive; ou bien il peut se dilater parce que le vase dans lequel il occupait le volume  $v_1$  est tout à coup mis en communication avec un vase vide, de sorte que le gaz n'a pas de résistance à vaincre dans sa dilatation; ou bien enfin il peut avoir à vaincre une certaine résistance, mais inférieure à sa force expansive. Pour savoir quelle est la transformation non compensée qui est survenue, il suffit d'imaginer que le gaz soit de nouveau comprimé, à température constante, de  $v_2$  à  $v_1$ , et de considérer le cycle fermé ainsi complété, relativement aux quantités de chaleur reçues ou rendues.

Si le gaz, pendant sa dilatation, avait à vaincre toute la résistance

Quand on aura calculé de cette manière toutes les parties du cycle fermé complet qui ne sont pas réversibles et trouvé ainsi leurs valeurs  $N_1, N_2$ , etc., dont chacune prise à part doit être positive, leur somme donnera la quantité  $N$  relative à

qu'il peut supporter, il devrait recevoir autant de chaleur qu'il en restitue pendant la compression qui suit, et, par suite, on aurait pour le cycle fermé l'équation :

$$-\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Si le gaz n'a aucune résistance à vaincre pendant sa dilatation, et que nous admettions en outre qu'il est un gaz *parfait*, il n'a pas besoin, pour se dilater, de recevoir la moindre quantité de chaleur. Mais, pendant la compression, il doit émettre la quantité de chaleur engendrée par le travail extérieur qu'exige cette compression. Si  $p$  représente la pression, cette quantité de chaleur sera, pour un changement élémentaire de volume, représentée par  $A \cdot p \cdot dv$ ; quant au signe, il ressortira de la formule même, en considérant une quantité de chaleur à recevoir comme positive, une quantité à émettre comme négative. Nous aurons donc à poser :

$$-\int \frac{dQ}{T} = -\int_{v_2}^{v_1} \frac{A \cdot p \cdot dv}{T}.$$

Or, d'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac :

$$p = \frac{RT}{v},$$

où  $R$  représente la même quantité que plus haut, et par suite nous aurons :

$$-\int \frac{dQ}{T} = -AR \int_{v_2}^{v_1} \frac{dv}{v} = AR \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Telle est donc la valeur de la transformation non compensée, lorsqu'un gaz parfait se dilate du volume  $v_1$  au volume  $v_2$ , sans avoir à vaincre de résistance extérieure.

Si enfin le gaz avait à vaincre une certaine résistance inférieure à celle qu'il peut surmonter, il devrait recevoir une certaine quantité de chaleur, mais qui serait moindre que celle qu'il émet par la compression, et l'on obtiendrait pour la transformation non compensée qui s'est produite pendant la dilatation une valeur comprise entre zéro et la valeur calculée précédemment. 1864.]



tout le cycle fermé sans qu'on ait à tenir compte des parties qui sont réversibles.

9. Appliquons maintenant les équations (I.) et (II.) au cycle fermé qui a lieu pendant une période, dans la machine thermodynamique; on voit tout d'abord que, si l'on donne la quantité totale de chaleur que la matière médiatrice a reçue pendant ce temps, le travail sera immédiatement déterminé par la première équation, sans qu'on ait besoin de connaître la nature des phénomènes dont se compose le cycle fermé.

On peut aussi déduire le travail, avec la même généralité, d'autres données, au moyen de la combinaison des deux équations.

Admettons que toutes les quantités de chaleur que le corps variable reçoit l'une après l'autre soient données, ainsi que les températures qu'il possède au moment où il les reçoit; et supposons qu'il n'y ait qu'une température  $T_0$  à laquelle le corps reçoive ou émette une certaine quantité de chaleur dont la grandeur n'est pas connue d'avance. Soient  $Q_1$  la somme de toutes les quantités de chaleur connues,  $Q_0$  la quantité inconnue.

On décomposera l'intégrale de l'équation (II.) en deux parties, dont l'une s'étende à la quantité de chaleur  $Q_1$  et l'autre à la quantité inconnue  $Q_0$ . Dans cette dernière partie,  $T$  ayant une valeur constante  $T_0$ , l'intégration s'effectue immédiatement et donne l'expression :

$$\frac{Q_0}{T_0}$$

Par là l'équation (II.) devient :

$$\int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} + \frac{Q_0}{T_0} = -N,$$

d'où résulte :

$$Q_0 = -T_0 \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} - T_0 \cdot N.$$

En outre, puisque dans ce cas  $Q = Q_1 + Q_0$ , on aura d'après l'équation (I.) :

$$W = \frac{1}{A} (Q_1 + Q_0).$$

En substituant pour  $Q_0$  la valeur trouvée précédemment, il vient :

$$(2) \quad W = \frac{1}{A} \left( Q_1 - T_0 \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} - T_0 \cdot N \right).$$

Si l'on suppose, comme cas particulier, que tout le cycle fermé soit réversible, on aura, d'après ce qui précède,  $N=0$ , et par suite l'équation précédente deviendra :

$$(3) \quad W = \frac{1}{A} \left( Q_1 - T_0 \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} \right).$$

Cette expression ne diffère de la précédente que par le terme  $-\frac{T_0}{A} N$ . Or, comme  $N$  ne peut être que positif, ce terme sera nécessairement négatif; de là résulte, comme il était du reste facile de le prévoir, que sous les conditions précédentes relatives à la communication de la chaleur, on obtient le plus grand travail possible lorsque tout le cycle fermé est réversible, et que chaque circonstance qui a pour effet d'empêcher qu'un des phénomènes du cycle fermé ne soit réversible, diminue la quantité de travail.

L'équation (2) conduit à la valeur cherchée du travail par une voie toute différente de la voie ordinaire; elle ne détermine pas en particulier les quantités de travail effectuées pendant les différents phénomènes, pour en faire ensuite la somme; mais elle part du maximum du travail, et en retranche les pertes de travail qui proviennent des diverses déficiences de l'opération.

Si nous posons, relativement à la communication de la chaleur, la condition que la quantité totale de chaleur  $Q_1$  est transmise au corps à une température constante  $T_1$ , la partie de l'intégrale qui renferme cette quantité de chaleur se détermine immédiatement, et donne :

$$\frac{Q_1}{T_1};$$

L'équation (3) qui donne le maximum du travail devient ainsi :

$$(4) \quad W = \frac{Q_1}{A} \cdot \frac{T_1 - T_0}{T_1}.$$

Cette forme a déjà été déduite par W. Thomson et Rankine de la combinaison du principe de Carnot, modifié par moi, avec le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail <sup>1)</sup>.

10. Avant de passer de ces considérations, qui conviennent à toutes les machines thermodynamiques, à la théorie des machines à vapeur, nous aurons quelques remarques à faire sur la manière dont se comportent les vapeurs à leur maximum de densité.

J'ai déjà développé dans le Mémoire qui a paru en 1850 « sur la force motrice de la chaleur, etc. » les équations qui représentent les deux principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur, dans leur application aux vapeurs à leur maximum de densité; et j'ai déduit diverses conséquences de ces équations. Mais comme j'ai exposé ce sujet d'une autre manière dans mon dernier Mémoire « sur une autre forme du second principe de la théorie mécanique de la chaleur », je crois préférable, comme je l'ai dit, pour l'unité de l'exposition, de ne supposer connu que ce dernier.

Je vais donc déduire les équations, par une autre voie, des résultats donnés dans ce Mémoire.

Afin d'appliquer les premières équations générales à un cas particulier, nous avons admis que la seule force qui agisse sur le corps variable, et qui doit être prise en considération dans la détermination du travail extérieur, est une pression extérieure, normale et égale en tous les points de la surface; que

1) *Phil. Mag.* Juillet 1851.

cette pression se modifie d'une manière continue et est à chaque instant si peu différente de la force expansive qui lui est opposée, qu'on peut les regarder comme égales dans le calcul. Si donc nous représentons par  $p$  la pression, par  $v$  le volume, et par  $T$  la température absolue du corps, que nous introduirons pour plus de simplicité dans les formules au lieu de la température  $t$  comptée à partir du point de congélation de l'eau, les équations que nous avons trouvées pour ce cas s'écriront :

$$(III.) \quad \frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = A \cdot \frac{dp}{dT},$$

$$(IV.) \quad \frac{dQ}{dv} = A \cdot T \frac{dp}{dT} \quad 1).$$

Nous allons appliquer ces équations au cas plus particulier des vapeurs à leur maximum de densité.

11. Soit donnée la masse  $M$  de la matière dont nous avons à étudier la vapeur; supposons-la renfermée dans un vase entièrement fermé et dilatable, et soient  $m$  la partie vaporisée,  $M - m$  la partie liquide. Cette masse forme le corps variable auquel nous avons à appliquer les équations précédentes.

1) [Au lieu de cette équation (IV.) donnée dans le Mémoire précédent sous le numéro (13a), p. 156, on peut aussi écrire l'équation (12) qui prend immédiatement la forme (12a) donnée en note, si l'on y introduit dans les coefficients différentiels la température absolue  $T$  au lieu de  $t$ . Je vais donner ces trois équations à la suite l'une de l'autre, afin qu'on puisse les embrasser d'un coup d'œil :

$$(a) \quad \frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = A \cdot \frac{dp}{dT}.$$

$$(b) \quad \frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dv}.$$

$$(c) \quad \frac{dQ}{dv} = A \cdot T \frac{dp}{dT}.$$

La première de ces trois équations exprime le premier principe; la deuxième, le second principe dans sa forme modifiée; la troisième résulte de la combinaison des deux principes. 1864.]

Si l'on donne la température  $T$  de la masse et son volume  $v$ , c'est-à-dire la capacité du vase, l'état du corps, pour autant que nous ayons à nous en occuper, est complètement déterminé. Car puisque la vapeur est par hypothèse toujours en contact avec son liquide, et reste par suite à son maximum de densité, son état, comme celui du liquide, ne dépend que de la température  $T$ . Il ne s'agit donc que de savoir si la grandeur des deux parties de la masse est déterminée. Or on sait que ces deux parties doivent remplir ensemble toute la capacité du vase. Si l'on représente donc par  $s$  le volume de l'unité de poids de la vapeur à son maximum de densité et à la température  $T$ , et celui d'une unité de poids du liquide par  $\sigma$ , on doit avoir :

$$\begin{aligned} v &= ms + (M - m)\sigma \\ &= m(s - \sigma) + M\sigma. \end{aligned}$$

Comme la grandeur  $s$  ne se présente par la suite que dans  $s - \sigma$ , nous représenterons cette différence par la lettre  $u$  :

$$(5) \quad u = s - \sigma,$$

de sorte que l'équation précédente devient :

$$(6) \quad v = mu + M\sigma,$$

d'où l'on tire :

$$(7) \quad m = \frac{v - M\sigma}{u}.$$

Puisque  $u$  et  $\sigma$  sont fonctions de  $T$ , cette équation détermine  $m$  en fonction de  $T$  et de  $v$ .

12. Pour pouvoir appliquer les équations (III.) et (IV.) au cas qui nous occupe, nous avons à déterminer d'abord les quantités  $\frac{dQ}{dv}$  et  $\frac{dQ}{dT}$ .

Supposons en premier lieu que le vase se dilate de telle sorte que sa capacité s'accroisse de  $dv$ ; pour que la masse se maintienne à une température constante, elle devra recevoir

une quantité de chaleur que nous représentons en général par :

$$\frac{dQ}{dv} dv.$$

Comme cette quantité de chaleur n'est employée qu'à former la vapeur qui se produit pendant la dilatation, en désignant par  $r$  la chaleur de vaporisation pour l'unité de poids, on pourra aussi représenter cette quantité par :

$$r \frac{dm}{dv} dv,$$

et par suite on pourra écrire :

$$\frac{dQ}{dv} = r \frac{dm}{dv};$$

donc, puisque d'après (7)

$$\frac{dm}{dv} = \frac{1}{u},$$

il en résulte :

$$(8) \quad \frac{dQ}{dv} = \frac{r}{u}.$$

En second lieu, supposons que la capacité du vase reste constante, tandis que la température de la masse s'accroît de  $dT$ ; la quantité de chaleur absorbée sera représentée par :

$$\frac{dQ}{dT} dT.$$

Cette quantité de chaleur se compose de trois parties.

1) La portion liquide  $M - m$  de la masse doit recevoir l'accroissement de température  $dT$ , ce qui exige une quantité de chaleur

$$(M - m)cdT,$$

en représentant par  $c$  la chaleur spécifique du liquide.

2) La masse de vapeur  $m$  doit aussi recevoir l'accroissement de température  $dT$ , mais elle est en même temps comprimée de manière qu'à la température supérieure  $T + dT$  elle se trouve de nouveau à son maximum de densité. Désignons en général par  $hdT$  la quantité de chaleur qui doit être communiquée à l'unité de poids de vapeur, pendant sa compression, pour que sa température s'accroisse de  $dT$ , et qu'elle reste toujours à son maximum de densité;  $h$  étant une quantité provisoirement inconnue quant à sa grandeur et même quant à son signe. La quantité de chaleur cherchée sera d'après cela représentée par:

$$mhdT.$$

3) L'accroissement de température fait en outre passer une petite partie de la masse liquide à l'état de vapeur; nous présenterons cette partie par  $\frac{dm}{dT} dT$ , et la quantité de chaleur ainsi absorbée par:

$$r \frac{dm}{dT} dT.$$

D'après l'équation (7) on a :

$$\frac{dm}{dT} = -\frac{v - M\sigma}{u^2} \frac{du}{dT} - \frac{M}{u} \frac{d\sigma}{dT} = -\frac{m}{u} \frac{du}{dT} - \frac{M}{u} \frac{d\sigma}{dT};$$

de la sorte, l'expression précédente devient:

$$-r \left( \frac{m}{u} \cdot \frac{du}{dT} + \frac{M}{u} \cdot \frac{d\sigma}{dT} \right) dT.$$

Posant la somme de ces trois quantités de chaleur égale à  $\frac{dQ}{dT} dT$ , on obtient:

$$(9) \quad \frac{dQ}{dT} = M \left( c - \frac{r}{u} \cdot \frac{d\sigma}{dT} \right) + m \left( h - c - \frac{r}{u} \cdot \frac{du}{dT} \right).$$

13. De ces expressions trouvées pour  $\frac{dQ}{dv}$  et  $\frac{dQ}{dT}$ , la première

doit encore, en vertu de l'équation (III.), être différenciée par rapport à  $T$ , et la seconde par rapport à  $v$ . Or, en remarquant que  $M$  est une constante; que les quantités  $u$ ,  $\sigma$ ,  $r$ ,  $c$  et  $h$  ne sont fonctions que de  $T$ , et que  $m$  seule est une fonction de  $T$  et de  $v$ , on aura :

$$(10) \quad \frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dv} \right) = \frac{1}{u} \cdot \frac{dr}{dT} - \frac{r}{u^2} \cdot \frac{du}{dT},$$

$$\frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \left( h - c - \frac{r}{u} \cdot \frac{du}{dT} \right) \frac{dm}{dv};$$

ou, en mettant pour  $\frac{dm}{dv}$  sa valeur  $\frac{1}{u}$  :

$$(11) \quad \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{h - c}{u} - \frac{r}{u^2} \cdot \frac{du}{dT}.$$

En remplaçant les expressions (10), (11) et (8) dans (III.) et (IV.), nous obtiendrons les équations cherchées, qui représentent les deux principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur pour les vapeurs à leur maximum de densité, à savoir:

$$(V.) \quad \frac{dr}{dT} + c - h = A \cdot u \frac{dp}{dT};$$

$$(VI.) \quad r = A \cdot Tu \frac{dp}{dT};$$

de la combinaison desquelles résulte:

$$(12) \quad \frac{dr}{dT} + c - h = \frac{r}{T} \quad 1).$$

1) Si l'on écrit ces équations dans l'ordre suivant:

$$(a) \quad \frac{dr}{dT} + c - h = A \cdot u \frac{dp}{dT},$$

$$(b) \quad \frac{dr}{dT} + c - h = \frac{r}{T},$$

14. Au moyen de ces équations nous allons traiter un cas particulier qui se présentera très-souvent dans la suite, et dont il sera utile de connaître d'avance les résultats.

Admettons que le vase considéré précédemment, avec la masse en partie liquide, en partie gazeuse qu'il renferme, change de volume *sans que la masse reçoive ou perde de chaleur*. Dans ce cas la température et la quantité de la masse gazeuse se modifieront; en outre, puisque pendant le changement de volume la pression de la vapeur exerce une action qui, dans la dilatation, surmonte une force extérieure, et dans la compression, est vaincue par celle-ci, la chaleur qui produit cette pression de la vapeur, effectue un travail extérieur positif ou négatif.

Déterminons dans ces circonstances la quantité de la partie gazeuse  $m$ , le volume  $v$  et le travail  $W$  en fonction de la température.

15. Pour que le volume et la température varient de quantités arbitraires infiniment petites  $dv$  et  $dT$ , il faut, d'après ce qui précède, communiquer à la masse la quantité de chaleur

$$r \frac{dm}{dv} dv + \left[ (M - m)c + mh + r \frac{dm}{dT} \right] dT.$$

En vertu de la condition actuellement posée, que la masse ne doit ni gagner ni perdre de la chaleur, cette somme doit être égalée à zéro. Nous obtiendrons ainsi, en écrivant immédiatement  $dm$  au lieu de:

$$(c) \quad r = A \cdot T u \frac{dp}{dT},$$

elles répondront exactement aux trois équations de la note précédente, p. 175. La première des deux équations qui renferment la quantité  $h$  est donc une conséquence du premier principe; la deuxième, une conséquence du second principe dans sa forme modifiée; tandis que la troisième, qui ne renferme pas  $h$ , résulte de la combinaison des deux principes. 1864.

$$\frac{dm}{dv} dv + \frac{dm}{dT} dT$$

l'équation suivante:

$$(13) \quad r dm + m(h - c)dT + McdT = 0.$$

Posant d'après (12):

$$h - c = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T},$$

et écrivant simplement  $dr$  au lieu de  $\frac{dr}{dT} dT$ , puisque  $r$  n'est fonction que de  $T$ , nous aurons:

$$r dm + m dr - \frac{mr}{T} dT + McdT = 0,$$

ou:

$$(14) \quad d(mr) - \frac{mr}{T} dT + McdT = 0^1).$$

Si l'on divise cette équation par  $T$  en remarquant que:

$$\frac{d(mr)}{T} - \frac{mr}{T^2} dT = d\left(\frac{mr}{T}\right),$$

on obtient:

$$(15) \quad d\left(\frac{mr}{T}\right) + Mc \frac{dT}{T} = 0.$$

1) [Il va de soi que les premiers membres de (13) et de (14), qui sont nuls dans le cas où la masse ne gagne ni ne perd de chaleur, doivent, en général, être égalés à  $dQ$ . Pour tout changement de volume et de température où la masse de la partie gazeuse se modifie en conséquence, on aura donc les équations:

$$dQ = r dm + m(h - c)dT + McdT \\ = d(mr) - \frac{mr}{T} dT + McdT,$$

dont il est aisé de deviner les applications nombreuses. 1864.]

Comme la chaleur spécifique d'un liquide ne varie que lentement avec la température, nous regarderons par la suite la quantité  $c$  comme constante. Alors l'intégration s'effectue immédiatement et donne :

$$\frac{mr}{T} + Mc \int T = \text{Const.}$$

ou, en représentant par  $T_1$ ,  $r_1$  et  $m_1$ , les valeurs initiales de  $T$ ,  $r$  et  $m$  :

$$(VII.) \quad \frac{mr}{T} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - Mc \int \frac{T}{T_1} \quad 1).$$

Au moyen de cette équation on pourra déterminer  $m$  en fonction de la température, si  $r$  est connue en fonction de celle-ci, comme cela a lieu pour la vapeur d'eau d'après les expériences de Regnault.

Pour donner une idée de la nature de cette fonction, j'en ai calculé, pour un cas particulier, un certain nombre de valeurs inscrites dans le tableau suivant. J'ai supposé que le vase ne renfermait primitivement pas d'eau à l'état liquide, mais qu'il était entièrement rempli de vapeur d'eau à son maximum de densité, de sorte que dans l'équation précédente  $m_1 = M$  ; laissons actuellement le vase se dilater. Si on le comprimait, on ne pourrait pas supposer qu'il ne renferme primitivement pas d'eau, parce qu'alors la vapeur ne resterait pas à son maximum de densité, mais serait surchauffée

1) [Si l'on ne veut pas regarder  $c$  comme constant, l'intégration de l'équation (15) donnera :

$$\frac{mr}{T} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - M \int_{T_1}^T \frac{cdT}{T},$$

et l'intégrale indiquée dans le second membre s'effectuera immédiatement dès que  $c$  sera donné en fonction de la température. On peut modifier de la même manière toutes les équations qui renferment une intégrale dans laquelle on a regardé  $c$  comme constant. Je n'ai pas cru nécessaire d'écrire ces équations sous cette nouvelle forme, parce que cette transformation est très-simple à effectuer. 1864.]

par la chaleur engendrée par la compression. Pendant la dilatation au contraire la vapeur ne reste pas seulement à son maximum de densité, mais il s'en condense même une partie, et la diminution qui en résulte pour  $m$  est précisément ce qui ressort du tableau. La température initiale est de  $150^\circ$  cent., et l'on a calculé les valeurs de  $\frac{m}{M}$  pour les instants où la température s'est abaissée par la dilatation à  $125^\circ$ ,  $100^\circ$ , etc. La température comptée à partir du point de congélation est, comme précédemment, représentée par  $t$ , pour la distinguer de la température absolue  $T$ .

$t$	$150^\circ$	$125^\circ$	$100^\circ$	$75^\circ$	$50^\circ$	$25^\circ$
$\frac{m}{M}$	1	0,956	0,911	0,866	0,821	0,776

16. Pour trouver une relation entre le volume  $v$  et la température, on a d'abord l'équation (6) :

$$v = mu + M\sigma.$$

La quantité  $\sigma$  qui représente le volume de l'unité de poids du liquide varie très-peu avec la température ; et comme en outre elle est très-faible relativement à  $u$ , nous pourrions négliger les petites variations qu'elle subit, et regarder  $\sigma$  et par suite  $M\sigma$  comme constantes. Il ne s'agit donc plus que de déterminer le produit  $mu$ . Pour cela substituons dans (VII.) au lieu de  $r$  sa valeur donnée dans (VI.), nous aurons :

$$(VIII.) \quad mu \frac{dp}{dT} = m_1 u_1 \left( \frac{dp}{dT} \right)_1 - \frac{Mc}{A} \int \frac{T}{T_1}.$$

Le coefficient différentiel  $\frac{dp}{dT}$  doit être regardé comme connu, si  $p$  est donné en fonction de la température ; par

suite cette équation déterminera le produit  $mu$ , et, en y ajoutant  $M\sigma$ , on obtiendra la quantité cherchée  $v$ .

Le tableau suivant renferme une série de valeurs de  $\frac{v}{v_1}$ , données par cette équation, pour le cas auquel se rapporte le tableau qui précède. En outre on y a joint les valeurs que prendrait  $\frac{v}{v_1}$  si les hypothèses admises jusqu'aujourd'hui dans la théorie des machines à vapeur étaient exactes, à savoir : 1° que la vapeur qui se dilate reste à son maximum de densité sans se condenser en partie, 2° qu'elle suit les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. D'après ces hypothèses on aurait :

$$\frac{v}{v_1} = \frac{p_1}{p} \cdot \frac{T}{T_1}.$$

$t$	150°	125°	100°	75°	50°	25°
$\frac{v}{v_1}$	1	1,88	3,90	9,23	25,7	88,7
$\frac{p_1}{p} \cdot \frac{T}{T_1}$	1	1,93	4,16	10,21	29,7	107,1

17. Il reste encore à déterminer le travail effectué pendant le changement de volume. Pour cela nous avons en général l'équation

$$(16) \quad W = \int_{v_1}^v p dv.$$

Or, d'après (6), en y regardant  $\sigma$  comme constant :

$$dv = d(mu),$$

par suite :

$$p dv = p d(mu),$$

qu'on peut aussi écrire :

$$(17) \quad p dv = d(mup) - mu \frac{dp}{dT} dT.$$

On pourrait substituer ici à  $mu \frac{dp}{dT}$  l'expression (VIII.) et effectuer l'intégration. Mais on obtient immédiatement le résultat sous une forme un peu plus simple par la substitution suivante. D'après (VI.) on a :

$$mu \frac{dp}{dT} dT = \frac{1}{A} \frac{mr}{T} dT,$$

d'où résulte par (14) :

$$mu \frac{dp}{dT} dT = \frac{1}{A} [d(mr) + McdT],$$

ce qui change l'équation (17) en :

$$p dv = d(mup) - \frac{1}{A} [d(mr) + McdT]^1),$$

et par l'intégration on obtient :

$$(18.) \quad W = mup - m_1 u_1 p_1 + \frac{1}{A} [m_1 r_1 - mr + Mc(T_1 - T)],$$

qui permet de calculer la valeur de  $W$ , puisque celles de  $mr$  et  $mu$  sont déjà connues au moyen des équations précédentes.

J'ai également donné dans le tableau suivant les valeurs de  $\frac{W}{M}$ , c'est-à-dire du travail effectué, pendant la dilatation, par l'unité de poids, pour le cas particulier qui précède. J'ai pris pour unité de poids le kilogramme et pour unité de travail le kilogrammètre; et j'ai adopté pour  $\frac{1}{A}$  la valeur 423,55 trouvée par Joule. 2).

1) [Si l'on ne veut pas admettre que  $\sigma$  est constant, mais qu'on cherche l'expression rigoureuse de  $p dv$ , il faut encore ajouter, à l'expression donnée dans le texte, le terme  $Mpd\sigma$ . 1864.]

2)  $\frac{1}{A}$  est l'équivalent de travail pour l'unité de chaleur; et le nom-

J'ajouterai encore la donnée suivante que l'on pourra comparer à celles du tableau : le travail effectué pendant la vaporisation même, en ce que la pression de la vapeur qui se forme vainc la contre-pression extérieure, a une valeur égale à 18700, dans le cas où 1 kilogramme d'eau se vaporise à la température de 150° et sous la pression correspondante.

$t$	150°	125°	100°	75°	50°	25°
$\frac{W}{M}$	0	11300	23200	35900	49300	63700 <sup>1)</sup>

18. Considérons maintenant la machine à vapeur elle-même.

Dans la figure 8 ci-contre, qui ne sert qu'à faciliter la représentation de la série des phénomènes qui se passent dans la marche d'une machine à vapeur ordinaire, soit A la chaudière, dont le contenu se maintient à une température constante  $T_1$  au moyen de la source de chaleur. De la chaudière une partie de la vapeur passe dans le cylindre B, et fait avancer le piston d'une certaine quantité. La communication entre la chaudière et le cylindre est alors interrompue, et la vapeur renfermée dans celui-ci continue à pousser le piston par son expansion. Ensuite le cylindre est mis en communication avec la chambre C, qui représente le condenseur. Nous admettons que celui-ci est refroidi non par une injection d'eau froide, mais extérieurement, ce qui ne modifie pas essentiellement le résultat, comme nous l'avons déjà dit, et apporte une grande simplification dans l'exposition. Soit  $T_2$  la

bre précédent signifie donc que la quantité de chaleur qui peut élever 1 kilogramme d'eau de 0° à 1° donne, transformée en travail mécanique, une quantité de travail de 423,55 kilogrammètres.

1) [Sur quelques formules d'approximation employées par Zeuner pour calculer plus aisément les résultats exposés ici et dans le Mémoire II, voir l'Addition.]

température constante du condenseur. Pendant qu'il y a communication entre le cylindre et le condenseur, le piston décrit en sens inverse le chemin qu'il avait parcouru, et de cette manière la vapeur qui n'avait pas passé d'elle-même dans le condenseur, y est poussée par le piston et s'y con-

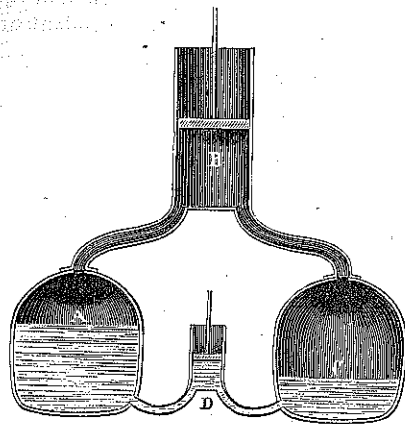


Fig. 8.

dense. Il reste encore, pour compléter le cycle des opérations, à faire rentrer dans la chaudière le liquide provenant de la condensation. Ce résultat est produit par la petite pompe D, dont la marche est réglée de telle sorte qu'elle aspire, pendant que le piston monte, autant de liquide que la condensation précédente en a produit, et ce liquide est renvoyé à la chaudière pendant la descente du piston. Lorsqu'il y a repris la température  $T_1$ , tout se trouve dans l'état primitif, et la même série de phénomènes peut recommencer à nouveau. Nous avons donc affaire ici à un cycle fermé complet.

Dans les machines ordinaires la vapeur n'entre pas d'un côté seulement dans le cylindre, mais des deux côtés alternativement. La seule différence qui en résulte, c'est que, pendant un coup double du piston, au lieu d'un cycle fermé il y en a deux, et il suffit aussi dans ce cas de déterminer le



travail effectué pendant l'un des deux, pour en déduire le travail total effectué pendant un temps quelconque <sup>1)</sup>.

19. Comme on a l'habitude de le faire, nous considérerons le cylindre comme une enveloppe impénétrable à la chaleur, et nous négligerons donc l'échange de chaleur qui a lieu entre les parois du cylindre et la vapeur pendant un coup de piston.

La masse renfermée dans le cylindre ne peut consister qu'en vapeur à son *maximum de densité* mêlée à un peu de liquide. Car il est visible par ce qui précède que la vapeur, pendant la dilatation qui suit sa séparation de la chaudière, ne peut pas passer à l'état de vapeur surchauffée, si l'on ne lui communique pas de chaleur de l'extérieur, mais qu'elle doit plutôt se condenser en partie. Il est vrai que certains autres phénomènes, dont il sera fait mention plus bas, peuvent avoir pour conséquence un léger surchauffement; mais celui-ci sera empêché par cette circonstance, que la vapeur qui entre dans le cylindre entraîne toujours un peu de liquide, et reste en contact avec lui. La masse de liquide mêlée à la vapeur n'est pas considérable, et comme il est répandu en gouttelettes dans toute la masse de vapeur, et qu'il peut par suite participer aisément aux changements de température que la vapeur éprouve pendant sa dilatation, on ne commettra pas d'erreur sensible en regardant à chaque instant la température de toute la masse renfermée dans le cylindre comme uniforme.

Pour ne pas compliquer tout d'abord les formules, nous commencerons par déterminer le travail effectué par la pression de la vapeur, sans nous demander quelle partie de ce travail est réellement utile et quelle partie, au contraire, est consommée par les frottements et le mouvement des pompes qui sont encore nécessaires pour rendre possible la

1) Il est aisé de tenir compte de la petite différence qui provient de ce que l'espace est un peu atoinndri dans l'un des deux par la tige du piston.

marque de la machine, et qui ne sont pas indiquées dans la figure. Cette partie du travail sera déterminée par la suite et déduite du total.

Pour ce qui regarde le frottement du piston dans le cylindre, il est à remarquer que le travail qu'il consomme n'est pas entièrement perdu. Ce frottement en effet engendre de la chaleur, qui donne au cylindre une température plus élevée que celle qu'il aurait sans cela, et augmente ainsi la force de la vapeur.

Enfin, comme il est utile de connaître d'abord les effets d'une machine aussi parfaite que possible, avant de tenir compte des imperfections qui surgissent dans la pratique, nous admettrons encore provisoirement deux hypothèses que nous abandonnerons par la suite. *En premier lieu*, que le tuyau de conduite de la chaudière au cylindre, et celui du cylindre au condenseur ou à l'atmosphère sont assez larges, ou la marche de la machine assez lente, pour que la pression soit la même dans la partie du cylindre qui communique avec la chaudière que dans celle-ci, et que la pression sur l'autre côté du piston soit égale à celle du condenseur ou de l'atmosphère; *en second lieu*, qu'il n'y a pas d'espace nuisible.

20. Sous ces conditions, les quantités de travail effectuées pendant un cycle fermé, peuvent s'écrire immédiatement au moyen des résultats qui précèdent, et donnent une somme très-simple.

Soit  $M$  toute la masse qui s'introduit de la chaudière dans le cylindre pendant que le piston monte; soit  $m_1$  la partie gazeuse de cette masse,  $M - m_1$  la partie liquide. L'espace occupé par cette masse sera, si l'on appelle  $v_1$  la valeur de  $v$  correspondante à  $T_1$ :

$$m_1 v_1 + M \sigma.$$

Le piston s'élève donc jusqu'à ce que cet espace soit libre au-dessous de lui, et comme son mouvement s'est effectué sous la pression  $p_1$ , correspondant à  $T_1$ , il en résulte que le travail  $W_1$ , effectué pendant ce premier phénomène, est:

$$(18) \quad W_1 = m_1 v_1 p_1 + M \sigma p_1.$$

La vapeur se dilate ensuite jusqu'à ce que la température de la masse renfermée dans le cylindre se soit abaissée de  $T_1$  jusqu'à une valeur donnée  $T_2$ . Le travail  $W_2$  effectué par cette détente se déduit immédiatement de l'équation (IX.), en y prenant  $T_2$  pour température finale, et donnant également, aux autres quantités qui sont relatives à l'état final, des valeurs correspondantes à la température  $T_2$ , ce qui donne:

$$(19) W_2 = m_2 u_2 p_2 - m_2 u_1 p_1 + \frac{1}{A} [m_1 r_1 - m_2 r_2 + Mc (T_1 - T_2)].$$

Pendant la descente du piston la masse, qui à la fin de la dilatation occupait l'espace

$$m_2 u_2 + M\sigma,$$

est renvoyée du cylindre dans le condenseur, où elle doit vaincre la pression constante  $p_0$ . Le travail négatif effectué par cette pression sera:

$$(20) W_3 = -m_2 u_2 p_0 - M\sigma p_0.$$

Pendant que le piston de la petite pompe s'élève jusqu'à ce qu'il laisse l'espace  $M\sigma$  libre en dessous de lui, la pression  $p_0$  du condenseur agit qui effectue le travail:

$$(21) W_4 = M\sigma p_0.$$

Enfin, pendant que ce piston descend, il doit vaincre la pression  $p_1$  de la chaudière, qui effectue le travail négatif:

$$(22) W_5 = -M\sigma p_1.$$

L'addition de ces cinq quantités donnera le travail effectué, pendant tout le cycle fermé, par la pression de la vapeur, ou, ce qui revient au même, par la chaleur; ce travail  $W'$  sera donc exprimé par:

$$(X.) W' = \frac{1}{A} [m_1 r_1 - m_2 r_2 + Mc (T_1 - T_2)] + m_2 u_2 (p_2 - p_0).$$

Il faut encore éliminer la quantité  $m_2$  de cette équation.

Or si l'on remplace  $u_2$  par sa valeur tirée de (VI.):

$$\frac{r_2}{A \cdot T_2 \left( \frac{d\rho}{d\Gamma} \right)_2},$$

$m_2$  n'entrera que sous la forme  $m_2 r_2$ , et ce produit est donné par (VII.):

$$m_2 r_2 = m_1 r_1 \frac{T_2}{T_1} - Mc T_2 \cdot 1. \frac{T_2}{T_1}.$$

En remplaçant cette expression dans (X.), le second membre ne contiendra que des quantités connues; car les masses  $m_1$  et  $M$ , les températures  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_0$  sont immédiatement données, et les quantités  $r$ ,  $p$  et  $\frac{d\rho}{dT}$  sont supposées connues en fonction de la température.

21. Si dans l'équation (X.) on pose:  $T_2 = T_1$ , on obtiendra le travail d'une machine sans détente, à savoir:

$$(23) W' = m_1 u_1 (p_1 - p_0).$$

Si l'on suppose au contraire que la détente est poussée à un point tel que la température de la vapeur à la fin de la détente soit égale à celle du condenseur, limite qu'on ne peut certainement pas atteindre, mais dont on doit se rapprocher autant que possible, il faudra poser  $T_2 = T_0$ , ce qui donne:

$$(24) W' = \frac{1}{A} [m_1 r_1 - m_0 r_0 + Mc (T_1 - T_0)].$$

En éliminant  $m_0 r_0$  au moyen de l'équation (VII.), dans laquelle on doit faire également  $T = T_0$ , on obtiendra:

$$(XI.) W' = \frac{1}{A} \left[ m_1 r_1 \frac{T_1 - T_0}{T_1} + Mc \left( T_1 - T_0 + T_0 \cdot 1. \frac{T_0}{T_1} \right) \right] \text{ 1).}$$

1) Depuis longtemps déjà j'avais développé les équations précé-

22. Si l'on écrit cette équation sous la forme :

$$(25) W' = m_1 r_1 \frac{T_1 - T_0}{AT_1} + Mc (T_1 - T_0) \frac{1}{A} \left( 1 + \frac{T_0}{T_1 - T_0} \cdot \frac{T_0}{T_1} \right),$$

les deux produits  $Mc (T_1 - T_0)$  et  $m_1 r_1$  représentent ensemble la quantité de chaleur cédée par la source pendant un cycle fermé. La première est celle qui est nécessaire pour élever à  $T_1$  la température  $T_0$  de la masse qui vient du condenseur à l'état liquide; la dernière est la quantité de chaleur consommée par la transformation en vapeur de la masse  $m_1$  à la température  $T_1$ . Comme  $m_1$  n'est pas beaucoup plus petit que  $M$ , cette dernière quantité de chaleur est de beaucoup plus grande que la première.

Pour pouvoir comparer plus aisément les deux facteurs qui multiplient ces quantités de chaleur dans l'équation (25), nous mettrons celui de  $Mc (T_1 - T_0)$  sous une autre forme. En posant, pour abréger :

$$(26) \quad z = \frac{T_1 - T_0}{T_1},$$

nous aurons :

dentes, qui représentent le travail dans le cas des deux hypothèses introduites à la fin du § 19, et je les avais exposées dans les leçons que j'ai données pendant l'été de 1854 à l'université de Berlin. Lorsque parurent, au commencement de 1855, les *Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London for the year 1854*, j'y trouvai un travail de Rankine : *On the Geometrical Representation of the Expansive Action of Heat and the Theory of Thermodynamic Engines*; je fus étonné de voir que Rankine était arrivé presque en même temps, et par une voie différente, à des équations qui concordaient avec les miennes, non-seulement quant à leur essence, mais encore presque complètement quant à la forme; seulement Rankine n'avait pas eu égard à cette circonstance que la vapeur entraîne avec elle dans le cylindre une certaine quantité de liquide. A la vérité, cette publication m'a enlevé la priorité pour cette partie de mes travaux; mais j'ai été heureux de la concordance de nos résultats, en ce qu'elle est une garantie de l'exactitude des considérations sur lesquelles je me suis fondé.

$$\frac{T_0}{T_1 - T_0} = \frac{1 - z}{z},$$

$$\frac{T_0}{T_1} = 1 - z,$$

et par suite :

$$1 + \frac{T_0}{T_1 - T_0} \cdot \frac{T_0}{T_1} = 1 + \frac{1 - z}{z} \cdot (1 - z)$$

$$= 1 - \frac{1 - z}{z} \left( \frac{z}{1} + \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{3} + \text{etc.} \right)$$

$$= \frac{z}{1.2} + \frac{z^2}{2.3} + \frac{z^3}{3.4} + \text{etc.}$$

De cette manière l'équation (25) ou (XI.) devient :

$$(27) W' = m_1 r_1 \frac{z}{A} + Mc (T_1 - T_0) \frac{z}{A} \left( \frac{1}{1.2} + \frac{z}{2.3} + \frac{z^2}{3.4} + \dots \right)$$

La valeur de la série entre parenthèses, par laquelle le facteur de  $Mc (T_1 - T_0)$  diffère de celui de  $m_1 r_1$  varie, comme il est facile de le voir, entre  $1/2$  et  $1$  tandis que  $z$  varie entre  $0$  et  $1$ .

23. Pour le dernier cas considéré, où la température de la vapeur s'abaisse jusqu'à celle du condenseur, on peut aisément obtenir l'expression du travail sans considérer isolément les différents phénomènes dont se compose le cycle fermé.

En effet le cycle fermé est alors réversible dans toutes ses parties. On peut imaginer que la vaporisation s'effectue dans le condenseur à la température  $T_0$ , et que la masse  $M$ , dont la partie  $m_0$  est gazeuse, et la partie  $M - m_0$  liquide, entre dans le cylindre et fasse monter le piston; qu'ensuite, tandis que celui-ci descend, la vapeur se comprime jusqu'au moment où sa température remonte à  $T_1$ , et soit alors refoulée dans la chaudière; qu'enfin, au moyen de la petite pompe, la masse liquide  $M$  soit renvoyée de la chaudière dans le con-

denseur, où elle redescend à la température initiale  $T_0$ . Dans cette opération, la matière médiatrice repasse par les mêmes états que précédemment, mais en sens inverse. Les gains et les pertes de chaleur ont lieu en sens opposé, mais leurs grandeurs restent les mêmes, ainsi que les températures correspondantes de la masse, et toutes les quantités de travail ont des signes contraires, mais les mêmes valeurs numériques. De là résulte que dans ce cas il n'y a pas, dans le cycle fermé, de transformation non compensée. Par suite on devra faire  $N=0$  dans l'équation (2), et l'on obtient ainsi l'équation (3) déjà trouvée, dans laquelle il suffit de changer  $W$  en  $W'$  pour conserver la même notation :

$$W' = \frac{1}{A} \left( Q_1 - T_0 \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} \right),$$

où  $Q_1$  représente dans ce cas la quantité de chaleur communiquée à la masse  $M$  dans la chaudière; et par suite :

$$Q_1 = m_1 r_1 + Mc (T_1 - T_0).$$

Pour la détermination de l'intégrale  $\int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T}$  il faut considérer à part les deux quantités de chaleur  $Mc (T_1 - T_0)$  et  $m_1 r_1$  contenues dans  $Q_1$ . Pour la première partie de l'intégrale, on mettra l'élément de chaleur  $dQ$  sous la forme  $Mc dT$ , et l'on obtiendra pour cette partie :

$$Mc \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{T} = Mc \ln \frac{T_1}{T_0}.$$

Pendant que la masse reçoit la dernière quantité de chaleur, sa température reste constante et égale à  $T_1$ , et par suite la partie de l'intégrale relative à cette quantité de chaleur est tout simplement :

$$\frac{m_1 r_1}{T_1}.$$

En remplaçant ces valeurs dans l'expression précédente, elle devient :

$$\begin{aligned} W' &= \frac{1}{A} \left[ m_1 r_1 + Mc (T_1 - T_0) - T_0 \left( \frac{m_1 r_1}{T_1} + Mc \ln \frac{T_1}{T_0} \right) \right] \\ &= \frac{1}{A} \left[ m_1 r_1 \frac{T_1 - T_0}{T_1} + Mc (T_1 - T_0 + T_0 \ln \frac{T_1}{T_0}) \right]; \end{aligned}$$

nous retombons ainsi sur l'équation (XI.), que nous avons trouvée par la détermination successive des différentes quantités de travail effectuées pendant le cycle fermé.

2<sup>a</sup>. Il résulte de là que, si les températures auxquelles la matière médiatrice reçoit la chaleur de la source, ou restitue de la chaleur, peuvent être regardées comme fixées d'avance, la machine à vapeur qui satisfait aux conditions supposées dans l'équation (XI.) est une machine parfaite, puisque pour une quantité donnée de chaleur, elle fournit tout le travail possible, à ces mêmes températures, d'après la théorie mécanique de la chaleur.

Il en est autrement, toutefois, si ces températures ne sont pas fixées d'avance, et qu'on les regarde au contraire comme un élément variable auquel il faut avoir égard dans l'appréciation de la machine.

Puisque le liquide, pendant son échauffement et sa vaporisation, a des températures beaucoup plus basses que le feu, et que la chaleur qui lui est communiquée doit donc passer d'une température élevée à des températures plus basses, il y a une transformation non compensée qui ne se trouve pas comprise dans  $N$ , et d'où résulte une grande perte dans l'utilisation de la chaleur. Le travail que peut fournir, au moyen de la machine à vapeur, la quantité de chaleur  $m_1 r_1 + Mc (T_1 - T_0) = Q_1$  est, comme l'équation (27) le montre, un peu plus petit que :

$$\frac{Q_1}{A} \cdot \frac{T_1 - T_0}{T_1}.$$

Si l'on pouvait au contraire communiquer la même quan-

tité de chaleur  $Q_1$  à un corps variable à la température  $T'$  du feu, tandis que  $T_0$  serait, comme précédemment, la température à laquelle a lieu la perte de chaleur, le travail que l'on pourrait obtenir dans ce cas serait, d'après l'équation (4), représenté par :

$$\frac{Q_1}{A} \cdot \frac{T' - T_0}{T'}$$

Comparons entre elles au moyen de quelques exemples les valeurs de ces expressions : soit la température  $t_0$  du condenseur égale à  $50^\circ$  centig., celle de la chaudière  $110^\circ$ ,  $150^\circ$  ou  $180^\circ$ ; la première correspond à peu près aux machines à basse pression, la seconde aux machines ordinaires à haute pression; la dernière est environ la limite des températures employées jusqu'ici dans les machines à vapeur. Pour ces cas la fraction qui dépend des températures a les valeurs suivantes :

$t_1$	$110^\circ$	$150^\circ$	$180^\circ$
$\frac{T_1 - T_0}{T_1}$	0,157	0,236	0,287

La valeur correspondante pour la température  $t'$  du feu, si nous supposons celle-ci de  $1000^\circ$  seulement, serait 0,746.

25. Il est aisé de reconnaître par là, comme S. Carnot et d'autres auteurs après lui l'ont déjà exprimé, que pour retirer plus d'avantages des machines mues par la chaleur, on doit surtout chercher à étendre l'intervalle des températures  $T_1 - T_0$ . Ainsi, par exemple, on ne pourra s'attendre à ce que les machines calorifiques à air présentent un grand avantage sur les machines à vapeur, que quand on aura réussi à les faire travailler à des températures beaucoup plus élevées que celles auxquelles on doit se borner dans les machines à vapeur, à cause des dangers d'explosion. Le même avantage peut toute-

fois s'obtenir au moyen de la vapeur surchauffée; car aussitôt que la vapeur est séparée de son liquide, on peut élever sa température sans danger, comme celle d'un gaz permanent. Des machines qui appliqueraient la vapeur surchauffée pourraient réunir quelques avantages des machines à vapeur à ceux des machines à air; et l'on peut donc s'attendre à voir réussir les machines à vapeur surchauffée plutôt que les machines à air.

Dans les machines mentionnées plus haut, qui emploient, outre l'eau, une substance plus volatile, l'intervalle  $T_1 - T_0$  est augmenté par l'abaissement de  $T_0$ . On a aussi songé à augmenter l'intervalle dans l'autre sens en ajoutant encore un troisième fluide moins volatil que l'eau. Le feu serait immédiatement employé à vaporiser la moins volatile des trois substances; celle-ci par sa condensation vaporiserait la seconde, et cette dernière enfin la troisième. En principe, il n'est pas douteux que cette combinaison ne soit avantageuse; mais on ne peut pas se faire d'avance une idée exacte des difficultés pratiques qu'on rencontrerait dans l'application.

26. Outre l'imperfection qui vient d'être mentionnée, et qui tient à leur essence même, les machines à vapeur ordinaires sont encore sujettes à beaucoup d'autres imperfections qui doivent être attribuées plutôt à l'exécution pratique.

Il a déjà été tenu compte de l'une d'entre elles dans les développements précédents, et elle se trouve comprise dans l'équation (X.); elle consiste en ce que l'on ne peut pas pousser la détente jusqu'à ce que la vapeur ait atteint dans le cylindre la température du condenseur. Si l'on prend par exemple  $150^\circ$  pour la température de la chaudière,  $50^\circ$  pour celle du condenseur, il résulte du tableau du § 16 que la détente devrait être poussée, pour réaliser cette condition, jusqu'à 26 fois le volume primitif; tandis que dans la pratique, à cause des inconvénients que présente une grande détente, on ne la porte ordinairement que jusqu'à 3 ou 4, tout au plus jusqu'à 10 fois ce volume.

Il y a deux autres imperfections que nous avons expressé-

ment exclues jusqu'à présent; la première est que la pression de la vapeur est, dans une partie du cylindre, plus faible que dans la chaudière, et dans l'autre partie, plus grande que dans le condenseur; la seconde est l'existence de l'espace nuisible.

Nous allons étendre les considérations qui précèdent de manière à pouvoir tenir compte de ces imperfections.

27. L'influence que la différence des pressions dans la chaudière et dans le cylindre exerce sur le travail a été exposée de la manière la plus complète dans la « Théorie des machines à vapeur » de Pambour; avant d'aborder ce sujet, qu'il me soit permis d'exposer les traits essentiels de sa méthode, en changeant un peu la notation et en négligeant les termes qui proviennent du frottement; je pourrai alors montrer plus aisément en quoi elle ne répond plus à l'état actuel des connaissances sur la chaleur, et y relier la nouvelle méthode par laquelle je crois devoir la remplacer.

28. La théorie de Pambour repose sur les lois mentionnées plus haut, qui étaient alors assez généralement appliquées à la vapeur d'eau. D'abord la loi de Watt, que la somme de la chaleur latente et de la chaleur libre est constante. De cette loi on tirait la conclusion que, lorsqu'une certaine quantité de vapeur d'eau, à son maximum de densité, est renfermée dans une enveloppe impénétrable à la chaleur, si la capacité de cette enveloppe augmente ou diminue, la vapeur ne sera ni surchauffée ni condensée en partie, mais restera toujours à son maximum de densité; et cette propriété devait subsister de quelque façon qu'eût lieu le changement de volume, que la vapeur ait ou non à vaincre une pression correspondante à sa force expansive. Pambour admettait que la vapeur se comporte de même dans le cylindre, et que la petite quantité d'eau mêlée à la vapeur n'exerçait pas une influence sensible.

Pour déterminer la relation qui existe entre le volume et la température, ou le volume et la pression, pour la vapeur à son maximum de densité, Pambour a en second lieu admis les

lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Si donc on prend avec Gay-Lussac  $1^{\text{m}},696$  pour le volume d'un kilog. de vapeur à  $100^{\circ}$  à son maximum de densité, et si l'on désigne par  $v$  et  $p$  le volume et la pression à une température quelconque  $t$ , on aura, puisque la pression d'une atmosphère sur un mètre carré est de 10333 kilog.

$$(28) \quad v = 1,696 \cdot \frac{10333}{p} \cdot \frac{273 + t}{273 + 100}$$

Il suffit de substituer dans cette équation à  $p$  la valeur donnée par la table des tensions pour obtenir le volume correspondant à chaque température.

29. Mais comme, dans les formules relatives au travail de la machine, l'intégrale  $\int p dv$  joue un rôle essentiel, il était nécessaire, pour la calculer facilement, de trouver une relation simple entre  $v$  et  $p$  seuls.

Les équations que l'on obtiendrait, si l'on éliminait  $t$  de l'équation précédente, au moyen d'une des formules empiriques usitées qui expriment  $p$  en fonction de  $t$ , seraient trop compliquées, et Pambour a préféré rechercher une formule empirique spéciale, à laquelle, à l'exemple de Navier, il a donné la forme générale

$$(29) \quad v = \frac{B}{b + p},$$

où  $B$  et  $b$  sont des constantes. Il a cherché à déterminer ces constantes, de manière que les volumes calculés au moyen de cette formule concordassent aussi exactement que possible avec ceux qui résultent de la formule précédente. Mais comme cette détermination ne donnait pas une exactitude suffisante pour toutes les pressions que l'on emploie dans les machines à vapeur, il a calculé deux formules différentes, l'une pour les machines avec condensation, l'autre pour les machines sans condensation.

La première est :

$$(29_a) \quad v = \frac{20000}{1200 + p},$$

et concorde le mieux avec la formule (28) entre  $\frac{2}{3}$  et  $3\frac{1}{2}$  atmosphères; elle est toutefois encore applicable dans un intervalle un peu plus considérable, entre  $\frac{1}{2}$  et 5 atmosphères environ.

La seconde, pour les machines sans condensation, est :

$$(29_b) \quad v = \frac{21232}{3020 + p}.$$

C'est entre 2 et 5 atmosphères qu'elle est la plus exacte, et les limites extrêmes, entre lesquelles elle est applicable, sont  $1\frac{1}{3}$  et 10 atmosphères environ.

30. Les quantités qui dépendent des dimensions de la machine et qui interviennent dans la détermination du travail, seront représentées par les notations suivantes, un peu différentes de celles de Pambour. Soit  $v'$  l'espace total que peut occuper la vapeur après un coup de piston, en y comprenant l'espace nuisible. Soit  $\varepsilon$  la fraction que celui-ci forme de l'espace total, de sorte que l'espace nuisible est  $\varepsilon v'$  et l'espace décrit par la surface du piston  $(1-\varepsilon)v'$ . Enfin soit  $ev'$  l'espace que peut occuper la vapeur jusqu'au moment où cesse la communication du cylindre avec la chaudière,  $ev'$  renfermant aussi l'espace nuisible. L'espace décrit par la surface du piston pendant l'admission sera donc  $(e-\varepsilon)v'$ , et l'espace décrit pendant la détente  $(1-\varepsilon)v'$ .

Pour déterminer le travail effectué pendant l'admission, il faut connaître la pression qui agit pendant ce temps dans le cylindre. Elle est assurément plus petite que la pression qui existe dans la chaudière, sans quoi il n'y aurait pas d'écoulement de vapeur; mais on ne peut pas déterminer en général la différence, puisqu'elle ne dépend pas seulement de la disposition de la machine, mais encore de l'ouverture du modérateur et de la vitesse de la machine. Cette différence peut varier entre des limites fort éloignées, d'après la nature de

ces circonstances. La pression dans le cylindre n'est pas non plus nécessairement constante pendant toute la durée de l'admission, parce que la vitesse du piston est variable, ainsi que l'orifice d'admission laissé libre par la glissière ou la soupape. Quant à cette dernière circonstance, Pambour admet que la pression moyenne d'après laquelle il faut déterminer le travail peut, avec une exactitude suffisante, être regardée comme égale à celle qui a lieu à la fin de l'admission, quand la communication entre la chaudière et le cylindre est interrompue. Quoique je ne croie pas utile d'introduire immédiatement dans les formules générales cette hypothèse, que Pambour a adoptée faute de données plus sûres pour le calcul numérique, je dois cependant suivre son exemple dans l'exposition de sa théorie.

Au moyen de la relation qu'il a posée entre le volume et la pression, Pambour détermine la pression qui a lieu dans le cylindre au moment où la détente commence; il suppose que l'on ait déterminé par l'expérience la quantité de vapeur qui entre dans le cylindre pendant l'unité de temps, et par suite pendant un coup de piston. En conservant la notation précédente, nous nommerons  $M$  toute la masse qui entre dans le cylindre pendant un coup de piston,  $m$  la partie gazeuse de cette masse. Comme cette masse, à la partie gazeuse seule de laquelle Pambour a égard, remplit au commencement de la détente l'espace  $ev'$ , en désignant par  $p_2$  la pression à cet instant, on a d'après (29) :

$$ev' = \frac{m \cdot B}{b + p_2};$$

d'où résulte :

$$(30) \quad p_2 = \frac{m \cdot B}{ev'} - b.$$

Si l'on multiplie cette quantité par l'espace  $(e-\varepsilon)v'$  décrit par la surface du piston, on obtiendra pour la première partie du travail l'expression :

$$(31) \quad W_1 = mB \frac{e-\varepsilon}{e} - v'(e-\varepsilon)b.$$

La loi suivant laquelle la pression varie pendant la détente résulte aussi de l'équation (29). Soient à un instant quelconque  $v$  le volume et  $p$  la pression ; on aura :

$$p = \frac{m \cdot B}{v} - b.$$

On doit substituer cette expression dans l'intégrale  $\int p dv$ , et effectuer l'intégration entre les limites  $v = ev'$  et  $v = v'$ , ce qui donnera pour la seconde partie du travail :

$$(32) \quad W_2 = mB \ln \frac{1}{e} - v'(1 - e)b.$$

Déterminons la contre-pression exercée pendant la descente du piston, afin d'en déduire le travail négatif qu'elle effectue. Sans examiner jusqu'à présent le rapport qui existe entre cette contre-pression et celle du condenseur, nous désignerons par  $p_0$  sa valeur moyenne, de sorte que le travail qu'elle effectue sera représenté par

$$(33) \quad W_3 = -v'(1 - e)p_0.$$

Reste encore le travail qui doit être employé à refouler dans la chaudière la masse fluide. Pambour n'a pas eu égard à ce travail, et l'a compris dans les frottements de la machine. Comme je l'ai fait entrer dans mes formules pour avoir le cycle complet des opérations, je l'ajouterai également ici pour faciliter la comparaison. Il résulte des équations (21) et (22) posées dans l'exemple précédent que, si l'on désigne par  $p_1$  la pression dans la chaudière, par  $p_0$  celle du condenseur, ce travail est représenté par :

$$(34) \quad W_4 = -M\sigma(p_1 - p_0).$$

Dans le cas actuel, où  $p_0$  ne désigne pas la pression dans le condenseur même, mais dans la partie du cylindre qui communique avec lui, cette expression n'est pas complètement exacte ; mais comme sa valeur est très-faible à cause

de la petitesse de la quantité  $\sigma$ , et n'exerce que très-peu d'influence, nous pouvons négliger cette légère différence, et employer cette expression sous la même forme.

En ajoutant ces quatre quantités de travail, nous obtiendrons tout le travail effectué pendant le cycle fermé :

$$(35) \quad W' = mB \left( \frac{e - \varepsilon}{e} + \ln \frac{1}{e} \right) - v'(1 - \varepsilon)(b + p_0) - M\sigma(p_1 - p_0).$$

31. Si au lieu du travail d'un coup de piston, pendant lequel agit la masse  $m$ , on veut avoir le travail rapporté à l'unité de poids de la vapeur, il suffira de diviser la valeur précédente par  $m$ . Nous représenterons par  $l_1$  la fraction  $\frac{M}{m}$  qui représente le rapport de la masse totale qui entre dans le cylindre à sa partie gazeuse, rapport un peu plus grand que 1 ; par  $V$  la fraction  $\frac{v'}{m}$ , qui est l'espace total que l'unité de poids de vapeur peut occuper dans le cylindre ; et par  $W$  la fraction  $\frac{W'}{m}$ , ou le travail rapporté à l'unité de poids de vapeur ; nous aurons ainsi :

$$(XII.) \quad W = B \left( \frac{e - \varepsilon}{e} + \ln \frac{1}{e} \right) - V(1 - \varepsilon)(b + p_0) - l_1\sigma(p_1 - p_0).$$

Dans cette équation il n'y a qu'un terme qui dépende du volume  $V$ , et il renferme  $V$  comme facteur. Comme ce terme est négatif, il s'ensuit que le travail que peut fournir l'unité de poids de vapeur est, toutes choses égales, d'autant plus grand que le volume que la vapeur peut occuper dans le cylindre est plus petit. La limite de ce volume, dont on peut approcher sans toutefois l'atteindre, est celui que l'on trouve en admettant que la machine aille si lentement, ou que l'orifice d'introduction soit si large, qu'il y ait dans le cylindre la même pression  $p_1$  que dans la chaudière. Dans ce cas l'on obtient le maximum du travail. Si pour une même section d'écoulement la vitesse de la machine est plus grande, ou si



pour une même vitesse cette section est plus petite, on obtiendra dans les deux cas, au moyen de la même quantité de vapeur, une plus faible quantité de travail.

32. Avant d'étudier dans son ensemble, au moyen de la théorie mécanique de la chaleur, cette même série de phénomènes, il sera utile de traiter d'abord de l'un d'entre eux d'une manière spéciale, et d'établir à l'avance les résultats qui s'y rapportent : ce phénomène est celui de l'écoulement de la vapeur dans l'espace nuisible et dans le cylindre, lorsqu'elle a à vaincre une pression moindre que celle avec laquelle elle sort de la chaudière. Je me fonderai dans cette recherche sur les principes que j'ai déjà employés dans un Mémoire précédent <sup>1)</sup> en traitant quelques cas analogues.

La vapeur qui sort de la chaudière entre d'abord dans l'espace nuisible ; elle y comprime la vapeur de moindre densité qui provient du coup de piston précédent, et remplit l'espace devenu libre ; elle presse alors contre le piston, qui, d'après l'hypothèse, a une charge relativement faible, et cède si vite que la vapeur ne puisse pas le suivre assez promptement pour

1) « Sur la manière dont la vapeur se comporte en se dilatant dans différentes circonstances. » (Mémoire II de cette collection.) Dans le compte rendu que Helmholtz a publié sur ce travail et sur une note qui y est jointe dans le *Phil. Mag.*, compte rendu qui a paru dans les *Fortschritte der Physik* (1850 et 51) publiés à Berlin par la Société des Sciences physiques, il dit que, d'après lui, ce travail est en plusieurs points inexact en principe. Mais je n'ai pas pu comprendre les raisons sur lesquelles il fonde son opinion. Il m'attribue des idées que je n'ai jamais eues, et y oppose des propositions que je n'ai jamais combattues, et qui forment même en partie la base de mes propres travaux sur la théorie mécanique de la chaleur ; en outre, il s'exprime d'une manière si générale que je n'ai pas pu reconnaître par quelle raison il croit que ces idées sont contenues dans mes expressions, ou ces propositions opposées à mes conclusions. Je ne crois donc pas devoir défendre mes travaux précédents contre cette critique. Comme les développements qui suivent reposent sur les idées mêmes dont je suis parti alors, M. Helmholtz y retrouvera peut-être les mêmes fautes de principe. Dans ce cas, j'attends ses objections, en le priant toutefois de vouloir bien les présenter sous une forme un peu plus spéciale.

atteindre dans le cylindre la même densité que dans la chaudière.

Dans ces circonstances, s'il ne sortait de la chaudière que de la vapeur saturée, celle-ci devrait être surchauffée dans le cylindre, puisque la force vive de l'écoulement se transforme en chaleur ; mais comme la vapeur entraîne avec elle un peu d'eau à l'état de gouttelettes, une partie de celle-ci est convertie en vapeur par la chaleur surabondante, de sorte que la vapeur reste à l'état de saturation.

Nous avons maintenant à résoudre ce problème : *Etant donné l'état initial de toute la masse à considérer, aussi bien de celle qui se trouve dans l'espace nuisible que de celle qui arrive de la chaudière ; ainsi que la quantité de travail effectuée pendant l'introduction de la vapeur par la pression qui agit sur le piston ; et enfin la pression qui a lieu à la fin de l'admission ; déterminer quelle est la partie de la masse qui se trouve à cet instant à l'état de vapeur dans le cylindre.*

33. Soit  $\mu$  la masse qui se trouve dans l'espace nuisible au moment de l'introduction, masse que nous supposons pour la plus grande généralité, en partie liquide et en partie gazeuse ; soit  $p_0$  sa partie gazeuse. Soient  $p_0$  et  $T_0$  la pression et la température absolue correspondante de cette vapeur, qui ne sont pas nécessairement les mêmes que dans le condenseur. Soient, comme plus haut,  $p_1$  et  $T_1$  la pression et la température dans la chaudière,  $M$  la masse qui s'écoule dans le cylindre,  $m$  la partie gazeuse de cette masse. La pression exercée pendant l'écoulement sur le piston n'est pas constante, comme nous l'avons dit. Nous appellerons  $p'$  la pression moyenne, c'est-à-dire celle par laquelle il faudrait multiplier l'espace décrit par la surface du piston, pendant l'écoulement, pour obtenir le travail effectué par la pression variable. Soient  $p_2$  et  $T_2$  la pression et la température à la fin de l'admission, et enfin  $m_2$  la quantité à déterminer, c'est-à-dire la partie gazeuse de la masse  $M + \mu$  renfermée dans le cylindre.

Pour la déterminer, imaginons que la masse  $M + \mu$  soit

rétablie dans son état initial, par exemple de la manière suivante. On condense la partie gazeuse  $m_2$  dans le cylindre en refoulant le piston, ce qui suppose qu'il puisse pénétrer dans l'espace nuisible. En même temps, on soustrait à la masse autant de chaleur qu'il est nécessaire pour que sa température reste constamment  $T_2$ . Puis la partie  $M$  de la masse fluide est refoulée dans la chaudière, où elle reprend la température primitive  $T_1$ . De cette manière la masse qui se trouve dans la chaudière est revenue au même état qu'avant l'écoulement de la vapeur; car il importe peu que la même masse  $m_1$ , qui était d'abord gazeuse, le soit encore maintenant, ou qu'elle ait été remplacée par une autre masse parfaitement égale. <sup>1)</sup> La température de la partie restante  $\mu$  est enfin abaissée de  $T_2$  à  $T_0$ , et à cette température la partie  $\mu_0$  se convertit en vapeur, et le piston recule jusqu'à ce que cette vapeur occupe le même espace que primitivement.

34. Ainsi la masse  $M + \mu$  a effectué un cycle fermé complet; nous pourrons donc faire usage de cette propriété que la somme de toutes les quantités de chaleur, reçues pendant un cycle fermé par toute la masse, doit être équivalente au travail extérieur effectué.

(1) [En effet, il y a à la fin de l'opération dans la chaudière autant d'eau et de vapeur, toutes deux à la température  $T_1$ , qu'au commencement; et de cette manière l'état initial se reproduit aussi exactement qu'il est nécessaire pour notre théorie; car il ne s'agit pas de savoir quelles sont les molécules qui appartiennent à la partie liquide ou gazeuse de la masse, mais quelle est la grandeur de la partie liquide ou gazeuse. Si l'on voulait qu'à la fin ce fussent les mêmes molécules qu'au commencement qui constituent la partie gazeuse, il suffirait d'admettre que l'eau refoulée dans la chaudière soit, non-seulement quant à sa quantité, mais encore quant à ses molécules individuelles, complètement identique à celle qui en est sortie; qu'après que cette eau a pris la température  $T_1$ , la partie primitivement gazeuse  $m_1$  se vaporise de nouveau, et qu'une masse égale de la vapeur existante se condense; or cette opération n'exige pas que l'on communique ou que l'on enlève de la chaleur à la chaudière, parce que la chaleur consommée par la vaporisation est compensée par celle que la condensation engendre. 1861.]

Les quantités de chaleur reçues sont :

1) Dans la chaudière, où la masse  $M$  a été élevée de la température  $T_2$  à  $T_1$ , et où une partie  $m_1$  de cette masse s'est vaporisée à cette température :

$$m_1 r_1 + Mc(T_1 - T_2).$$

2) Par la condensation de la partie  $m_2$  à la température  $T_2$  :

$$- m_2 r_2.$$

3) Par l'abaissement de la partie  $\mu$  de  $T_2$  à  $T_0$  :

$$- \mu c(T_2 - T_0).$$

4) Par la vaporisation de la masse  $\mu_0$  à la température  $T_0$  :

$$\mu_0 r_0.$$

La quantité totale de chaleur reçue, que nous désignerons par  $Q$ , sera donc :

$$(36) \quad Q = m_1 r_1 - m_2 r_2 + Mc(T_1 - T_2) + \mu_0 r_0 - \mu c(T_2 - T_0).$$

Les quantités de travail effectuées se détermineront de la manière suivante :

1) Pour déterminer l'espace décrit par la surface du piston pendant l'admission, on sait que tout l'espace occupé à la fin de celle-ci par la masse  $M + \mu$  est :

$$m_2 u_2 + (M + \mu) \sigma.$$

Il faut en déduire l'espace nuisible : comme celui-ci a été rempli à la température  $T_0$  par la masse  $\mu$  dont la partie  $\mu_0$  était gazeuse, il sera représenté par :

$$\mu_0 u_0 + \mu \sigma.$$

En retranchant cette quantité de la première, et multipliant le reste par la pression moyenne  $p'_1$ , on obtient pour premier travail :

$$(m_2 u_2 + M \sigma - \mu_0 u_0) p'_1.$$

2) Le travail produit par la condensation de la masse  $m_2$  est :

$$- m_2 \mu_2 p_2.$$

3) Par le refoulement de la masse M dans la chaudière :

$$- M \sigma p_1.$$

4) Par la vaporisation de la partie  $\mu_0$  :

$$\mu_0 u_0 p_0.$$

Par l'addition de ces quatre quantités on obtient pour tout le travail W l'expression :

$$(37) \quad W = m_2 \mu_2 (p'_1 - p_2) - M \sigma (p_1 - p'_1) - \mu_0 u_0 (p'_1 - p_0).$$

Si l'on remplace ces valeurs de Q et de W dans l'équation (I.)

$$Q = A \cdot W,$$

et qu'on fasse passer dans le même membre les termes affectés de  $m_2$ , on aura :

$$(XIII.) \quad m_2 [r_2 + A \mu_2 (p'_1 - p_2)] = m_1 r_1 + M \sigma (T_1 - T_2) + \mu_0 u_0 - \mu c (T_2 - T_0) + A \mu_0 u_0 (p'_1 - p_0) + A M \sigma (p_1 - p'_1).$$

Cette équation permet de calculer la quantité  $m_2$  au moyen des quantités supposées connues.

35. Il peut arriver que la pression moyenne  $p'_1$  soit considérablement plus grande que la pression finale  $p_2$ ; par exemple, quand, pendant la plus grande partie de l'admission, la pression a été à peu près la même dans le cylindre que dans la chaudière, et que ce n'est que vers la fin de l'admission que la pression s'abaisse jusqu'à  $p_2$  par l'expansion de la vapeur; dans ces cas il peut se faire que l'on trouve pour  $m_2$  une valeur plus petite que  $m_1 + \mu_0$ , et que, par conséquent, une partie de la vapeur existant comme telle au commencement, s'est condensée. Si au contraire  $p'_1$  n'est pas beaucoup plus grand, ou s'il est plus petit que  $p_2$ , on trouve

pour  $m_2$  une valeur plus grande que  $m_1 + \mu_0$ . Ce dernier cas doit être considéré comme la règle dans les machines à vapeur, et il a lieu spécialement si l'on adopte l'hypothèse de Pambour que  $p'_1 = p_2$ .

Nous sommes arrivé ainsi à des résultats qui diffèrent essentiellement de ceux de Pambour : tandis que celui-ci adopte une seule et même loi pour les deux espèces différentes de dilatation qui se succèdent dans une machine à vapeur, loi d'après laquelle la quantité de vapeur ne peut ni augmenter ni diminuer, mais reste toujours à son maximum de densité, nous avons trouvé deux équations différentes qui montrent que la vapeur se comporte tout autrement. Dans la première dilatation, pendant l'admission, il résulte de l'équation (XIII.) qu'il doit encore se former de nouvelle vapeur; pendant la détente au contraire, où la vapeur effectue tout le travail correspondant à sa force expansive, il faut, d'après l'équation précédente (VII.) qu'une partie de la vapeur se condense.

Comme les actions opposées de cet accroissement et de cette diminution de vapeur, qui exercent en sens contraire leur influence sur le travail fourni par la machine, se compensent en partie, on peut dans certaines circonstances trouver approximativement le même résultat qu'au moyen de l'hypothèse plus simple de Pambour. Mais on n'en doit pas moins tenir compte de la différence trouvée, surtout lorsqu'il s'agit de déterminer de quelle manière un changement dans la disposition ou la marche de la machine, influe sur la grandeur du travail.

36. Au moyen des quantités de chaleur données au § 34, on peut aisément déterminer, d'après le § 8, la transformation non compensée, occasionnée par la dilatation, en rapportant l'intégrale

$$N = - \int \frac{dQ}{T}$$

à ces quantités de chaleur.

La communication des quantités de chaleur  $m_1 r_1$ ,  $- m_2 r_2$ , et  $\mu_0 r_0$  a lieu à des températures constantes  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_0$ , et l'on aura par suite pour ces parties de l'intégrale :

$$\frac{m_1 r_1}{T_1}, \quad -\frac{m_2 r_2}{T_2} \quad \text{et} \quad \frac{\mu_0 r_0}{T_0}.$$

Pour les parties de l'intégrale qui proviennent des quantités de chaleur  $Mc(T_1 - T_2)$  et  $-\mu c(T_2 - T_0)$  on trouve par le procédé du § 23 les expressions:

$$Mc \, l. \frac{T_1}{T_2} \quad \text{et} \quad -\mu c \, l. \frac{T_2}{T_0}.$$

En remplaçant l'intégrale par la somme de ces quantités, on obtient, pour la transformation non compensée, la valeur:

$$(38) \quad N = -\frac{m_1 r_1}{T_1} + \frac{m_2 r_2}{T_2} - Mc \, l. \frac{T_1}{T_2} - \frac{\mu_0 r_0}{T_0} + \mu c \, l. \frac{T_2}{T_0}.$$

37. Revenons maintenant au cycle fermé complet qui a lieu dans la marche de la machine, et considérons-en les différentes parties, de la même manière que dans le cas considéré plus haut.

De la chaudière, où règne la pression  $p_1$ , s'écoule dans le cylindre la masse  $M$ , dont la partie  $m_1$  est gazeuse, l'autre partie liquide. Soit, comme plus haut,  $p_1$  la pression moyenne de la vapeur dans le cylindre pendant l'écoulement,  $p_2$  la pression finale.

Alors la vapeur se dilate jusqu'à ce que sa pression  $p_2$  se soit abaissée jusqu'à une certaine valeur  $p_3$ , et par suite sa température de  $T_2$  à  $T_3$ .

Ensuite le cylindre est mis en communication avec le condenseur, où la pression est  $p_0$ , et le piston parcourt en sens inverse le chemin qu'il vient de décrire. La contre-pression qu'il éprouve est, pour le cas d'une vitesse un peu considérable, plus grande que  $p_0$ , et, pour l'en distinguer, nous désignerons sa valeur moyenne par  $p'_0$ .

La vapeur qui reste dans l'espace nuisible, et qui doit être prise en considération dans le coup de piston suivant, est à une pression qui n'est pas nécessairement  $p_0$  ou  $p'_0$ , et que nous représenterons par suite par  $p''_0$ . Elle peut être plus

grande ou plus petite que  $p'_0$ , selon que la communication avec le condenseur aura été interrompue un peu avant ou après la fin du coup de piston; car, dans le premier cas, la vapeur est comprimée un peu davantage, tandis que dans le second elle a le temps de se dilater encore en s'écoulant dans le condenseur.

Enfin la masse  $M$  doit encore être refoulée du condenseur dans la chaudière; la pression  $p_0$  agit dans le sens de ce mouvement, la pression  $p_1$  en sens contraire.

38. Les quantités de travail effectuées pendant ces opérations seront représentées par des expressions tout à fait semblables à celles que nous avons trouvées dans le cas plus simple considéré plus haut; il n'y aura qu'à changer les indices des lettres, et ajouter les quantités qui se rapportent à l'espace nuisible. On obtient ainsi les équations suivantes:

Pendant la durée de l'admission, on aura d'après le § 34, où il suffira d'écrire  $u''_0$  au lieu de  $u_0$ :

$$(39) \quad W_1 = (m_2 u_2 + M\sigma - \mu_0 u''_0) p_1.$$

Pour la détente depuis la pression  $p_2$  jusqu'à  $p_3$ , on trouvera d'après l'équation (IX.) en y remplaçant  $M$  par  $M + \mu$ :

$$(40) \quad W_2 = m_2 u_3 p_3 - m_2 u_2 p_2 + \frac{1}{A} \left[ m_2 r_2 - m_3 r_3 + (M + \mu) c (T_2 - T_3) \right].$$

Pour le retour du piston, pendant lequel sa surface décrit un espace égal à celui qu'occupe la masse  $M + \mu$  sous la pression  $p_3$ , moins l'espace nuisible représenté par  $\mu_0 u''_0 + \mu\sigma$ :

$$(41) \quad W_3 = -(m_3 u_3 + M\sigma - \mu_0 u''_0) p_0.$$

Pour refouler la masse  $M$  dans la chaudière:

$$(42) \quad W_4 = -M\sigma(p_1 - p_0).$$

Le travail total est par suite:

$$(43) \quad W' = \frac{1}{A} \left[ m_2 r_2 - m_3 r_3 + (M + \mu) c (T_2 - T_3) \right] \\ + m_2 u_2 (p'_1 - p_2) + m_3 u_3 (p_3 - p'_0) \\ - M \sigma (p_1 - p'_1 + p'_0 - p_0) - \nu_0 u''_0 (p'_1 - p'_0).$$

Les quantités  $m_2$  et  $m_3$  se déduisent des équations (XIII.) et (VII.); dans la première on remplacera  $p_0$  par  $p''_0$ , et l'on changera de la même manière  $T_0$ ,  $r_0$  et  $u_0$ ; dans la seconde on mettra  $M + \mu$  au lieu de  $M$ . Je n'éliminerai pas toutefois, quoique ce soit possible, les deux quantités  $m_2$  et  $m_3$ , mais la première seulement, parce qu'il sera plus convenable, pour le calcul, d'employer l'équation ainsi obtenue, conjointement avec les deux autres (XIII.) et (VII.).

Le système d'équations, qui sert à déterminer le travail de la machine à vapeur, est donc sous sa forme la plus générale:

$$(XIV.) \quad \left\{ \begin{array}{l} W' = \frac{1}{A} \left[ m_1 r_1 - m_3 r_3 + M c (T_1 - T_3) \right. \\ \quad \left. + \nu_0 r''_0 - \mu c (T_3 - T''_0) \right] + m_3 u_3 (p_3 - p'_0) \\ \quad + \nu_0 u''_0 (p'_0 - p''_0) - M \sigma (p'_0 - p_0). \\ m_2 [r_2 + A u_2 (p'_1 - p_2)] = m_1 r_1 + M c (T_1 - T_2) \\ \quad + \nu_0 r''_0 - c (T_2 - T''_0) + A \nu_0 u''_0 (p'_1 - p''_0) \\ \quad + A M \sigma (p_1 - p'_1). \\ \frac{m_3 r_3}{T_3} = \frac{m_2 r_2}{T_2} + (M + \mu) c l. \frac{T_2}{T_3}. \end{array} \right.$$

39. Avant de donner à ces équations une forme mieux appropriée au calcul, il ne sera pas sans intérêt, je pense, de montrer aussi, dans le cas d'une machine imparfaite, comment on peut arriver, en suivant la voie inverse mentionnée plus haut, aux mêmes résultats qu'en suivant la voie précédente. Mais, pour ne pas rendre cette digression trop longue, je ne considérerai que deux des imperfections auxquelles j'ai eu égard dans les équations précédentes, à savoir la présence de l'espace nuisible et la différence des pressions dans le cylindre et dans la chaudière pendant l'admission. J'admettrai que la détente est complète, et par suite que  $T_3 = T_0$ ,

et en outre que les quantités  $T_0$ ,  $T'_0$  et  $T''_0$  sont égales entre elles.

Nous aurons à faire usage de l'équation (2) que nous écrivons sous cette forme:

$$W' = \frac{1}{A} \left( Q_1 - T_0 \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} \right) - \frac{T_0}{A} N.$$

Le premier terme du second membre représente le travail que l'on obtiendrait au moyen de la quantité de chaleur employée  $Q_1$ , si ces imperfections n'existaient pas. Ce terme a été calculé au § 23, et a donné l'expression:

$$\frac{1}{A} \left[ m_1 r_1 + M c (T_1 - T_0) - T_0 \left( \frac{m_1 r_1}{T_1} + M c l. \frac{T_1}{T_0} \right) \right].$$

Le second terme représente la perte de travail occasionnée par ces deux imperfections. La quantité  $N$  qui y entre a déjà été calculée au § 36, et est représentée par l'expression (38).

En remplaçant ces deux expressions dans l'équation précédente, il vient:

$$(44) \quad W' = \frac{1}{A} \left[ m_1 r_1 - \frac{T_0}{T_2} m_2 r_2 + M c (T_1 - T_0) \right. \\ \left. - (M + \mu) c T_0 l. \frac{T_2}{T_0} + \nu_0 r_0 \right].$$

Il est facile de voir que cette équation coïncide en effet avec les équations (XIV.); il suffit pour cela de substituer, dans la première de ces équations à  $m_3$  sa valeur en fonction de  $m_2$ , au moyen de la troisième, et de faire en outre  $T_3 = T_0 = T'_0 = T''_0$ .

On peut de la même manière tenir compte de la perte de travail qui provient de ce que la détente n'est pas complète; on calculera la transformation non compensée qui résulte du passage de la vapeur du cylindre dans le condenseur, et on la comprendra dans  $N$ . Ce calcul, que je n'effectuerai pas ici, conduira à l'expression du travail donnée dans (XIV.)

40. Pour rendre les équations (XIV.) propres au calcul numérique, nous avons tout d'abord à déterminer les quantités  $p'_1$ ,  $p'_0$  et  $p''_0$ .

On ne peut pas donner une loi générale sur la manière dont la pression varie dans le cylindre pendant l'admission, parce que l'ouverture et la fermeture des lumières s'effectuent différemment dans les diverses machines. Il résulte de là qu'on ne peut pas trouver une valeur déterminée et générale pour le rapport de la pression moyenne  $p'_1$  à la pression finale  $p_2$ , en prenant celle-ci dans son sens strict; mais cette détermination devient possible, en changeant un peu la signification de  $p_2$ .

Le cylindre ne peut pas être instantanément isolé de la chaudière; le mouvement de la soupape ou de la glissière exige un temps plus ou moins long suivant les différentes dispositions; et pendant ce temps la vapeur qui se trouve dans le cylindre se dilate un peu, parce qu'à cause du rétrécissement de l'orifice la quantité de vapeur qui entre dans le cylindre est moindre que celle qui correspond à la vitesse du piston. On peut donc admettre en général qu'à la fin de ce temps la pression est déjà un peu moindre que la pression moyenne représentée par  $p'_1$ .

Si l'on ne s'astreint pas à regarder strictement la fin même du temps nécessaire à la fermeture, comme le moment où la communication est interrompue, mais qu'on se réserve quelque latitude dans la détermination de ce moment, on pourra obtenir pour  $p_2$  d'autres valeurs. On peut alors choisir cet instant de telle sorte que, si jusqu'alors toute la masse  $M$  s'était écoulée dans le cylindre, il y aurait à ce moment une pression précisément égale à la pression moyenne calculée jusqu'à ce moment. En adoptant cette détermination pour l'instant de la fermeture, au lieu de l'instant où elle a réellement lieu, on ne commet qu'une erreur insignifiante dans la détermination du travail. Avec cette modification, on peut donc admettre l'hypothèse de Pambour que  $p'_1 = p_2$ ; mais dans chaque cas particulier il faudra déterminer l'instant de la fermeture en tenant compte des circonstances dans lesquelles elle a lieu.

41. Quant à la pression  $p'_0$  qui agit pendant le retour du piston, il est clair que, toutes choses égales, la différence  $p'_0 - p_0$  est d'autant plus faible que  $p_0$  l'est lui-même. Elle sera donc plus petite pour les machines à condensation que pour les machines sans condensation, pour lesquelles  $p_0$  est égale à une atmosphère. Dans les machines sans condensation les plus importantes, les locomotives, il y a encore une circonstance particulière qui contribue à augmenter la différence; l'échappement de la vapeur dans l'atmosphère ne s'effectue pas par un canal aussi court et aussi large que possible, mais elle est conduite dans la cheminée où elle traverse une tuyère étroite afin de produire un courant d'air artificiel.

Dans ce cas il est nécessaire, pour pouvoir compter sur l'exactitude du résultat, de déterminer cette différence d'une manière précise. On doit également remarquer que cette différence n'est pas constante pour la même machine, mais qu'elle dépend de sa vitesse, et l'on doit rechercher d'abord la loi de cette variation. Mais je ne m'arrêterai pas à ces considérations ni aux recherches qui ont déjà été faites sur ce sujet, parce qu'elles n'ont rien à faire avec l'application de la théorie mécanique de la chaleur, que je me suis proposée.

Dans les machines qui n'utilisent pas de cette manière la vapeur qui s'échappe du cylindre, et surtout dans les machines à condensation,  $p'_0$  est si peu différent de  $p_0$ , et si faiblement modifié par la vitesse, qu'il suffit pour la plupart des recherches d'adopter une valeur moyenne pour  $p'_0$ .

Comme de plus la quantité  $p_0$  n'intervient dans les équations (XIV.) que par un terme affecté du facteur  $\sigma$ , et n'a par suite que peu d'influence sur la valeur du travail, il est permis de prendre, pour  $p_0$ , la valeur de  $p'_0$  que l'on regarde comme la plus probable.

La pression  $p''_0$ , qui s'exerce dans l'espace nuisible, dépend, comme nous l'avons déjà dit, de l'instant où la communication avec le condenseur est interrompue, et peut par suite subir des variations considérables. Mais cette pression ainsi

que les quantités qui en dépendent sont affectées dans les équations (XIV.) des facteurs très-faibles  $\mu$  et  $\mu_0$ , de sorte que l'on peut se dispenser de déterminer cette pression d'une manière exacte, et l'évaluer approximativement. Dans les cas où des circonstances particulières n'indiquent pas que  $p''_0$  diffère notablement de  $p'_0$ , on peut négliger la différence, comme on l'a fait pour  $p_0$  et  $p'_0$ , et regarder la valeur qui représente avec le plus de probabilité la pression moyenne dans le cylindre comme la valeur commune de ces trois quantités; nous la désignerons simplement par  $p_0$ .

En introduisant dans les équations (XIV.) les simplifications qui précèdent, nous les transformerons en :

$$(XV.) \left\{ \begin{array}{l} W = \frac{1}{A} [m_1 r_1 - m_3 r_3 + Mc(T_1 - T_2) \\ \quad + \mu_0 r_0 - \mu c(T_3 - T_0)] + m_3 u_3 (p_3 - p_0). \\ m_2 r_2 = m_1 r_1 + Mc(T_1 - T_2) + \mu_0 r_0 - \mu c(T_2 - T_0) \\ \quad + A\mu_0 u_0 (p_2 - p_0) + AM\sigma (p_1 - p_2). \\ \frac{m_3 r_3}{T_3} = \frac{m_2 r_2}{T_2} + (M + \mu) c l. \frac{T_1}{T_3}. \end{array} \right.$$

42. Nous avons supposé connues dans ces équations: en premier lieu, les masses  $M$ ,  $m_1$ ,  $\mu$  et  $\mu_0$ , dont les deux premières doivent être déterminées par l'observation immédiate, et les deux dernières d'une manière approchée, au moyen de la grandeur de l'espace nuisible; en second lieu les quatre pressions  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  et  $p_0$ , ou, ce qui revient au même, les quatre températures  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  et  $T_0$ . Mais cette condition n'est remplie qu'imparfaitement dans la pratique, et l'on doit donc se servir d'autres données dans le calcul.

Des quatre pressions, on ne peut supposer connues d'avance que  $p_1$  et  $p_0$ ; la première est immédiatement donnée par le manomètre de la chaudière; la seconde peut se déduire approximativement de celle qu'indique le manomètre du condenseur. Les deux autres,  $p_2$  et  $p_3$ , ne sont pas données;

mais on connaît les dimensions du cylindre, et l'on sait à quelle position du piston la détente commence. De là on peut déduire les volumes occupés par la vapeur au commencement et à la fin de la détente, et ces volumes seront des données en fonction desquelles on pourra remplacer les pressions  $p_2$  et  $p_3$ .

Il s'agit maintenant de mettre les équations sous une forme telle que l'on puisse, au moyen de ces données, effectuer les calculs.

43. Soient de nouveau, comme dans l'exposition de la théorie de Pambour,  $v'$  l'espace total qui devient libre dans le cylindre pendant un coup de piston, en y comprenant l'espace nuisible;  $ev'$  l'espace qui devient libre jusqu'à la fin de l'admission, et  $\varepsilon v'$  l'espace nuisible. D'après ce qui a été dit précédemment, on aura les équations:

$$\begin{aligned} m_2 u_2 + (M + \mu) \sigma &= ev' \\ m_3 u_3 + (M + \mu) \sigma &= v' \\ \mu_0 u_0 + \mu \sigma &= \varepsilon v', \end{aligned}$$

Les quantités  $\mu$  et  $\sigma$  sont toutes deux assez petites pour qu'on puisse négliger leur produit, d'où résulte:

$$(45) \quad \begin{cases} m_2 u_2 = ev' - M\sigma \\ m_3 u_3 = v' - M\sigma \\ \mu_0 = \frac{\varepsilon v'}{u_0} \end{cases}$$

Désignons par  $g$  le coefficient différentiel  $\frac{dp}{dT}$  que nous rencontrerons très-fréquemment par la suite; nous aurons d'après l'équation (VI.):

$$r = ATug.$$

On pourra donc remplacer dans les équations (XV.)  $r_2$  et  $r_3$  en fonction de  $u_2$  et  $u_3$ . Les masses  $m_2$  et  $m_3$  n'entreront plus alors que dans les produits  $m_2 u_2$  et  $m_3 u_3$ , et l'on pourra

remplacer ceux-ci par leurs valeurs tirées des équations (45).

De même au moyen de la dernière de ces équations on pourra d'abord éliminer la masse  $\mu_0$ ; et quant à ce qui concerne l'autre masse  $\mu$ , quoiqu'elle puisse être un peu plus grande que  $\mu_0$ , comme les termes qui renferment  $\mu$  comme facteur sont très-peu considérables, on pourra donner à  $\mu$  la même valeur qu'à  $\mu_0$ ; ou, en d'autres termes, on peut abandonner dans le calcul numérique l'hypothèse générale que la masse qui se trouve primitivement dans l'espace nuisible est en partie liquide, en partie gazeuse, et considérer cette masse tout entière comme de la vapeur.

On pourrait faire les substitutions mentionnées aussi bien dans les équations générales (XIV.) que dans les équations simplifiées (XV.). Mais comme elles n'offrent aucune difficulté nous nous bornerons à ces dernières afin d'obtenir immédiatement une forme propre au calcul numérique.

Elles deviendront ainsi :

$$(XVI.) \left\{ \begin{aligned} W' &= \frac{m_1 r_1 + Mc(T_1 - T_2)}{A} - (v' - M\sigma)(T_3 g_3 - p_3 + p_0) \\ &\quad + \varepsilon v' \frac{r_0 - c(T_3 - T_0)}{Av_0} \\ (ev' - M\sigma) T_2 g_2 &= \frac{m_1 r_1 + Mc(T_1 - T_2)}{A} \\ &\quad + \varepsilon v' \left[ \frac{r_0 - c(T_2 - T_0)}{Av_0} + p_2 - p_0 \right] + M\sigma(p_1 - p_2). \\ (v' - M\sigma) g_3 &= (ev' - M\sigma) g_2 + \left( M + \frac{\varepsilon v'}{v_0} \right) \frac{c}{A} l. \frac{T_2}{T_3}. \end{aligned} \right.$$

44. Pour rapporter à l'unité de poids de vapeur le travail qui, dans les expressions précédentes, est rapporté à un coup de piston ou à la masse de vapeur  $m_1$ , nous emploierons le procédé au moyen duquel nous avons transformé les équations (35) en (XII.). Divisons les trois équations précédentes par  $m_1$  et posons :

$$\frac{M}{m_1} = l_1, \quad \frac{v'}{m_1} = V \quad \text{et} \quad \frac{W'}{m_1} = W;$$

nous obtiendrons :

$$(XVII.) \left\{ \begin{aligned} W &= \frac{r_1 + l_1 c(T_1 - T_2)}{A} - (V - l_1 \sigma)(T_3 g_3 - p_3 + p_0) \\ &\quad + \varepsilon V \frac{r_0 - c(T_3 - T_0)}{Av_0} \\ (eV - l_1 \sigma) T_2 g_2 &= \frac{r_1 + l_1 c(T_1 - T_2)}{A} \\ &\quad + \varepsilon V \left[ \frac{r_0 - c(T_2 - T_0)}{Av_0} + p_2 - p_0 \right] + l_1 \sigma(p_1 - p_2). \\ (V - l_1 \sigma) g_3 &= (eV - l_1 \sigma) g_2 + \left( l_1 + \frac{\varepsilon V}{v_0} \right) \frac{c}{A} l. \frac{T_2}{T_3}. \end{aligned} \right.$$

45. On peut appliquer ces équations de la manière suivante au calcul du travail. Comme on connaît la puissance vaporisatrice de la chaudière et la vitesse de la machine, on pourra déterminer le volume  $V$  correspondant à l'unité de poids de vapeur. Connaissant cette valeur, on calculera d'abord la température  $T_2$  au moyen de la seconde équation, et la température  $T_3$  au moyen de la troisième, et l'on substituera enfin cette valeur de  $T_3$  dans la première, pour déterminer le travail.

Mais ces calculs présentent encore une difficulté particulière. Pour déduire les températures  $T_2$  et  $T_3$  des deux dernières équations, il faudrait résoudre celles-ci par rapport à ces inconnues. Or elles ne les renferment pas seulement explicitement, mais encore implicitement, puisque  $p$  et  $g$  sont fonctions de la température. Si l'on voulait, pour éliminer ces quantités, exprimer, au moyen d'une des formules empiriques usitées,  $p$  et son coefficient différentiel  $g$  en fonction de la température, ces équations deviendraient trop compliquées. On pourrait peut-être éviter cette difficulté comme l'a fait Pambour, en posant de nouvelles formules empiriques plus commodes et suffisamment exactes, sinon pour toutes les températures, au moins entre certaines limites. Je ne veux pas toutefois faire l'essai de ce procédé; je préfère en employer un autre qui est peut-être un peu long, mais très-praticable dans tous ses détails.



46. Lorsque la série des tensions est connue avec une exactitude suffisante pour un certain liquide, on peut en déduire les valeurs des quantités  $g$  et  $Tg$  pour différentes températures, et construire une table de ces valeurs, comme on le fait pour celles de la tension  $p$ . J'ai effectué ce calcul, au moyen de la table des tensions de Regnault, pour la vapeur d'eau, qui est presque exclusivement employée dans les machines à vapeur, et pour les températures employées dans la pratique, c'est-à-dire entre  $40^\circ$  et  $200^\circ$  centig.

J'aurais dû, en toute rigueur, différentier par rapport à  $t$  les formules que Regnault a employées pour le calcul des valeurs de  $p$  au-dessous et au-dessus de  $100^\circ$ , et calculer  $g$  au moyen des nouvelles formules ainsi obtenues. Mais comme ces premières formules ne remplissent pas leur but d'une manière assez parfaite pour compenser ce pénible travail, et que la recherche et le calcul d'une formule plus convenable eussent encore été plus laborieux, je me suis contenté d'employer les nombres déjà calculés pour la pression à la détermination approchée du coefficient différentiel de la pression.

Représentons par exemple par  $p_{146}$  et  $p_{148}$  les pressions correspondantes aux températures de  $146^\circ$  et  $148^\circ$ ; j'ai admis que la quantité

$$\frac{p_{148} - p_{146}}{2}$$

représente avec une exactitude suffisante la valeur du coefficient différentiel pour la température moyenne de  $147^\circ$ .

Au delà de  $100^\circ$  je me suis servi des nombres donnés par Regnault. 1) Quant aux températures inférieures à  $100^\circ$ , Moritz 2) a récemment fait voir que la formule que Regnault a employée entre  $0^\circ$  et  $100^\circ$  est un peu inexacte, surtout dans le voisinage de  $100^\circ$ , parce qu'il s'est servi, pour le cal-

1) *Mém. de l'Acad. des sciences*, t. XXI, p. 625.

2) *Bulletin de la Classe physico-mathématique de l'Acad. de Saint-Petersbourg*, t. XIII, p. 41.

cul des constantes, des logarithmes à 7 décimales. Moritz a donc calculé ces constantes, en se fondant sur les mêmes données expérimentales, au moyen de logarithmes à 10 décimales; et il a publié les valeurs de  $p$  déduites de cette formule, pour autant qu'elles s'écartent des valeurs données par Regnault, ce qui n'a lieu qu'au delà de  $40^\circ$ . Ce sont ces nouvelles valeurs dont je me suis servi. Lorsqu'on a déterminé les valeurs de  $g$  pour les différentes températures, le calcul du produit  $Tg$  n'offre pas de difficulté, puisque  $T$  est donné par l'équation

$$T = 273 + t.$$

J'ai réuni ces valeurs de  $g$  et de  $Tg$  dans une table qui se trouve à la suite de ce Mémoire. Pour la rendre complète, j'y ai ajouté les valeurs correspondantes de  $p$ , d'après Regnault au delà de  $100^\circ$ , et d'après Moritz au-dessous. J'ai donné enfin les différences entre deux nombres consécutifs; on pourra donc calculer au moyen de cette table chacune des trois quantités précédentes pour une température donnée, ou la température correspondante à l'une de ces trois quantités.

D'après ce que j'ai dit du calcul de  $g$ , j'ai à peine besoin d'ajouter que je ne regarde pas les nombres donnés dans la table comme parfaitement exacts, mais que je ne les donne que faute de valeurs plus sûres. Toutefois, comme le calcul des machines à vapeur repose toujours sur des données assez incertaines, on peut employer ces nombres sans craindre que l'incertitude du résultat en soit augmentée 1).

1) (Comme le coefficient différentiel  $\frac{dp}{dt}$  se présente très-souvent dans les calculs relatifs à la vapeur, il est intéressant de savoir quelle confiance peut inspirer la manière simple dont je l'ai déterminé; je vais le montrer par quelques chiffres.

Regnault a employé, pour le calcul des tensions données dans sa table pour des températures supérieures à  $100^\circ$ , la formule suivante :

$$\text{Log } p = a - b\alpha x - c\beta x,$$

où le signe Log représente les logarithmes de Briggs,  $x$  la tempéra-

Il y a encore une remarque à faire sur l'application de ces nombres. Dans les équations (XVII.), la pression  $p$  et son coefficient différentiel  $\frac{dp}{dt}$  sont exprimés en kilog. par mètre carré; dans

ture comptée à partir de  $-20^\circ$ , de sorte que  $x = t + 20^\circ$ , et où enfin les cinq constantes ont les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} a &= 6,2640348 \\ \text{Log } b &= 0,1391743 \\ \text{Log } c &= 0,6924351 \\ \text{Log } \alpha &= 9,994049292 - 10 \\ \text{Log } \beta &= 9,998343262 - 10. \end{aligned}$$

Si l'on dérive cette formule, pour en déduire  $\frac{dp}{dt}$ , on obtient :

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = A\alpha^t + B\beta^t,$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  ont les mêmes valeurs que précédemment, et où  $A$  et  $B$  sont deux nouvelles constantes déterminées par :

$$\begin{aligned} \text{Log } A &= 8,5197602 - 10 \\ \text{Log } B &= 8,6028403 - 10. \end{aligned}$$

Si l'on calcule, au moyen de cette formule, la valeur du coefficient différentiel  $\frac{dp}{dt}$  donnée comme exemple dans le texte pour la température de  $147^\circ$ , on obtient :

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{147} = 90,115.$$

Pour la détermination approchée dont j'ai fait usage, on a, d'après Regnault :

$$\begin{aligned} p_{148} &= 3392,98 \\ p_{146} &= 3212,74 \end{aligned}$$

d'où :

$$\frac{p_{148} - p_{146}}{2} = \frac{180,24}{2} = 90,12.$$

On voit que cette valeur coïncide assez exactement avec la précédente pour qu'on puisse l'employer sans crainte dans le calcul des machines à vapeur.

Pour ce qui concerne les températures comprises entre  $0^\circ$  et  $100^\circ$ ,

la table au contraire, j'ai conservé la même unité de pression que Regnault, c'est-à-dire qu'elle est exprimée en millimètres de mercure. Pour pouvoir employer la table malgré cette différence, il suffira de diviser par 13,596 tous les termes qui ne renferment pas  $p$  ou  $\dot{p}$  comme facteur. Je représenterai par  $k$  ce nombre, qui n'est autre chose que le

Regnault a déterminé les tensions de la vapeur dans cet intervalle par la formule :

$$\text{Log } p = a + b\alpha^t - c\beta^t.$$

Les constantes ont, d'après les calculs de Moritz, les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} a &= 4,7393707 \\ \text{Log } b &= 8,1319907112 - 10 \\ \text{Log } c &= 0,6117407675 \\ \text{Log } \alpha &= 0,006864937152 \\ \text{Log } \beta &= 9,996725536856 - 10. \end{aligned}$$

De cette formule on déduit, pour  $\frac{dp}{dt}$ , une équation de la forme :

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = A\alpha^t + B\beta^t,$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les constantes précédentes, et où  $A$  et  $B$  sont données par :

$$\begin{aligned} \text{Log } A &= 6,6930586 - 10 \\ \text{Log } B &= 8,8513123 - 10. \end{aligned}$$

Si l'on calcule, au moyen de cette formule, la valeur de  $\frac{dp}{dt}$  pour  $t = 70^\circ$ , on trouve :

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{70} = 10,1112.$$

La détermination approchée donne :

$$\frac{p_{71} - p_{69}}{2} = 10,113,$$

nombre qui coïncide d'une manière satisfaisante avec celui qui a été déduit de la formule exacte. [1864.]

pois spécifique du mercure à 0°, rapporté à l'eau à son maximum de densité 1).

Cette modification des formules n'a du reste pas pour conséquence d'allonger les calculs, puisqu'elle revient à rem-  
placer partout le facteur constant  $\frac{1}{A}$  qui a, d'après Joule, la valeur déjà mentionnée 423,55, par cette autre constante :

$$(46) \quad \frac{1}{Ak} = \frac{423,55}{13,596} = 31,1525 ;$$

l'on obtiendra ainsi au lieu du travail  $W$  la valeur  $\frac{W}{k}$ , qu'il faudra ensuite multiplier par  $k$ .

47. Revenons maintenant aux équations (XVII.), et considérons-en d'abord la seconde.

Cette équation peut se mettre sous la forme :

$$(47) \quad T_2 g_2 = C + a(t_1 - t_2) - b(p_1 - p_2),$$

où les quantités  $C$ ,  $a$  et  $b$  sont indépendantes de  $t_2$ , puisque :

$$(47a) \quad \left\{ \begin{array}{l} C = \frac{1}{eV - l_1 \sigma} \left[ \frac{r_1}{Ak} + \varepsilon V \left( \frac{r_0 - c(T_1 - T_0)}{Ak v_0} + p_1 - p_0 \right) \right] \\ a = \frac{c \left( l_1 + \frac{\varepsilon V}{v_0} \right)}{Ak(eV - l_1 \sigma)} \\ b = \frac{\varepsilon V - l_1 \sigma}{eV - l_1 \sigma} \end{array} \right.$$

1) [Lorsqu'on veut exprimer en kilogrammes par mètre carré une pression  $p$  donnée en millimètres de mercure, il faut multiplier le nombre  $p$  par le poids d'une colonne de mercure de 1 mètre carré de base et de 0<sup>m</sup>,001 de hauteur. Le volume de cette colonne est  $\frac{1}{1000}$  de mètre cube ou 1 décimètre cube. Or, 1 décimètre cube d'eau à son maximum de densité pèse 1 kilogramme, et 1 décimètre cube de mercure à 0° pèse 13,596 kilogrammes. C'est par ce dernier nombre donc qu'on doit multiplier  $p$  et son coefficient différentiel  $g$ . Mais il revient évidemment au même de diviser par 13,596 tous les termes de l'équation qui ne renferment pas  $p$  ou  $g$  comme facteur. 1864.]

Des trois termes qui composent le second membre de (47), le premier est de beaucoup le plus considérable, et par suite il sera possible de calculer le produit  $T_2 g_2$ , et en même temps la température  $t_2$ , par des approximations successives.

Pour obtenir la première valeur approchée de ce produit, que nous désignerons par  $T'g'$  nous mettrons dans le second membre  $t_1$  au lieu de  $t_2$ , et  $p_1$  au lieu de  $p_2$ , et nous aurons :

$$(48) \quad T'g' = C.$$

On cherchera dans la table la température  $t'$  correspondante à cette valeur du produit. La seconde valeur approchée s'obtiendra en mettant, dans le second membre de (47), cette température  $t'$ , et la pression correspondante  $p'$ , au lieu de  $t_2$  et  $p_2$ , ce qui donnera, en tenant compte de l'équation précédente :

$$(48a) \quad T''g'' = T'g' + a(t_1 - t') - b(p_1 - p').$$

La table donnera la température  $t''$  correspondante à ce produit. Si cette valeur ne représente pas encore avec assez d'exactitude la température cherchée  $t_2$ , on continuera à employer le même procédé. On mettra dans le second membre de (47)  $t''$  et  $p''$ , au lieu de  $t_2$  et  $p_2$ , et l'on obtiendra en ayant égard aux équations précédentes :

$$(48b) \quad T'''g''' = T''g'' + a(t' - t'') - b(p' - p'');$$

et la table donnera la nouvelle valeur  $t'''$  de la température.

Cette méthode peut s'employer indéfiniment; mais déjà la troisième valeur approchée ne diffère environ que de  $\frac{1}{100}$  de degré de la vraie valeur de  $t_2$ , et la quatrième

en diffère de moins de  $\frac{1}{1000}$  de degré.

48. La troisième des équations (XVII.) se traite tout à fait de la même manière. Si on la divise par  $V - l_1 \sigma$ , et que l'on introduise, pour la facilité du calcul, les logarithmes de Briggs au lieu des logarithmes naturels représentés par le signe  $l$ ,

ce qui se fait en introduisant le module  $M$  du premier système comme diviseur, l'équation prendra la forme :

$$(49) \quad g_3 = C + a \operatorname{Log} \frac{T_2}{T_3},$$

où  $C$  et  $a$  ont les valeurs suivantes, indépendantes de  $T_3$  :

$$(49a) \quad \begin{cases} C = \frac{eV - l_1\sigma}{V - l_1\sigma} \cdot g_2 \\ a = \frac{c \left( l_1 + \frac{eV}{V_0} \right)}{M \cdot A k (V - l_1\sigma)}. \end{cases}$$

Dans l'équation (49), le premier terme du second membre est de nouveau prépondérant, de sorte qu'on peut employer la méthode précédente d'approximations successives. On remplace d'abord  $T_3$  par  $T_2$ , et l'on obtient comme première valeur approchée de  $g_3$  :

$$(50) \quad g' = C.$$

On cherche dans la table la température correspondante  $t'$  et l'on en déduit la température absolue  $T'$ . On la met au lieu de  $T_3$  dans (49), et l'on obtient :

$$(50a) \quad g'' = g' + a \operatorname{Log} \frac{T_2}{T'},$$

d'où l'on tire  $T''$ . De même on obtient :

$$(50b) \quad g''' = g'' + a \operatorname{Log} \frac{T'}{T''},$$

et ainsi de suite.

49. Avant de procéder au calcul numérique des équations (XVII.) il reste encore à déterminer les quantités  $c$  et  $r$ .

La quantité  $c$ , c'est-à-dire la chaleur spécifique du liquide, a été regardée comme constante dans les développements qui précèdent. Ce n'est pas complètement exact, puisque cette chaleur spécifique augmente un peu avec la température.

Mais si l'on prend la valeur exacte correspondante au milieu de l'intervalle qui renferme les températures considérées, les écarts ne peuvent pas être considérables. Pour les machines à vapeur on peut prendre  $100^\circ$  comme température moyenne, puisque cette valeur est à peu près également éloignée de la température de la chaudière et de celle du condenseur dans les machines à haute pression. Nous emploierons donc pour l'eau la valeur qui représente d'après Regnault sa chaleur spécifique à  $100^\circ$ , c'est-à-dire :

$$(51) \quad c = 1,0130.$$

Pour déterminer  $r$ , nous partirons de l'équation que Regnault a posée pour déterminer la quantité de chaleur totale nécessaire pour élever une unité de poids d'eau de  $0^\circ$  à la température  $t$ , et la convertir en vapeur à cette même température; cette équation est :

$$\lambda = 606,5 + 0,303 \cdot t.$$

Si l'on remplace  $\lambda$  par la valeur qui correspond à la définition donnée, à savoir  $\int_0^t c dt + r$ , on aura :

$$r = 606,5 + 0,303 \cdot t - \int_0^t c dt.$$

Pour obtenir exactement les valeurs de  $r$  données par Regnault, on devrait remplacer  $c$  en fonction de la température, au moyen de la formule approchée qu'il a établie. Mais je pense que pour le but que nous poursuivons il suffit de remplacer  $c$  par la valeur constante donnée plus haut. Nous aurons ainsi :

$$\int_0^t c dt = 1,013 \cdot t,$$

et nous pourrions réunir les deux termes de l'équation précédente qui sont affectés de  $t$  en un seul qui sera : —  $0,708 \cdot t$ .

En même temps nous aurons à modifier un peu le terme constant de cette équation; nous le déterminerons de telle

sorte que la valeur de  $r$  la plus probable, déterminée par l'observation, soit exactement représentée par la formule. A  $100^\circ$ , Regnault a déduit de 38 observations pour  $\lambda$  la valeur 636,67. Si nous en déduisons la chaleur nécessaire pour élever l'unité de poids d'eau de  $0^\circ$  à  $100^\circ$ , et qui est d'après Regnault égale à 100,5 calories, nous aurons, en nous bornant à une décimale :

$$r_{100} = 536,2 \quad 1).$$

En employant cette valeur on obtient pour  $r$  la formule :

$$(52) \quad r = 607 - 0,708 \cdot t.$$

La comparaison de quelques nombres, déduits de cette formule, avec ceux que Regnault donne dans sa table <sup>2)</sup>, fera voir qu'elle représente, avec assez d'exactitude, les valeurs fournies par la méthode plus rigoureuse que nous avons indiquée.

$t$	$0^\circ$	$50^\circ$	$100^\circ$	$150^\circ$	$200^\circ$
$r$ d'après l'équation (52).....	607,0	571,6	536,2	500,8	465,4
$r$ d'après Regnault.....	606,5	571,6	536,5	500,7	464,3

50. Pour distinguer les effets des deux modes de dilatation auxquels se rapportent les deux dernières des équations (XVII.), il me paraît utile de considérer d'abord une machine dans laquelle l'un des deux seulement se présente. Je commencerai donc par une machine *sans détente*.

1) Regnault lui-même donne au lieu de ce nombre le suivant 536,5; cette différence provient de ce qu'au lieu de 636,67 il a pris pour  $\lambda$  un nombre rond 637.

2) *Mém. de l'Acad. des sciences*, t. XXI, p. 748.

Dans ce cas, la quantité  $e$  qui représente le rapport des volumes avant et après la détente est égale à 1, et en même temps  $T_3$  est égal à  $T_2$ ; les équations (XVII.) prendront ainsi une forme plus simple.

La dernière devient identique et par suite elle disparaît. En outre plusieurs termes des premières qui ne diffèrent entre eux que par les valeurs  $T_2$  ou  $T_3$  deviendront égaux et se détruiront. Enfin si nous y introduisons la quantité  $k$  définie plus haut, ces équations deviendront :

$$(XVIII.) \quad \begin{cases} \frac{W}{k} = V(1 - \varepsilon)(p_2 - p_0) - l_1 \sigma (p_1 - p_0). \\ (V - l_1 \sigma) T_2 g_2 = \frac{r_1 + l_1 c (T_1 - T_2)}{Ak} \\ + \varepsilon V \left( \frac{r_0 - c(T_2 - T_0)}{Aku_0} + p_2 - p_0 \right) + l_1 \sigma (p_1 - p_2) \quad 1). \end{cases}$$

La première de ces équations est précisément celle que donne la théorie de Pambour, si l'on fait dans (XII.)  $e = 1$ , et que l'on élimine la quantité  $B$  en introduisant le volume  $V$ . La différence git donc tout entière dans la seconde équation qui a remplacé la relation simple, adoptée par Pambour entre le volume et la pression.

51. Prenons 0,05 pour valeur de la quantité  $\varepsilon$  qui repré-

1) (Si l'on fait dans les deux premières des équations (XVII.)  $e = 1$  et  $T_3 = T_2$ , et que l'on y introduise la quantité  $k$ , la seconde devient immédiatement la dernière des équations (XVIII.). La première prend d'abord la forme :

$$\frac{W}{k} = \frac{r_1 + l_1 c (T_1 - T_2)}{Ak} - (V - l_1 \sigma) (T_2 g_2 - p_2 + p_0) + \varepsilon V \frac{r_0 - c(T_2 - T_0)}{Aku_0}.$$

Si l'on substitue à  $(V - l_1 \sigma) T_2 g_2$  la valeur donnée par la seconde équation, tous les termes qui renferment  $Ak$  comme diviseur disparaissent, et il suffit d'ordonner les autres par rapport à  $V$  et  $l_1 \sigma$  pour obtenir la première des équations (XVIII.). 1864.]

sente dans ces équations le rapport de l'espace nuisible à l'espace total que peut occuper la vapeur. La masse de liquide que la vapeur entraîne avec elle dans le cylindre est variable dans les différentes machines. Pambour dit que, dans les locomotives, elle comporte en moyenne les 0,25; dans les machines fixes, au contraire, beaucoup moins, peut-être les 0,05 de la masse totale. Nous adopterons ce dernier chiffre dans notre exemple, de sorte que le rapport de la masse totale qui entre dans le cylindre, à sa partie gazeuse, sera de 1 à 0,95.

Prenons la tension dans la chaudière égale à 5 atmosphères, la température correspondante étant 152°,22, et supposons que la machine n'ait pas de condenseur, ou, ce qui revient au même, que la pression dans le condenseur soit d'une atmosphère. La contre-pression moyenne, dans le cylindre, est alors supérieure à une atmosphère. Dans les locomotives, la différence peut être considérable à cause de circonstances particulières; dans les machines fixes, elle l'est beaucoup moins. Pambour l'a complètement négligée dans ses calculs numériques relatifs aux machines fixes sans condensation; et, comme il ne s'agit ici que de comparer les nouvelles formules avec celles de Pambour, nous suivrons son exemple et nous ferons  $p_0 =$  une atmosphère.

Nous aurons donc à substituer, dans les équations (XVIII.), les valeurs suivantes :

$$(53) \quad \begin{cases} \varepsilon = 0,05 \\ l_1 = \frac{1}{0,95} = 1,053 \\ p_1 = 3800 \\ p_0 = 760. \end{cases}$$

Si nous joignons à ces valeurs les deux suivantes, qui sont constantes dans tous les cas :

$$\begin{aligned} k &= 13,596 \\ \sigma &= 0,001, \end{aligned}$$

dans la première des équations (XVIII.), il n'y aura, outre la quantité cherchée  $W$ , d'inconnues que  $V$  et  $p_2$ .

52. Nous avons maintenant à rechercher tout d'abord quelle est la plus petite valeur possible de  $V$ .

Cette valeur répond au cas où la vapeur a la même tension dans le cylindre que dans la chaudière, et, par suite, il suffit, pour la trouver, de remplacer  $p_2$  par  $p_1$  dans la dernière des équations (XVIII.). Nous obtiendrons ainsi :

$$(54) \quad V = \frac{\frac{r_1}{Ak} + l_1 \sigma \cdot T_1 g_1}{T_1 g_1 - \varepsilon \left( \frac{r_0 - c(T_1 - T_0)}{Akv_0} + p_1 - p_0 \right)}$$

Pour donner un exemple de l'influence de l'espace nuisible, j'ai calculé deux valeurs de cette expression; la première pour le cas où il n'y aurait pas d'espace nuisible, et où, par suite,  $\varepsilon = 0$ ; la seconde pour l'hypothèse que nous avons faite que  $\varepsilon = 0,05$ . Ces deux valeurs, exprimées en fractions de mètre cube, sont, pour 1 kilogramme de vapeur sortant de la chaudière :

$$0,3637 \quad \text{et} \quad 0,3690.$$

Voici les raisons pour lesquelles la dernière valeur est plus grande que la première : d'abord la vapeur pénètre avec une grande vitesse dans l'espace nuisible, la force vive de ce mouvement se transforme en chaleur, qui vaporise une partie de l'eau entraînée; ensuite la vapeur qui se trouve déjà dans l'espace nuisible avant l'admission contribue à augmenter encore la quantité totale de vapeur.

Si l'on substitue les deux valeurs trouvées pour  $V$ , dans la première des équations (XVIII.), en y faisant encore  $\varepsilon = 0$  ou  $\varepsilon = 0,05$ , on obtiendra, pour les quantités de travail exprimées en kilogrammètres :

$$14990 \quad \text{et} \quad 14450.$$

D'après la théorie de Pambour, peu importe à la détermination du volume qu'une partie de celui-ci soit occupée ou non par l'espace nuisible; il se trouve dans les deux cas par la même équation (29<sub>b</sub>), si l'on y remplace  $p$  par la valeur particulière  $p_1$ . On a ainsi :

$$0,3883.$$

Cette valeur est plus grande que celle que nous avons trouvée précédemment (0,3637) pour la même quantité de vapeur, parce qu'en général on a adopté jusqu'aujourd'hui, pour le volume de la vapeur à son maximum de densité, une valeur plus grande que celle que donne la théorie mécanique de la chaleur; et l'équation (29<sub>b</sub>) exprime cette hypothèse.

Si l'on détermine, au moyen de ce volume, la quantité de travail dans les deux hypothèses que  $\varepsilon = 0$  ou  $\varepsilon = 0,05$ , on trouve :

$$16000 \text{ ou } 15200.$$

Ces quantités sont, comme la comparaison des volumes le faisait supposer, toutes deux plus grandes que celles que nous avons trouvées, mais non dans le même rapport; la perte de travail occasionnée par l'espace nuisible est moindre, d'après les équations que nous avons développées, que d'après la théorie de Pambour.

53. Comme résultat des expériences qu'il a faites sur une machine de cette espèce, Pambour a trouvé que le rapport de la vitesse réelle à la vitesse minimum calculée d'après sa théorie, pour la même puissance vaporisatrice et la même pression dans la chaudière, était, dans une première expérience, de 1,275 : 1; dans une seconde, avec une charge moindre, de 1,70 : 1.

A ces vitesses répondraient pour nous les volumes 0,495 et 0,660. Pour traiter un exemple de la détermination du travail, nous choisirons une vitesse intermédiaire, et nous ferons en chiffres ronds :

$$V = 0,6.$$

Il s'agit d'abord de déterminer la température  $t_2$  correspondante à cette valeur de  $V$ .

Nous nous servirons, dans ce but, de l'équation (47) qui prendra la forme particulière :

$$(53) \quad T_2 g_2 = 26577 + 56,42 \cdot (t_1 - t_2) - 0,0483 \cdot (p_1 - p_2).$$

Si l'on effectue, au moyen de cette équation, la détermination successive de  $t_2$  indiquée au § 47, on obtiendra les valeurs approchées :

$$t' = 133^{\circ},04$$

$$t'' = 134^{\circ},43$$

$$t''' = 134^{\circ},32$$

$$t'''' = 134^{\circ},33.$$

Les valeurs suivantes ne différeraient de la dernière que par des décimales d'ordre supérieur, et si nous nous contentons de deux décimales, nous pouvons regarder la dernière valeur comme exacte. La pression correspondante est :

$$p_2 = 2308,30.$$

Si l'on remplace ces valeurs de  $V$  et de  $p_2$ , ainsi que celles établies au § 51, dans la première des équations (XVIII.), on obtient :

$$W = 11960.$$

L'équation (XII.) de Pambour donne, pour le même volume 0,6, le travail

$$W = 12520.$$

54. Pour mieux faire voir la dépendance entre le volume et le travail, et en même temps la différence qui existe sous ce rapport entre la théorie de Pambour et la mienne, j'ai effectué le même calcul pour une série croissante de valeurs du volume. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant. La première ligne horizontale, séparée des autres par un trait, renferme les valeurs trouvées pour une machine sans espace nuisible. Le reste du tableau est facile à interpréter.

V	$t_2$	W	D'APRÈS PAMBOUR.	
			V	W
0,3637	152°,22	14990	0,3883	16000
0,3690	152°,22	14450	0,3883	15200
0,4	149,12	14100	0,4	15050
0,5	140,83	13020	0,5	13780
0,6	134,32	11960	0,6	12520
0,7	129,03	10910	0,7	11250
0,8	124,55	9880	0,8	9980
0,9	120,72	8860	0,9	8710
1,0	117,36	7840	1,0	7440

On voit que les quantités de travail calculées d'après la théorie de Pambour, décroissent plus vite, quand les volumes augmentent, que celles que donnent nos équations; tandis qu'au commencement elles sont sensiblement plus grandes, elles s'en rapprochent peu à peu, et finissent même par devenir plus petites. Ce fait s'explique par ce motif que, d'après la théorie de Pambour, c'est toujours la même masse qui reste gazeuse pendant la dilatation qui accompagne l'admission; d'après la nôtre, au contraire, une partie du liquide entraîné se convertit en vapeur, et cette partie est d'autant plus considérable que la dilatation est plus grande.

55. Traitons de la même manière le cas d'une machine à détente, et, de plus, à condensation.

Nous admettrons que la détente commence au moment où le piston a parcouru le tiers de sa course. Nous aurons pour déterminer  $e$  l'équation :

$$e - \varepsilon = \frac{\varepsilon}{3} (1 - e);$$

d'où résulte, en conservant pour  $\varepsilon$  la valeur 0,05 :

$$e = \frac{1,1}{3} = 0,3666\dots$$

Soit, comme précédemment, 5 atmosphères la pression dans la chaudière. Quant au condenseur, on pourrait, par une bonne disposition, maintenir sa tension à un dixième d'atmosphère. Mais, comme elle n'est pas toujours aussi faible, et qu'en outre la contre-pression dans le cylindre lui est un peu supérieure, nous prendrons, pour contre-pression moyenne  $p_0$ ,  $\frac{4}{5}$  d'atmosphère en nombre rond, ou 152 millimètres, tension à laquelle répond la température de 60°,46. Conservant enfin pour  $l_1$  la valeur précédente, nous aurons dans cet exemple à faire usage des quantités :

$$(56) \quad \begin{cases} e = 0,36667 \\ \varepsilon = 0,05 \\ l_1 = 1,053 \\ F_1 = 3800 \\ p_0 = 152. \end{cases}$$

Pour calculer le travail, il suffit de connaître la valeur de  $V$ . Afin de pouvoir nous guider dans le choix de cette valeur, nous en chercherons d'abord le minimum. On le trouve, comme pour les machines sans détente, en remplaçant  $p_2$  par  $p_1$  dans la seconde des équations (XVII.), et transformant de même les autres quantités dépendantes de  $p$ . De cette manière on obtient, pour le cas qui nous occupe, la valeur :

$$1,010.$$

Partant de là, nous supposerons en premier lieu que la vitesse réelle de la machine surpasse la plus petite vitesse possible, dans le rapport de 3 à 2, et nous poserons en nombre rond :

$$V = 1,5;$$

C'est pour cette vitesse que nous allons déterminer le travail.

56. Avant tout il faudra, par la substitution de cette valeur de  $V$  dans les deux dernières des équations (XVII.), déterminer



les températures  $t_2$  et  $t_3$ . La détermination de  $t_2$  a déjà été exposée en détail pour le cas d'une machine sans condensation; et, comme le cas actuel ne diffère de celui-là qu'en ce que la quantité  $e$ , qui était égale à 1, a ici une autre valeur, je ne reviendrai plus sur ce calcul, et j'en donnerai immédiatement le résultat :

$$t_2 = 137^{\circ},43.$$

L'équation (49) qui sert à déterminer  $t_3$  prendra la forme :

$$(57) \quad g_3 = 26,604 + 51,515 \text{ Log } \frac{T_2}{T_3}.$$

D'où l'on déduit par approximations successives :

$$t' = 99^{\circ},24$$

$$t'' = 101,93$$

$$t''' = 101,74$$

$$t'''' = 101,76$$

Comme les valeurs suivantes ne différeront de cette dernière que par les décimales d'ordre supérieur, nous la regarderons comme la véritable valeur de  $t_3$ , et nous la remplacerons, ainsi que les valeurs connues de  $t_1$  et  $t_0$ , dans la première des équations (XVII.). Nous aurons ainsi :

$$W = 31080.$$

Si l'on calcule le travail, pour la même valeur de  $V$ , d'après l'équation (XII.) de Pambour, en ayant soin de tirer les valeurs de  $B$  et  $b$ , non de l'équation (29<sub>b</sub>) relative aux machines sans condensation, mais de (29<sub>a</sub>) qui s'applique aux machines à condensation, on trouvera :

$$W = 32640.$$

57. J'ai calculé le travail pour les volumes 1,2; 1,8 et 2,1 de la même manière que pour 1,5. En outre, pour montrer par un exemple l'influence que les diverses imperfections de

la machine exercent sur la grandeur du travail, j'ai encore considéré les cas suivants.

1) Le cas d'une machine sans espace nuisible, où la pression dans le cylindre pendant l'admission est la même que dans la chaudière, et où la détente est en outre poussée à un point tel que la pression descende de  $p_1$  jusqu'à  $p_0$ . En admettant que  $p_0$  est exactement la tension du condenseur, nous aurons ainsi le cas auquel se rapporte l'équation (XI.), et qui fournit le plus grand travail possible, pour une quantité de chaleur donnée, les températures auxquelles la machine reçoit ou restitue de la chaleur étant supposées fixées d'avance.

2) Le cas d'une machine sans espace nuisible, où la pression dans le cylindre est encore la même que dans la chaudière, mais où la détente est seulement telle que le volume croît dans le rapport de  $e$  à 1. Tel est le cas de l'équation (X.), à cette différence près que dans celle-ci on a supposé connue la variation de température due à l'expansion, tandis que, dans le cas qui nous occupe, l'expansion est donnée en volume, et doit servir à déterminer la variation de température.

3) Le cas d'une machine avec un espace nuisible, et une détente incomplète, où la seule des circonstances favorables précédentes, qui subsiste encore, est que la pression de la vapeur dans le cylindre pendant l'admission est la même que dans la chaudière, de sorte que son volume est le plus petit possible.

A ce cas se lient ceux que nous avons déjà mentionnés, et dans lesquels cette dernière circonstance disparaît aussi, puisque le volume, au lieu d'avoir la plus petite valeur possible, aura d'autres valeurs données.

J'ai également effectué les calculs d'après la théorie de Pambour pour tous ces cas, à l'exception du premier pour lequel les équations (29<sub>a</sub>) et (29<sub>b</sub>) sont insuffisantes; car celle des deux, qui s'applique à la pression la plus faible, ne convient que quand celle-ci descend jusqu'à une demie ou un tiers d'atmosphère tout au plus, tandis que dans notre cas la pression doit s'abaisser à un cinquième d'atmosphère.

Les valeurs déduites de nos équations pour ce premier cas sont :

VOLUME AVANT LA DÉTENTE.	VOLUME APRÈS LA DÉTENTE.	W
0,3637	6,345	50460

Pour tous les autres cas, les résultats sont consignés dans le tableau suivant ; ceux qui se rapportent à une machine sans espace nuisible sont séparés des autres par un trait. Je n'ai donné les valeurs du volume qu'après la détente, celles avant la détente étant toutes plus faibles dans le rapport de  $e$  à 1.

V	$t_2$	$t_3$	W	D'APRÈS PAMBOUR.	
				V	W
0,992	152°,22	113°,71	34300	1,032	36650
1,010	152°,22	113°,68	32430	1,032	34090
1,2	145°,63	108°,35	31870	1,2	33570
1,5	137°,43	101°,76	31080	1,5	32640
1,8	131°,02	96°,55	30280	1,8	31710
2,1	125°,70	92°,80	29490	2,1	30780

58. Les quantités de travail consignées dans ce tableau, ainsi que celles du tableau précédent relatif aux machines sans condensation, se rapportent à un kilog. de vapeur fournie par la chaudière. Il est aisé d'en déduire le travail produit par une calorie fournie par la source de chaleur ; en effet, on peut calculer au moyen des données précédentes la quantité de chaleur nécessaire pour élever la masse  $L_1$

(un peu supérieure à 1 kilog.), de la température à laquelle elle entre dans la chaudière à la température de celle-ci, et pour convertir un kilog. d'eau en vapeur à cette dernière température.

59. Pour terminer, j'ajouterai quelques mots sur le frottement ; je me bornerai à me justifier de n'y avoir pas eu égard dans les équations qui précèdent, et je ferai voir qu'au lieu de faire entrer le frottement, comme Pambour, dans les premières expressions générales du travail, on peut l'introduire par la suite d'après les mêmes principes ; ce procédé a déjà du reste été employé par d'autres auteurs.

On peut classer de la manière suivante les résistances que la machine a à vaincre pendant la marche : 1) La résistance extérieure, qui constitue le travail utile, et que Pambour appelle la charge de la machine. 2) Les résistances qui proviennent de la machine même, de sorte que le travail employé à les vaincre n'est pas extérieurement utile. Ce sont toutes ces résistances que nous comprenons sous le nom de frottement, quoiqu'elles en renferment d'autres que des frottements proprement dits, surtout les résistances des pompes, à l'exception de celle qui alimente la chaudière et dont nous avons déjà tenu compte précédemment.

Pambour introduit ces deux espèces de résistances comme des forces qui s'opposent au mouvement du piston ; pour pouvoir les ajouter à la pression de la vapeur qui agit sur les deux faces, il les rapporte, comme la pression elle-même, à l'unité de surface du piston. C'est dans ce sens que la lettre R représente la charge.

Quant au frottement, il y a encore une différence dont il faut tenir compte. Le frottement en effet n'a pas une valeur constante pour la même machine, mais il croît avec la charge. Pambour le décompose donc en deux parties, celle qui est relative à la marche de la machine à vide, et celle qui provient de la charge. Il admet que cette dernière partie est proportionnelle à la charge. Il représente par suite le frottement, rapporté à l'unité de surface du piston, par

$$f + \delta . R,$$

où  $f$  et  $\delta$  sont des quantités qui dépendent de la disposition et des dimensions de la machine, mais qui sont constantes d'après Pambour pour une même machine.

Nous pouvons actuellement considérer le travail de ces forces résistantes au lieu du travail de la force motrice de la vapeur; car le travail positif de celle-ci doit être égal au travail négatif des autres, sans quoi, il y aurait accélération ou retard dans la marche de la machine, ce qui est contraire à l'hypothèse que nous avons établie d'une marche uniforme. La surface du piston décrit, pendant qu'une unité de poids de vapeur entre dans le cylindre, l'espace  $(1 - \epsilon) V$ , et l'on obtient par suite pour le travail  $W$  l'expression :

$$W = (1 - \epsilon) V [(1 + \delta)R + f].$$

La partie utile de ce travail, que nous représenterons par  $(W)$ , sera représentée par

$$(W) = (1 - \epsilon) V . R.$$

Eliminant  $R$  au moyen de l'équation précédente, on obtient :

$$(88) \quad (W) = \frac{W - (1 - \epsilon) V . f}{1 + \delta}.$$

Au moyen de cette équation on pourra, puisque la quantité  $V$  est censée connue, déduire du travail total  $W$  le travail utile  $(W)$ , si  $f$  et  $\delta$  sont donnés.

Je n'indiquerai pas la manière dont Pambour détermine ces quantités, parce qu'elle repose sur des bases trop peu sûres, et que le frottement du reste est étranger à l'objet propre de ce Mémoire.

Table renfermant, pour la vapeur d'eau, les valeurs de la pression  $p$ , de son coefficient différentiel  $\frac{dp}{dt} = g$ , et du produit  $Tg$ , exprimées en millimètres de mercure.

$t$ EN DEGRÉS centigr.	$p$	$\Delta$	$g$	$\Delta$	$T . g$	$\Delta$
40°	54,906		2,935		919	
41	57,909	3,003	3,074	0,139	965	46
42	61,054	3,145	3,218	0,144	1014	49
43	64,345	3,291	3,367	0,149	1064	50
44	67,789	3,444	3,522	0,155	1116	52
45	71,390	3,601	3,683	0,161	1171	55
46	75,156	3,766	3,850	0,167	1228	57
47	79,091	3,935	4,023	0,173	1287	59
48	83,203	4,112	4,203	0,180	1349	62
49	87,497	4,294	4,388	0,185	1413	64
50	91,980	4,483	4,581	0,193	1480	67
51	96,659	4,679	4,780	0,199	1549	69
52	101,541	4,882	4,987	0,207	1621	72
53	106,633	5,092	5,200	0,213	1695	74
54	111,942	5,309	5,421	0,221	1773	78
55	117,475	5,533	5,649	0,228	1853	80
56	123,241	5,766	5,886	0,237	1936	83
57	129,247	6,003	6,130	0,244	2023	87
58	135,501	6,254	6,382	0,252	2112	89
59	142,011	6,510	6,642	0,260	2205	93
60	148,786	6,775	6,911	0,269	2301	96
61	155,834	7,048	7,189	0,278	2401	100
62	163,164	7,321	7,475	0,286	2504	103
63	170,785	7,622	7,771	0,296	2611	107
64	178,707	7,922	8,076	0,305	2722	111
65	186,938	8,231	8,390	0,314	2836	114
66	195,488	8,550	8,715	0,325	2954	118
67	204,368	8,880	9,049	0,334	3077	123
68	213,586	9,218	9,393	0,344	3203	126
69	223,154	9,568	9,748	0,355	3334	131
70	233,082	9,928	10,113	0,365	3469	135
71	243,380	10,298	10,489	0,376	3608	139
72	254,060	10,680	10,876	0,387	3752	144

$t$ EN DEGRÉS centigr.	$p$	$\Delta$	$g$	$\Delta$	$T.g$	$\Delta$
72°	254,060	11,072	10,876	0,398	3752	149
73	265,182	11,476	11,274	0,410	3901	153
74	276,608	11,892	11,684	0,422	4054	159
75	288,500	12,320	12,109	0,433	4213	163
76	300,820	12,759	12,539	0,445	4376	168
77	313,579	13,210	12,984	0,458	4544	174
78	326,789	13,675	13,442	0,471	4718	179
79	340,464	14,152	13,913	0,484	4897	185
80	354,616	14,642	14,397	0,497	5082	190
81	369,258	15,146	14,894	0,511	5272	197
82	384,404	15,664	15,405	0,524	5469	202
83	400,068	16,194	15,929	0,538	5671	208
84	416,262	16,740	16,467	0,552	5879	214
85	433,002	17,299	17,019	0,577	6093	220
86	450,301	17,874	17,586	0,582	6313	227
87	468,175	18,463	18,168	0,597	6540	234
88	486,638	19,067	18,765	0,612	6774	240
89	505,705	19,687	19,377	0,628	7014	248
90	525,392	20,323	20,005	0,644	7262	254
91	545,715	20,975	20,649	0,660	7516	262
92	566,690	21,643	21,309	0,676	7778	269
93	588,333	22,328	21,985	0,694	8047	276
94	610,661	23,031	22,679	0,712	8323	285
95	633,692	23,751	23,391	0,728	8608	292
96	657,443	24,488	24,119	0,747	8900	300
97	681,931	25,243	24,865	0,765	9200	309
98	707,174	26,017	25,630	0,783	9509	317
99	733,191	26,809	26,413	0,787	9826	320
100	760,00	27,59	27,200	0,805	10146	328
101	787,59	28,42	28,005	0,840	10474	343
102	816,01	29,27	28,845	0,855	10817	350
103	845,28	30,13	29,700	0,865	11167	356
104	875,41	31,00	30,565	0,885	11523	367
105	906,41	31,90	31,450	0,915	11888	378
106	938,31	32,83	32,365	0,935	12266	388
107	971,14	33,77	33,300	0,955	12654	397
108	1004,91	34,74	34,255	0,975	13051	407
109	1039,65	35,72	35,230	0,990	13458	414
110	1075,37	36,72	36,220	1,010	13872	424
111	1112,09	37,74	37,230	1,030	14296	434
112	1149,83	38,78	38,260	1,060	14730	444
113	1188,61		39,320		15178	

$t$ EN DEGRÉS centigr.	$p$	$\Delta$	$g$	$\Delta$	$T.g$	$\Delta$
113°	1188,61					
114	1228,47	39,86	39,320	1,080	15178	
115	1269,41	40,94	40,400	1,100	15635	457
116	1311,47	42,06	41,500	1,125	16102	467
117	1354,66	43,19	42,625	1,150	16581	479
118	1399,02	44,36	43,775	1,170	17072	491
119	1444,55	45,53	44,945	1,185	17574	509
120	1491,28	46,73	46,130	1,220	18083	526
121	1539,25	47,97	47,350	1,245	18609	537
122	1588,47	49,22	48,595	1,260	19146	547
123	1638,96	50,49	49,855	1,290	19693	560
124	1690,76	51,80	51,145	1,315	20253	574
125	1743,88	53,12	52,460	1,335	20827	583
126	1798,35	54,47	53,795	1,365	21410	599
127	1854,20	55,85	55,160	1,400	22009	615
128	1911,47	57,27	56,560	1,415	22624	624
129	1970,15	58,68	57,975	1,430	23248	633
130	2030,28	60,13	59,405	1,470	23881	652
131	2091,90	61,62	60,875	1,500	24533	666
132	2155,03	63,13	62,375	1,520	25199	678
133	2219,69	64,66	63,895	1,550	25877	694
134	2285,92	66,23	65,445	1,575	26571	706
135	2353,73	67,81	67,020	1,600	27277	720
136	2423,16	69,43	68,620	1,630	27997	735
137	2494,23	71,07	70,250	1,670	28732	755
138	2567,00	72,77	71,920	1,685	29487	765
139	2641,44	74,44	73,605	1,710	30252	778
140	2717,63	76,19	75,315	1,750	31030	798
141	2795,57	77,94	77,065	1,770	31828	810
142	2875,30	79,73	78,835	1,810	32638	830
143	2956,86	81,56	80,645	1,835	33468	844
144	3040,26	83,40	82,480	1,865	34312	860
145	3125,55	85,29	84,345	1,895	35172	876
146	3212,74	87,19	86,240	1,920	36048	891
147	3301,87	89,13	88,160	1,960	36939	911
148	3392,98	91,11	90,120	1,990	37850	928
149	3486,09	93,11	92,110	2,015	38778	943
150	3581,23	95,14	94,125	2,045	39721	959
151	3678,43	97,20	96,170	2,085	40680	980
152	3777,74	99,31	98,255	2,120	41660	999
153	3879,18	101,44	100,375	2,140	42659	
154	3983,77	103,59	102,515	2,175	43671	1012
			101,690		44703	1032

$t$ EN DEGRÉS centigr.	$p$	$\Delta$	$g$	$\Delta$	T. $g$	$\Delta$
154°	3982,77		104,690		44703	
155	4088,56	105,79	104,690	2,220	45757	1054
156	4196,59	108,03	104,910	2,250	46830	1073
157	4306,88	110,39	109,160	2,270	47915	1085
158	4419,45	112,57	111,430	2,310	49022	1107
159	4534,36	114,91	113,740	2,345	50149	1127
160	4651,62	117,26	116,085	2,375	51293	1144
161	4771,28	119,66	118,460	2,410	52458	1165
162	4893,36	122,08	120,870	2,445	53642	1181
163	5017,91	124,55	123,315	2,490	54851	1209
164	5144,97	127,06	125,805	2,510	56073	1222
165	5274,54	129,57	128,315	2,545	57317	1241
166	5406,69	132,15	130,860	2,585	58582	1265
167	5541,43	134,74	133,445	2,620	59868	1286
168	5678,82	137,39	136,065	2,670	61182	1314
169	5818,90	140,08	138,735	2,685	62508	1326
170	5961,66	142,76	141,420	2,725	63856	1348
171	6107,19	145,53	144,145	2,765	65228	1372
172	6255,48	148,29	146,910	2,795	66618	1390
173	6406,60	151,12	149,705	2,830	68030	1412
174	6560,55	153,95	152,535	2,880	69470	1440
175	6717,43	156,88	155,415	2,920	70934	1464
176	6877,22	159,79	158,335	2,935	72410	1476
177	7039,97	162,75	161,270	2,980	73912	1502
178	7205,72	165,75	164,250	3,025	75441	1529
179	7374,52	168,80	167,275	3,060	76991	1550
180	7546,39	171,87	170,335	3,090	78561	1570
181	7721,37	174,98	173,425	3,140	80160	1599
182	7899,52	178,15	176,565	3,170	81779	1619
183	8080,84	181,32	179,735	3,205	83421	1642
184	8265,40	184,56	182,940	3,255	85091	1670
185	8453,28	187,83	186,195	3,280	86779	1688
186	8644,35	191,12	189,425	3,320	88493	1714
187	8838,82	194,47	192,795	3,370	90236	1743
188	9036,68	197,86	196,165	3,400	91999	1763
189	9237,95	201,27	199,565	3,445	93791	1792
190	9442,70	204,75	203,010	3,480	95605	1814
191	9650,93	208,23	206,490	3,515	97442	1837
192	9862,71	211,78	210,005	3,550	99303	1861
193	10078,04	215,33	213,555	3,595	101192	1889
194	10297,01	218,97	217,150	3,645	103111	1919
195	10519,63	222,62	220,795	3,675	105052	1941

$t$ EN DEGRÉS centigr.	$p$	$g$	$\Delta$	T. $g$	$\Delta$
195	10519,63				
196	10745,95	226,32	224,470	3,715	105052
197	10978,00	230,05	228,185	3,750	107018
198	11209,82	233,82	231,935	3,795	109009
199	11447,46	237,64	235,730	3,840	111029
200	11688,96	241,50	239,570	3,885	113077
			243,455		115154

## ADDITION AU MÉMOIRE V (1864).

SUR QUELQUES FORMULES D'APPROXIMATION DESTINÉES A FACILITER  
LES CALCULS.

Dans un ouvrage qu'il a publié sur la théorie mécanique de la chaleur <sup>1)</sup>, Zeuner a traité une série de problèmes destinés à éclaircir la théorie, ainsi que les applications qu'on peut en faire aux phénomènes qui se passent dans une machine à vapeur. Ces problèmes se rapportent en grande partie aux cas que j'ai traités dans le mémoire précédent (p. 180-186), et dans le Mémoire II. Zeuner les traite un peu plus en détail, et cherche à faciliter les calculs au moyen de formules d'approximation; mais je ne suis pas d'accord avec lui sur quelques-unes des formules qu'il emploie.

Zeuner énonce le *Problème I* de la manière suivante :

« Dans un cylindre à vapeur se trouvent  $m_1$  kilogrammes de vapeur, et  $(M - m_1)$  kilogrammes d'eau, tous deux à la température  $t_1$ . La masse se dilate lentement, et la pression que la vapeur a à vaincre est à chaque instant égale à sa tension; la température de la masse s'abaisse ainsi de  $t_1$  à  $t_2$ , et la tension de  $p_1$  à  $p_2$ . Quel est le travail effectué par la vapeur, et quelle quantité de chaleur doit-elle absorber ou émettre pour que la masse de vapeur  $m_1$  reste constante, et que, par suite, il n'y ait pendant la dilatation ni condensation ni production de vapeur? »

La quantité de chaleur que l'on doit communiquer à la masse pendant la dilatation, et pour la variation de température correspondante, afin qu'il n'y ait ni condensation ni production de vapeur, se trouve immédiatement au moyen de la chaleur spécifique  $c$  de l'eau et de celle  $h$  de la vapeur saturée. Pour une variation de température  $dt$ , on a :

$$(a) \quad dQ = (M - m_1) c dt + m_1 h dt,$$

1) *Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie* von G. Zeuner. Freiberg, 1860.

et pour une variation finie de température de  $t_1$  à  $t_2$  :

$$(b) \quad Q = (M - m_1) \int_{t_1}^{t_2} c dt + m_1 \int_{t_1}^{t_2} h dt.$$

Le premier terme du second membre, qui est relatif à l'eau, ne présente aucune difficulté, puisque la chaleur spécifique de l'eau est donnée immédiatement par l'expérience; nous ne nous y arrêtons donc pas. Quant au second terme, j'ai déterminé  $h$  par l'équation (32) du Mémoire I (p. 79) :

$$(c) \quad h = \frac{dr}{dt} + c - \frac{r}{a + t},$$

où l'on n'a qu'à remplacer, comme à la même page,  $c$  et  $r$  par les valeurs qui résultent des expériences de Regnault, pour exprimer  $h$  en fonction de la température. Au moyen de la formule que l'on obtiendra ainsi, l'intégration indiquée dans (b) pourra s'effectuer. On voit que l'on a affaire ici au cas que j'ai traité en premier lieu dans le Mémoire II (p. 108 et suiv.); j'y ai calculé l'intégrale pour deux exemples dans lesquels la pression s'abaissait de 5 ou de 10 atmosphères jusqu'à 1 atmosphère, et la température de 152°,2 ou 180°,3 à 100°.

Zeuner, au contraire, arrive par quelques simplifications qu'il introduit pour faciliter le calcul, à l'équation suivante qu'il donne sous le numéro (122) :

$$(d) \quad Q = (2,0433 m_1 - 1,0224 M) (t_1 - t_2).$$

Il déclare que cette équation ne convient, en premier lieu, qu'entre les limites de températures indiquées dans le § 30 de son livre, paragraphe dans lequel il a dit, en parlant d'une formule d'approximation, qu'elle est complètement satisfaisante entre 100° et 150°, et que les écarts seront peu sensibles même entre 60° et 180°. Après avoir rappelé ce paragraphe, Zeuner ajoute : « Je pense que les données que l'expérience a fournies sur l'état de la vapeur sont encore si incertaines et si chancelantes, surtout en dehors des limites de températures indiquées au § 30, qu'on peut sans crainte employer jusqu'aujourd'hui, dans tous les cas, les formules d'approximation qui précèdent. »

Je me permettrai de comparer numériquement la formule d'approximation de Zeuner avec l'expression que j'ai donnée. Considérons le cas où toute la masse renfermée dans le cylindre est gazeuse. Dans ce cas,  $m_1 = M$ , et l'équation (d) de Zeuner devient :

$$Q = 1,0209 M (t_1 - t_2)$$

tandis que l'équation (b) se changera dans ce cas en :

$$(f) \quad Q = M \int_{t_1}^{t_2} h dt.$$

Admettons maintenant que la température initiale soit de 180°, et que la vapeur se dilate jusqu'à ce que sa température s'abaisse successivement à 170°, 160°, 150°, etc., 60°. Pendant cette dilatation, on doit communiquer de la chaleur à la vapeur pour l'empêcher de se condenser en partie, et ce sont ces quantités de chaleur, qu'elle doit recevoir de 10° en 10°, que nous allons calculer, en supposant  $M = 1$ .

L'équation de Zeuner donne pour chacun de ces intervalles la valeur :

$$10,209;$$

tandis que la mienne donne les valeurs successives :

$$7,73; 8,14; 8,57; 9,01; 9,49; 9,98; \\ 10,50; 11,04; 11,62; 12,22; 12,87; 13,55.$$

On voit par là que dans l'intervalle de 180° à 60°, pour lequel les écarts doivent être faibles d'après Zeuner, les vraies valeurs, au lieu d'être égales à 10,209, varient entre 7,73 et 13,55. Même dans l'intervalle plus restreint de 150° à 100°, pour lequel Zeuner regarde ses formules comme complètement satisfaisantes, les vraies valeurs varient entre 9,01 et 11,04.

Quoique je reconnaisse que, pour rendre la théorie mécanique de la chaleur utile aux praticiens, il est nécessaire de leur en faciliter l'usage par des tables et des formules d'approximation très-simples, et que ceux-ci doivent savoir gré à Zeuner des travaux qu'il a faits dans ce but, je crois cependant que des formules, qui répondent si peu à la réalité ne peuvent pas les satisfaire.

Le *Problème II* de Zeuner est relatif aux questions résolues par les équations (VII.) et (IX.) du mémoire précédent. On suppose la même dilatation que dans le premier problème, avec cette différence que la masse, qui se trouve dans le cylindre, n'absorbe ni n'émet de chaleur; et l'on demande de quelle manière la quantité de vapeur se modifie par la dilatation, et quel travail elle effectue.

Zeuner commence par établir mes formules (VII.) et (IX.), cette dernière sous une forme un peu différente; il cherche à les simplifier, et arrive à deux formules d'approximation pour la masse de vapeur  $\mu$  qui se développe pendant la dilatation, ou se condense si elle est négative,

et pour la quantité de chaleur  $L$  consommée par le travail extérieur.

Si dans la première de ces formules nous substituons pour  $\rho$  l'expression donnée par Zeuner, comme il l'a fait lui-même dans la seconde, ces formules deviendront :

$$(g) \quad \mu = (M - 2m_1) \beta \frac{t_1 - t_2}{\alpha - \beta t_2}.$$

$$(h) \quad L = [Mc - (M - m_1) \beta] (t_1 - t_2),$$

où  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $c$  sont les trois constantes suivantes :

$$(i) \quad \begin{cases} \alpha = 575,03 \\ \beta = 0,7882 \\ c = 1,0224. \end{cases}$$

Comparons les résultats de ces formules avec ceux de mes équations. Admettons qu'au moment où la dilatation commence, toute la masse qui se trouve dans le cylindre soit à l'état gazeux, d'où  $m_1 = M$ ; et introduisons dans l'équation (h), au lieu de la chaleur  $L$  consommée par le travail, ce travail  $W$  lui-même, en posant  $W = \frac{L}{A}$ . Les deux équations deviendront :

$$(k) \quad \mu = - M \beta \frac{t_1 - t_2}{\alpha - \beta t_2}.$$

$$(l) \quad W = \frac{Mc}{A} (t_1 - t_2).$$

Prenons pour température initiale 150°, et pour températures finales successivement 125°, 100° et 75°; nous pourrions nous servir des valeurs déduites de mes équations, et exposées dans les tableaux des pages 183 et 186. En effet, en désignant par  $m$  la quantité de vapeur existante après la dilatation, il faudra faire  $\mu = m - M$ , d'où  $\frac{\mu}{M} = \frac{m}{M} - 1$ , et le premier tableau donnera les valeurs de  $\frac{m}{M}$ . De

même, le second donne immédiatement celles de  $\frac{W}{M}$ . Ces tableaux s'étendent jusqu'à 25°; mais je m'arrêterai dans cette comparaison à 75° pour rester entre les limites pour lesquelles Zeuner a déterminé ses formules. Nous obtenons ainsi les deux séries suivantes de nombres correspondants.

TEMPÉRATURE FINALE.	125°	100°	75°
$\frac{\mu}{M}$ { d'après l'équation (VII.)	— 0,044	— 0,089	— 0,134
$\frac{\mu}{M}$ { — — (k)	— 0,041	— 0,079	— 0,115
$\frac{W}{M}$ { d'après l'équation (IX.)	11300	23200	35900
$\frac{W}{M}$ { — — (l)	10800	21700	32500

Il se montre déjà des écarts assez considérables dans cet intervalle restreint de 150° à 75°. Zeuner dit que ce sont les équations par lesquelles il exprime le travail, qui peuvent servir de base, d'après lui, à une nouvelle théorie des machines à vapeur, et que leur forme simple et commode, ainsi que la coïncidence de leurs résultats avec ceux de mes équations, les rendent propres à ce but. Mais je dois avouer que je ne trouve pas une concordance assez satisfaisante, dans les valeurs numériques précédentes, pour regarder ces équations comme pouvant servir à fonder la nouvelle théorie des machines à vapeur.

Dans le *Problème III*, Zeuner considère le cas où une certaine quantité d'eau et de vapeur, renfermée dans un vase, est soumise tout à coup à une autre pression que celle qui règne dans le vase. Ce cas serait, par exemple, celui d'un vase dans lequel règne une pression supérieure à une atmosphère, et qui serait mis tout à coup en communication avec l'air, de sorte que la vapeur peut s'en échapper. Il s'agit de savoir quelle quantité de chaleur il faut communiquer à la masse, pendant le changement de volume et de température, pour qu'il n'y ait ni condensation, ni production nouvelle de vapeur, mais que la quantité primitive de vapeur elle-même reste à son maximum de densité.

Ce cas se ramène à ceux que j'ai traités en *second* et en *troisième* feu dans le *Mémoire II*. J'ai distingué les deux cas suivants : celui où le vase ne renferme que de la vapeur, et celui où, comme dans une chaudière, il renferme en outre de l'eau qui se vaporise pendant l'écoulement, et remplace la vapeur qui sort du vase. Zeuner croit pouvoir résoudre ces deux problèmes, d'une manière très-simple, au moyen d'une seule équation.

L'équation (144) de son travail donne, pour la quantité de chaleur qu'on doit communiquer à la vapeur, une expression qui coïncide, à part une légère différence de forme, avec celle que j'ai donnée pour le

second cas sous le numéro (3) (p. 114). A cette quantité de chaleur, il ajoute celle qu'il faut communiquer à l'eau pour faire passer sa température de  $t_1$  à  $t_2$ , et il forme de cette manière l'expression de la quantité de chaleur totale qu'il faut communiquer à la masse d'eau et de vapeur. Par l'addition du terme relatif à l'eau, Zeuner pense avoir rendu également applicable au troisième cas, l'équation que j'ai donnée pour le second. Je ne crois pas que ce soit exact.

L'équation de Zeuner suppose que la température de l'eau qui est renfermée dans le vase se modifie de la même manière que celle de la vapeur. Or, si l'on imagine une chaudière d'où la vapeur sort par un orifice, la soupape de sûreté, par exemple, la vapeur qui s'échappe subit très-rapidement, en se dilatant, un abaissement notable de température auquel la masse renfermée dans la chaudière ne prend point part. On doit donc, pour décider si la vapeur qui s'échappe est surchauffée ou si elle se condense en partie, lorsqu'on ne lui communique ni ne lui enlève aucune quantité de chaleur, et pour trouver combien de chaleur on doit lui communiquer ou lui enlever pour la maintenir à son maximum de densité, on doit, dis-je, considérer à part la vapeur qui s'échappe. Je regarde le procédé que j'ai employé comme remplissant ce but. J'ai commencé par imaginer dans la vapeur qui s'écoule deux surfaces, dans la première desquelles la pression est égale à celle du vase, tandis qu'elle est égale à celle de l'atmosphère dans la seconde, et que la vitesse d'écoulement y a déjà diminué assez sensiblement pour qu'on puisse négliger sa force vive, et alors j'ai considéré la vapeur entre ces surfaces.



## MÉMOIRE VI.

### SUR L'APPLICATION DU PRINCIPE DE L'ÉQUIVALENCE DES TRANSFORMATIONS AU TRAVAIL INTÉRIEUR.

Lu à la Société des Sciences naturelles de Zurich le 27 janvier 1862; publié dans le *Recueil trimestriel de la Société* (Vierteljahrsschrift), t. VII, p. 48; *Ann. de Pogg.*, mai 1862, t. CXVI, p. 73; *Phil. Mag.*, 4<sup>e</sup> sér., vol. XXIV, p. 81 et 201; *Journ. de Liouville*, 2<sup>e</sup> sér., t. VII, p. 209.

Dans un Mémoire publié en 1854 <sup>1)</sup>, et destiné à mettre sous une forme un peu plus simple les théorèmes que j'avais développés antérieurement, j'ai posé en axiome que la chaleur ne peut pas passer d'elle-même d'un corps froid à un corps plus chaud, et j'en ai déduit un principe qui est étroitement lié avec celui que Carnot a tiré d'autres considérations basées sur l'idée que l'on se faisait antérieurement de la chaleur, mais qui néanmoins ne lui est pas identique. Il se rapporte aux circonstances dans lesquelles le travail peut se transformer en chaleur et réciproquement, et je l'ai nommé le principe de l'équivalence des transformations. Toutefois je ne l'ai pas publié alors sous la forme générale que je lui avais donnée dans mes recherches, mais je me suis borné à une partie du principe qui peut s'exposer isolément, et se démontrer avec plus de certitude que l'autre partie.

Dans tout changement d'état d'un corps, il s'effectue en général simultanément un travail extérieur et un travail intérieur; le premier se rapporte aux forces que des corps étran-

1) Sur une nouvelle forme du second principe de la théorie mécanique de la chaleur. [Mémoire IV de cette collection.]

gers exercent sur le corps considéré; le second, aux forces que les molécules du corps considéré exercent les unes sur les autres. Le travail intérieur est généralement si peu connu, et lié de telle manière à une autre quantité également inconnue <sup>1)</sup>, que, pour le déterminer, on doit se laisser guider en quelque sorte par des conjectures; le travail extérieur au contraire peut être soumis à l'observation immédiate et à la mesure, et peut se déterminer plus rigoureusement. Comme je désirais éviter toute hypothèse dans la publication précédente, j'en ai exclu le travail intérieur, en me bornant à la considération des cycles fermés, c'est-à-dire de phénomènes dans lesquels les modifications que le corps subit sont de telle nature qu'il revient finalement à son état initial. Dans un tel phénomène en effet les quantités du travail intérieur qui sont effectuées pendant les diverses modifications, et qui sont en partie positives, en partie négatives, se compensent mutuellement, de sorte qu'il ne reste que le travail extérieur; et pour celui-ci le principe dont il s'agit peut se déduire avec une rigueur toute mathématique de l'axiome énoncé plus haut.

J'ai retardé jusqu'aujourd'hui la publication de l'autre partie de mon principe, parce qu'elle conduit à une conséquence, qui s'écarte notablement des idées reçues, sur la quantité de chaleur contenue dans les corps; et j'ai cru bon de la soumettre à un examen plus approfondi. Toutefois, comme je me suis convaincu de plus en plus, dans le cours des années, que l'on ne doit pas attribuer trop d'importance à ces idées qui reposent en partie plutôt sur l'habitude que sur une base scientifique, je crois pouvoir ne plus hésiter, et je sou mets aux savants le principe complet de l'équivalence des transformations et les théorèmes qui s'y rattachent. J'espère que l'importance qu'auront ces théorèmes, s'ils sont exacts, pour la théorie de la chaleur, en justifiera la publication sous la forme hypothétique actuelle.

1) [L'accroissement de la quantité de chaleur qui existe réellement dans le corps, 1864.]

Je ferai toutefois remarquer que, si l'on faisait difficulté de reconnaître l'exactitude des théorèmes suivants, les conséquences que j'ai développées, dans mon précédent Mémoire, relativement aux cycles fermés, n'en seraient pas moins valables.

## § 1.

Je commencerai par rappeler brièvement le principe de l'équivalence des transformations, tel que je l'ai établi précédemment, afin de pouvoir y rattacher ce qui suit.

Lorsqu'un corps effectue un cycle fermé, il peut se gagner une certaine quantité de travail extérieur, mais il se perd en même temps une certaine quantité de chaleur; ou réciproquement, du travail peut être consommé, et alors il y a de la chaleur gagnée; ce que l'on peut exprimer comme suit: *Au moyen d'un cycle fermé on peut transformer de la chaleur en travail, ou du travail en chaleur.*

Le cycle fermé peut encore avoir pour effet de transporter de la chaleur d'un corps dans un autre, en ce que le corps variable reçoit de la chaleur d'un autre, pour la transmettre à un troisième. Les corps entre lesquels s'effectue la transmission de chaleur ne doivent être regardés que comme des réservoirs de chaleur, dont on n'a besoin que de connaître la température. Si celles de ces deux corps sont différentes, il y aura, suivant le sens de la transmission, de la chaleur qui aura passé d'un corps chaud à un corps plus froid, ou d'un corps froid à un corps plus chaud. On peut, pour plus d'uniformité, regarder cette transmission de chaleur comme étant aussi une *transformation*, en disant que *de la chaleur d'une certaine température s'est transformée en chaleur à une autre température.*

Les deux transformations précédentes se trouvent dans une certaine dépendance mutuelle, de sorte que l'une est déterminée et peut être remplacée par l'autre. Si l'on appelle *équivalentes* des transformations qui peuvent se remplacer mutuellement, et si l'on cherche les expressions mathématiques de la grandeur des transformations, de telle sorte que ces ex-

pressions soient égales pour deux transformations équivalentes, on trouvera que:

*Si une quantité de chaleur Q à la température t est produite par du travail, cette transformation a la valeur d'équivalence*

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

*et si la quantité de chaleur Q passe d'un corps de température t<sub>1</sub> à un corps de température t<sub>2</sub>, cette transformation a la valeur d'équivalence:*

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

T étant une fonction de la température qui est indépendante de l'espèce d'opération par laquelle la transformation s'effectue et T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> les valeurs de cette fonction correspondantes aux températures t<sub>1</sub> et t<sub>2</sub>. J'ai fait voir, au moyen d'une considération particulière, que T n'est probablement pas autre chose que la *température absolue.*

Ces deux expressions permettent aussi de reconnaître le sens positif ou négatif des transformations. Dans la première, lorsque la chaleur est produite par du travail, Q est regardé comme positif; et comme négatif, si de la chaleur est transformée en travail. Dans la seconde, on peut toujours regarder Q comme positif, puisque le sens de la transformation résulte de ce que la différence  $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$  peut être positive ou négative. On voit par là que le passage de la chaleur, d'une température élevée à une température plus basse, doit être regardé comme une transformation positive, et le passage inverse comme une transformation négative.

Si l'on représente par ces expressions les transformations qui ont lieu dans un cycle fermé, la relation qui existe entre elles peut se mettre sous une forme simple et déterminée.

Si le cycle fermé est *réversible*, les transformations doivent être en partie positives, en partie négatives, et les valeurs d'équivalence des premières doivent avoir une somme égale

à celle des secondes, de telle sorte que la somme algébrique de toutes les valeurs d'équivalence soit nulle.

Si le cycle fermé *n'est pas réversible*, les valeurs d'équivalence des transformations positives et négatives ne doivent pas être égales; mais la différence ne peut avoir lieu que dans un sens tel que les positives l'emportent. On peut donc exprimer sous la forme suivante le principe relatif aux valeurs d'équivalence des transformations: *la somme algébrique de toutes les transformations qui se présentent dans un cycle fermé ne peut être que positive; à la limite elle peut être nulle.*

Voici comment ce principe s'exprime mathématiquement. Soient  $dQ$  l'élément de chaleur cédé par le corps, pendant ses modifications, à un réservoir quelconque (on regardera comme négative une quantité de chaleur enlevée au réservoir);  $T$  la température absolue du corps au moment où il cède cet élément; pour tout cycle fermé réversible on aura l'équation:

$$(I.) \quad \int \frac{dQ}{T} = 0,$$

et en général pour tout cycle fermé possible la relation:

$$(Ia.) \quad \int \frac{dQ}{T} \geq 0.$$

2.

Quoique la nécessité de ce principe puisse se démontrer mathématiquement au moyen de l'axiome énoncé plus haut, il n'en conserve pas moins une forme abstraite qui le rend difficile à saisir, et l'on se voit obligé de rechercher quelle est proprement la cause physique d'où il dérive. De plus, comme le travail intérieur et le travail extérieur ne sont pas essentiellement différents l'un de l'autre, on peut presque admettre avec certitude qu'une proposition qui est vraie d'une manière si générale pour le travail extérieur, ne peut pas se borner à celui-ci seul, mais doit pouvoir s'appliquer

également au travail intérieur, dans les cas où celui-ci s'effectue simultanément avec le premier.

C'est par des considérations de cette nature que, dans mes premières recherches sur la théorie mécanique de la chaleur, j'ai déjà été conduit à admettre une loi générale sur la dépendance qui existe entre la force active de la chaleur et la température; cette loi a pour conséquence immédiate le principe de l'équivalence des transformations, sous sa forme plus complète, et conduit également à d'autres conclusions importantes. J'énoncerai immédiatement cette loi, et je chercherai à en établir clairement le sens au moyen de quelques explications que j'en donnerai; les raisons qui militent en faveur de son exactitude seront exposées successivement dans le courant de ce travail, du moins celles qui ne résultent pas immédiatement de la vraisemblance intrinsèque de la loi elle-même. Voici cette loi:

*Dans tous les cas où la chaleur contenue dans un corps effectue un travail mécanique en surmontant des résistances, la grandeur des résistances qu'elle peut vaincre est proportionnelle à la température absolue.*

Pour comprendre la signification de ce principe, on doit examiner de plus près les phénomènes au moyen desquels la chaleur peut produire du travail. Ces phénomènes peuvent toujours se réduire à ce que la chaleur modifie d'une certaine manière l'arrangement des parties constituantes d'un corps. Ainsi, par exemple, au moyen de la chaleur les corps se dilatent, leurs molécules sont écartées les unes des autres; il faut donc qu'elle vainque d'un côté la cohésion des molécules, d'un autre côté les forces extérieures qui peuvent exister. En outre l'état d'agrégation est modifié par la chaleur en ce que des corps solides peuvent devenir liquides, et que les uns et les autres peuvent être rendus gazeux, ce qui exige également que des forces intérieures et même en général des forces extérieures soient surmontées. Un autre cas dont je ferai encore mention, parce qu'il est très-différent des précédents, et qu'il montre combien peuvent être variés les effets qui résultent de ces phénomènes, est celui où, au

contact de deux corps de matières différentes, l'électricité est transmise par la chaleur de l'un à l'autre, ce qui donne naissance aux courants thermo-électriques.

Dans les premiers cas, l'arrangement des molécules est changé. Comme celles-ci, même lorsque le corps est dans un état stationnaire, n'ont pas des positions fixes et invariables, mais sont soumises à des mouvements plus ou moins étendus, on peut, lorsqu'il est question de l'arrangement des molécules à un moment donné, imaginer celui que l'on obtient en prenant chaque molécule dans la position qu'elle occupe en ce moment, ou un arrangement dans lequel chaque molécule est prise dans une position moyenne.

L'action de la chaleur tend toujours à diminuer la cohésion des molécules, et lorsque celle-ci est vaincue, à accroître leurs distances moyennes. Pour pouvoir exprimer mathématiquement ce fait, nous représenterons le degré de division du corps par une nouvelle quantité que nous nommerons la *disgrégation* du corps, et au moyen de laquelle nous pouvons définir l'action de la chaleur en disant simplement qu'elle tend à augmenter la *disgrégation*. La suite fera voir comment on peut obtenir une mesure déterminée pour cette quantité.

Dans le dernier cas cité, c'est la distribution de l'électricité, qui est modifiée. Ce changement peut se représenter et s'introduire dans le calcul de la même manière que le changement de position des molécules; et lorsqu'il se présentera, nous imaginerons qu'il est compris avec ce dernier sous le nom général de *modification de l'arrangement* \* ou *changement de la disgrégation*.

Il va de soi que chacune de ces modifications peut aussi avoir lieu en sens inverse, si l'action des résistances l'emporte sur celle de la chaleur. On admettra de même comme évident, que la production du travail nécessite la consommation

\* Ce n'est que pour l'euphonie que nous avons employé l'expression de *modification de l'arrangement* au lieu de celle de *changement de l'arrangement*, qui eût mieux concordé avec l'expression synonyme de *changement de la disgrégation*. (Note du traducteur.)

d'une quantité correspondante de chaleur, et réciproquement, que la consommation du travail engendre tout autant de chaleur.

## § 3.

Si nous examinons de plus près les cas particuliers relativement aux forces qui agissent, c'est celui de la dilatation d'un gaz permanent qui s'offrira d'abord comme le plus simple. De certaines propriétés des gaz, on peut conclure que l'attraction mutuelle des molécules, dans leur éloignement moyen, y est très-faible, et n'oppose par suite qu'une très-petite résistance à la dilatation du gaz, de sorte que la résistance qu'opposent les parois du vase qui le renferme doit presque faire équilibre à toute l'action de la chaleur. D'après cela la pression extérieure du gaz, que l'on peut déterminer, pourra servir de mesure approchée à la force expansive de la chaleur contenue dans le gaz; et par suite cette pression devra, d'après la loi précédente, être à peu près proportionnelle à la température absolue. L'exactitude de ce résultat a en effet une si grande probabilité intrinsèque que beaucoup de physiciens, depuis Gay-Lussac et Dalton, ont admis *a priori* cette proportionnalité, et s'en sont servis pour la détermination de la température absolue.

Dans l'action thermo-électrique mentionnée plus haut, la résistance opposée à la chaleur est également simple et facile à déterminer. A la surface de contact de deux corps de matières différentes, la chaleur fait passer de l'un à l'autre la quantité d'électricité positive nécessaire pour que la résistance provenant de la tension électrique fasse équilibre à la force qui opère ce déplacement. J'ai déjà démontré dans un Mémoire précédent « sur l'application de la théorie mécanique de la chaleur aux phénomènes thermo-électriques » <sup>1)</sup> que, pour autant que le changement de température ne soit pas lié à des changements simultanés dans l'arrangement des molécules, la différence de tension produite par la chaleur

1) *Ann. de Pogg.*, t. XC, p. 513.

doit être proportionnelle à la température absolue, comme l'exige la loi précédente.

A part ces deux cas, dans tous ceux que nous avons mentionnés et dans la plupart des autres, les relations sont moins simples à cause du rôle important que jouent les forces que les molécules exercent les unes sur les autres, et qui sont jusqu'à présent complètement inconnues. Mais du moins la simple considération des résistances extérieures que la chaleur peut vaincre montre déjà que sa force croît en général avec la température. Veut-on par exemple empêcher la dilatation d'un corps au moyen d'une pression extérieure, on devra employer une pression d'autant plus considérable que la température du corps sera plus élevée; et l'on peut conclure de là, même sans connaître les forces intérieures, que la somme de toutes les résistances, qui peuvent être surmontées pendant la dilatation, croît avec la température. On ne pourrait pas démontrer directement, sans connaître les forces intérieures, que cette somme croît précisément dans le rapport indiqué par la loi précédente. Mais si l'on regarde cette loi comme démontrée, on pourra s'en servir pour déterminer les résistances opposées par les forces intérieures.

Les forces que les molécules exercent les unes sur les autres ne sont pas d'une nature assez simple pour qu'on puisse remplacer chaque molécule par un point attirant unique; car on peut reconnaître dans beaucoup de cas qu'elles ne dépendent pas seulement de l'éloignement des molécules, mais encore de leur disposition. Dans la fusion de la glace par exemple, il n'est pas douteux que des forces intérieures que les molécules exercent les unes sur les autres ne soient vaincues, et qu'il n'y ait par suite un accroissement de disagrégation; et cependant les centres de gravité des molécules de l'eau sont en moyenne moins éloignés l'un de l'autre à l'état liquide qu'à l'état solide, puisque la densité de l'eau est plus forte que celle de la glace. En outre cette propriété particulière de l'eau, de se contracter lorsqu'on l'échauffe à partir de 0°, et de ne commencer à se dilater qu'au delà de 4°, montre que, dans le voisinage du point de fusion, l'accroissement de

la disagrégation n'est pas lié à une augmentation de l'éloignement moyen des molécules.

Par ces motifs, il serait difficile de trouver pour les forces intérieures une expression qui permit d'en déterminer la grandeur d'une manière simple, à supposer même qu'il ne s'agisse pas de les mesurer, mais seulement de les exprimer mathématiquement. Cette difficulté disparaît toutefois du moment où l'on ne veut pas déterminer les forces elles-mêmes, mais le *travail mécanique* nécessaire pour les vaincre, en produisant un changement dans l'arrangement des parties constituantes. Les expressions du travail sont plus simples que celles des forces qui le produisent, parce qu'elles sont toutes rapportées, sans que des définitions spéciales soient nécessaires, à une même unité, et qu'on peut les ajouter ou les retrancher, quelque diverses que puissent être les forces auxquelles elles se rapportent.

Dans l'application il est donc utile de transformer la loi précédente en y introduisant au lieu des forces le travail effectué pour les vaincre. Cette loi s'exprimera alors de la manière suivante:

*Le travail mécanique que la chaleur peut effectuer pendant une modification de l'arrangement d'un corps, est proportionnel à la température absolue à laquelle s'opère cette modification.*

## § 4.

Cette loi ne parle pas du travail que la chaleur *effectue*, mais de celle qu'elle *peut effectuer*; et de même, dans sa première forme, il n'est pas question des résistances que la chaleur *surmonte*, mais de celles qu'elle *peut surmonter*. La nécessité de cette distinction est fondée sur la raison suivante.

Comme les forces extérieures qui agissent sur un corps pendant une modification déterminée de l'arrangement peuvent être très-diverses, il peut se faire que la chaleur, pendant qu'elle opère cette modification, n'ait pas à vaincre toute la résistance qu'elle pourrait surmonter. Un exemple bien connu est celui d'un gaz qui se dilate sans avoir à vaincre une contre-

pression égale à sa force expansive, parce que l'espace qui le renferme est mis en communication avec un espace vide, ou renfermant un gaz à une pression moindre. Dans de tels cas, pour pouvoir déterminer la force de la chaleur, on ne doit naturellement pas considérer la résistance qui est surmontée en réalité, mais celle qui peut être surmontée.

La même différence peut se présenter dans des changements en sens inverse, dans lesquels l'action de la chaleur est surmontée par des forces opposées; mais il faut nécessairement ici que la valeur totale des forces qui surmontent l'action de la chaleur soit plus grande que la force agissante de celle-ci.

On peut caractériser de la manière suivante les cas dans lesquels se présente une différence de cette nature.

Si le changement a lieu de telle sorte que la force et la résistance soient égales, il pourra avoir lieu en sens inverse sous l'action des mêmes forces. Mais si un changement a lieu de telle sorte que la force l'emporte sur la résistance, il ne pourra pas s'effectuer en sens inverse sous l'influence des mêmes forces. Dans le premier cas, nous disons que le changement a lieu d'une manière *réversible*, dans le second qu'il a lieu d'une manière *non réversible*. A la rigueur la puissance doit toujours l'emporter sur la résistance; mais comme l'excès ne doit pas avoir une grandeur déterminée, on peut s'imaginer qu'il devienne de plus en plus petit, de sorte qu'il s'approche autant que l'on voudra de zéro. On voit par là que le cas où la modification est réversible, est une limite que l'on ne peut pas atteindre complètement, mais dont on peut s'approcher autant que l'on voudra. On peut donc, dans des considérations théoriques, parler de ce cas comme s'il était en effet réalisable, et il joue, comme limite même, un rôle important dans la théorie.

A cette occasion je mentionnerai encore un autre phénomène dans lequel cette différence se présente également. Lorsqu'un corps cède de la chaleur à un autre par conductibilité ou par rayonnement (dans ce dernier cas, où il y a communication mutuelle, il est bien entendu que l'un des corps communique à l'autre plus de chaleur qu'il n'en re-

çoit), le corps qui cède de la chaleur doit être à une température plus élevée que celui qui en reçoit, et par suite la transmission de la chaleur entre deux corps de températures différentes ne peut avoir lieu que dans un seul sens. Ce ne serait que dans le cas où un corps aurait cédé de la chaleur à un corps de même température que la transmission de chaleur pourrait également s'effectuer en sens opposé. A la vérité une transmission de chaleur d'un corps à un autre de même température, prise à la rigueur, n'est pas possible; mais comme la différence de température peut être aussi petite que l'on voudra, le cas où cette différence serait nulle, et où par suite la transmission de chaleur serait réversible, forme encore une limite que l'on peut considérer comme possible, au moins théoriquement.

## § 5.

Cherchons actuellement l'expression mathématique de la loi précédente, en premier lieu pour le cas où le changement que le corps éprouve a lieu d'une manière *réversible*. Le résultat que l'on trouvera pourra s'étendre de manière à s'appliquer également aux cas où le changement a lieu d'une manière *non réversible*.

Admettons que le corps subisse une modification infiniment petite, qui pourra être un changement aussi bien dans la quantité de chaleur qu'il contient que dans l'arrangement de ses parties constituantes. Soient  $H$  la quantité de chaleur qu'il contient,  $dH$  la variation de cette quantité. Soit  $dL$  le travail effectué par la chaleur pendant la modification dans l'arrangement des particules, aussi bien le travail intérieur que le travail extérieur; cette quantité étant positive ou négative, selon que la force de la chaleur l'emporte sur celles qui lui sont opposées, ou leur est inférieure. Nous obtiendrons la quantité de chaleur consommée par ce travail, en multipliant celui-ci par l'équivalent  $A$  de chaleur pour l'unité de travail; cette quantité sera donc  $AdL$ .

La somme  $dH + AdL$  est la quantité de chaleur que le

corps doit recevoir du dehors, et par suite, d'un autre corps, pendant sa modification. Comme nous avons représenté précédemment par  $dQ$  la quantité de chaleur infiniment petite que le corps variable communique à un autre, celle qu'il lui enlève devra être représentée par  $-dQ$ ; et nous aurons par conséquent :

$$-dQ = dH + AdL,$$

ou :

$$(1) \quad dQ + dH + AdL = 0 \quad 1).$$

Pour pouvoir introduire la disgrégation dans les formules, nous commencerons par établir de quelle manière nous la déterminerons comme quantité mathématique.

La disgrégation, comme nous l'avons dit au paragraphe 2, doit représenter le degré de division du corps. Ainsi, par

1) Dans mes précédents Mémoires, j'ai séparé l'un de l'autre le travail *intérieur* et le travail *extérieur* que la chaleur effectue pendant la modification du corps. En appelant le premier  $dJ$  et le second  $dW$ , l'équation précédente (1) s'écrira :

$$(a) \quad dQ + dH + AdJ + AdW = 0.$$

Mais comme l'accroissement de la quantité de chaleur réellement existante dans le corps, et la chaleur consommée par le travail intérieur pendant la modification, sont des quantités dont nous ne connaissons en général que la somme et non les valeurs séparées; comme ces quantités ont en outre ceci de commun qu'elles sont complètement déterminées par l'état initial et l'état final du corps, sans que l'on ait besoin de connaître la manière dont celui-ci a passé d'un état à l'autre, j'ai cru utile d'introduire une fonction qui représente la somme de ces deux quantités, fonction que j'ai désignée par  $U$ . D'après cela :

$$(b) \quad dU = dH + AdJ,$$

ce qui change l'équation précédente en :

$$(c) \quad dQ + dU + AdW = 0,$$

et si l'on intègre cette équation pour une modification finie, elle devient :

$$(d) \quad Q + U + AW = 0.$$

Telles sont les équations que j'ai employées dans mes Mémoires de

exemple, la disgrégation d'un corps est plus grande à l'état liquide qu'à l'état solide, et plus grande à l'état gazeux qu'à l'état liquide. Si une certaine quantité de matière se trouve en partie solide, en partie liquide, la disgrégation sera d'autant plus grande qu'une partie plus considérable de la masse sera liquide; de même, si une partie est liquide et l'autre gazeuse, la disgrégation sera d'autant plus grande que celle-ci sera plus considérable. La disgrégation d'un corps est complètement déterminée si l'on donne l'arrangement de ses particules; mais on ne peut pas dire réciproquement, que celui-ci soit complètement déterminé si l'on donne la grandeur de la disgrégation. Ainsi, pour une quantité de matière dont une partie est solide et l'autre gazeuse, la disgrégation peut être tout aussi grande que si la masse entière était liquide.

Imaginons maintenant que le corps change d'état sous l'action de la chaleur, et bornons-nous pour le moment à des changements continus et réversibles; supposons en même temps qu'à chaque instant la température soit la même dans toutes les parties du corps. Comme l'accroissement de disgrégation est le moyen par lequel la chaleur effectue du travail, la quantité de travail doit être dans un rapport déter-

1850 et 1854, en partie sous la forme particulière qu'elles prennent pour des gaz permanents, en partie sous la forme plus générale qui précède; la seule différence consiste en ce que j'ai donné ici un signe contraire aux quantités de chaleur, afin que ces équations concordent mieux avec l'équation (I.) du § 1. La fonction  $U$  que j'ai introduite, et qui peut trouver de nombreuses applications dans la théorie de la chaleur, est devenue depuis l'objet de développements mathématiques très-intéressants de la part de W. Thomson et de Kirchhoff. (Voir *Phil. Mag.*, sér. IV, vol. IX, p. 523, et *Ann. de Pogg.*, t. CIII, p. 177.) Thomson l'a nommée *The mechanical energy of a body in a given state* et Kirchhoff *Wirkungsfunktion*. Quoique je pense que ma définition primitive [voir p. 36 et 134], à savoir que, si l'on part d'un état initial quelconque, cette fonction représente la somme de la quantité de chaleur réellement existante qui a été introduite, et de la chaleur consommée par le travail intérieur, est complètement rigoureuse, je n'ai cependant aucune objection à faire contre une dénomination abrégée.

[Relativement à ces dénominations, voir l'*addition A* à ce Mémoire.]

miné avec l'accroissement de disgrégation ; nous fixerons la mesure, jusqu'à présent arbitraire, de celle-ci, de telle sorte qu'à une température donnée, l'accroissement de disgrégation soit proportionnel au travail que la chaleur peut effectuer par son moyen. Quant à l'influence de la température, elle est déterminée par la loi précédente. En effet, d'après cette loi, si le même changement de disgrégation a lieu à des températures différentes, la quantité de travail correspondante doit être proportionnelle à la température absolue. Soient d'après cela  $Z$  la disgrégation du corps,  $dZ$  son accroissement infiniment petit,  $dL$  le travail infiniment petit correspondant ; nous pourrions poser :

$$dL = KTdZ,$$

ou :

$$dZ = \frac{dL}{KT},$$

où  $K$  désigne une constante qui dépend de l'unité encore indéterminée qui servira de mesure à  $Z$ . Choisissons cette unité de telle sorte que  $K = \frac{1}{A}$  ; nous aurons :

$$(2) \quad dZ = \frac{AdL}{T}.$$

Intégrons à partir d'un état initial pour lequel  $Z$  a la valeur  $Z_0$  ; il viendra :

$$(3) \quad Z = Z_0 + A \int \frac{dL}{T}.$$

Cette équation détermine  $Z$ , à une constante près qui dépend de l'état initial choisi.

Si la température du corps n'est pas la même dans toutes ses parties, on peut le décomposer par la pensée en un nombre arbitraire de parties, et rapporter les éléments  $dZ$  et  $dL$  de l'équation (2) à l'une de ces parties, en prenant pour  $T$  sa température absolue. Si l'on réunit alors par sommation les changements de disgrégation infiniment petits des différentes parties, ou par l'intégration si le nombre de ces parties est

infini, on obtiendra le changement de disgrégation infiniment petit du corps tout entier, et l'intégration donnera un changement de disgrégation fini.

Revenons à l'équation (1) et éliminons-y, au moyen de (2), l'élément de travail  $dL$  ; il viendra :

$$(4) \quad dQ + dH + TdZ = 0,$$

ou, en divisant par  $T$  :

$$(5) \quad \frac{dQ + dH}{T} + dZ = 0.$$

Intégrons cette équation pour un changement d'état fini, nous aurons :

$$(II.) \quad \int \frac{dQ + dH}{T} + \int dZ = 0.$$

Si le corps n'avait pas la même température en tous ses points, on pourrait de nouveau le supposer décomposé en parties de même température, et rapporter les éléments  $dQ$ ,  $dH$ ,  $dZ$ , de l'équation (5), à l'une d'entre elles, en prenant pour  $T$  sa température absolue. Les signes d'intégration de (II.) doivent alors être entendus de telle sorte qu'ils embrassent les changements de toutes les parties.

Il est à remarquer que nous laissons pour le moment de côté les cas où un corps continu a des températures différentes en divers points, et où il y a de la chaleur transmise par conductibilité des points plus chauds aux plus froids, parce que cette transmission n'est pas réversible, et que nous nous bornons ici aux modifications qui le sont.

L'équation (II.) est l'expression mathématique cherchée de la loi précédente pour tous les changements d'état réversibles d'un corps ; il va de soi qu'elle sera également valable si, au lieu d'un seul changement d'état, on considère une série de changements consécutifs.



## § 61.)

L'équation différentielle (4), d'où provient l'équation (II.), est liée à une autre équation différentielle résultant des principes déjà connus de la théorie mécanique de la chaleur, et qui se transforme immédiatement dans l'équation (4) pour le cas particulier où le corps considéré est un gaz parfait.

Soit donné un corps de volume variable, sur lequel n'agisse pas d'autre force extérieure qu'une pression exercée sur sa surface. Soit  $v$  le volume qu'il occupe, sous la pression  $p$ , à la température  $T$  comptée à partir du zéro absolu; supposons que les quantités  $T$  et  $v$  déterminent complètement l'état du corps.

Représentons par  $\frac{dQ}{dv} dv$  la quantité de chaleur que doit recevoir le corps pour se dilater de  $dv$ , à température constante (pour qu'il y ait plus de concordance avec la notation usitée dans les équations de ce paragraphe, nous donnerons à cette quantité un signe différent de celui qu'elle a dans l'équation (4), où nous avons regardé comme positive une quantité de chaleur cédée par le corps); en vertu de la théorie mécanique de la chaleur, nous aurons l'équation connue :

$$\frac{dQ}{dv} = AT \frac{dp}{dT}.$$

Supposons que la température du corps s'accroisse de  $dT$ , et son volume de  $dv$ , et nommons  $dQ$  la quantité de chaleur qu'il reçoit pendant ce changement; nous pourrons écrire :

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

Si nous représentons par  $c$  la quantité  $\frac{dQ}{dT}$ , qui est la chaleur spécifique sous volume constant<sup>1)</sup>, et que nous rempla-

1) [Ce paragraphe, dans lequel je compare mon équation (4) avec une équation de M. Rankine, n'est pas nécessaire pour comprendre ce qui suivra dans les autres paragraphes. 1867.]

2) [Pour autant que le poids du corps considéré soit supposé égal à l'unité. 1864.]

cions  $\frac{dQ}{dv}$  par l'expression précédente, il viendra :

$$(6) \quad dQ = cdT + AT \frac{dp}{dT} dv.$$

Comme la pression  $p$  est la seule force extérieure que le corps ait à vaincre dans sa dilatation,  $p dv$  est le travail extérieur qu'il effectue, et la quantité  $\frac{dp}{dT} dv$  indique de quelle manière ce travail croît avec la température.

Si nous appliquons cette équation à un gaz parfait, la chaleur spécifique sous volume constant doit être considérée comme la vraie chaleur spécifique [capacité calorifique<sup>1)</sup>], indiquant l'accroissement de la quantité de chaleur réelle-

1) [J'ai quelques explications à donner sur les mots *vraie chaleur spécifique* et *vraie capacité calorifique*.

D'après la théorie mécanique de la chaleur, il n'est pas nécessaire que toute la chaleur que l'on communique à un corps, quand on l'échauffe, y existe réellement à l'état de chaleur; mais une partie de cette chaleur peut avoir été consommée en travail intérieur ou extérieur. Il y a donc à considérer deux espèces de quantités bien distinctes : 1° les différentes chaleurs spécifiques qui indiquent combien de chaleur on doit communiquer à un corps pour élever sa température dans les différents états où il peut se trouver (comme, par exemple, la chaleur spécifique d'un corps solide ou liquide sous la pression atmosphérique, la chaleur spécifique d'un gaz sous volume constant ou sous pression constante, la chaleur spécifique d'une vapeur à son maximum de densité); 2° la quantité qui indique de combien s'accroît, lorsque la température augmente d'un degré, la chaleur qui existe réellement dans l'unité de poids de la matière considérée, c'est-à-dire la force vive de ses mouvements moléculaires.

Pour que mes dénominations concordassent avec celles de Rankine, qui a nommé cette quantité *the real specific heat*, je l'ai désignée jusqu'aujourd'hui sous le nom de *vraie chaleur spécifique*; mais je dois avouer que je ne trouve pas cette expression tout à fait convenable. Elle semble indiquer, en effet, que les autres quantités citées plus haut, par exemple la chaleur spécifique d'un gaz sous pression constante, ont reçu à tort le nom de *chaleur spécifique*. Mais dans ces mots, il n'y a absolument rien qui autorise à dire que la quantité de chaleur que l'on doit communiquer à l'unité de poids d'un gaz pour

ment existante dans le gaz; car, dans ce cas, il n'y a pas de chaleur consommée en travail, puisqu'il n'existe de travail extérieur que s'il y a des changements de volume, et qu'il

l'échauffer d'un degré sous pression constante ne puisse pas être nommée la chaleur spécifique sous pression constante. Il en est autrement des mots *capacité calorifique*. Ceux-ci expriment clairement qu'il s'agit de la chaleur que le corps peut contenir, et par suite ces mots sont tout à fait propres à indiquer de combien s'accroît la quantité de chaleur qui existe réellement dans un corps pendant qu'il s'échauffe; tandis que, d'après le sens rigoureux des mots, la *capacité calorifique* ne pourrait pas signifier la quantité totale de chaleur que l'on doit communiquer au corps pour l'échauffer, et dont une partie est transformée en travail, tandis que l'autre seulement reste comme chaleur dans le corps.

Je croirais donc utile de distinguer ces deux expressions qui ont été regardées jusqu'aujourd'hui comme synonymes en physique, la *chaleur spécifique* et la *capacité calorifique*, et d'employer la première pour désigner la quantité de chaleur totale qu'on doit communiquer à un corps pour l'échauffer, ce qui donnera des chaleurs spécifiques différentes pour les différentes espèces d'élévations de température; on conserverait l'expression de *capacité calorifique* pour désigner la quantité de chaleur réellement existante dans le corps. Mais comme cette distinction n'a pas encore été faite jusqu'à présent, on peut ajouter provisoirement le mot *vrai*, et appeler *vraie capacité calorifique* la quantité qui indique de combien s'accroît la quantité de chaleur réellement existante dans l'unité de poids d'un corps, lorsque sa température s'élève d'un degré.

Pour commencer moi-même à faire usage de ces dénominations, je me permettrai une légère modification dans le texte: au lieu des mots *wahre spezifische Wärme* (vraie chaleur spécifique) de l'impression originale, j'emploierai ceux de *wahre Wärmecapazität* (vraie capacité calorifique). Ceci n'est qu'une modification tout extérieure, qui ne se rapporte qu'aux mots et non au sens, puisque les physiciens n'ont fait jusqu'aujourd'hui aucune distinction entre ces expressions. Mais comme je n'ai apporté aucune autre espèce de changement à mes Mémoires, pas même dans les mots, ainsi que je l'ai dit dans la préface, je ne me permettrai pas celui-ci sans l'indiquer au lecteur par un signe visible; partout donc où je remplacerai les mots de *spezifische Wärme* par celui de *Wärmecapazität*, je mettrai ce dernier entre parenthèses carrées\*. 1864.]

\* Nous avons conservé ces parenthèses dans le texte français, afin que le lecteur se rappelle immédiatement le sens que l'auteur attache à l'expression de *vraie capacité calorifique*. (Note du traducteur.)

n'existe pas de travail intérieur dans un gaz parfait. Par suite  $cdT$  doit être considéré comme identique à  $dH$ . En outre, pour les gaz parfaits, on a l'équation:

$$pv = RT,$$

où  $R$  est une constante; on obtient par suite:

$$\frac{dp}{dT} dv = \frac{R}{v} dv = R d l. v,$$

et l'équation (6) devient en conséquence:

$$(7) \quad dQ = dH + ART d l. v \quad 2).$$

Abstraction faite de la différence de signe de  $dQ$ , dont nous sommes convenus plus haut, cette équation concorde avec l'équation (4); et la fonction représentée dans celle-ci par le signe général  $Z$ , a pris dans ce cas particulier la forme  $AR l. v$ .

Rankine, qui a écrit plusieurs mémoires intéressants sur la transformation de la chaleur en travail<sup>2)</sup>, a appliqué à d'autres corps une modification qui correspond à celle que nous avons fait subir à l'équation (6) dans le cas d'un gaz parfait; il pose<sup>3)</sup> (en employant quelques autres lettres):

$$(8) \quad dQ = kdT + ATdF,$$

où  $k$  représente la vraie [capacité calorifique] du corps, et

1) [Si l'on conserve au lieu de  $dH$  le produit  $cdT$ , et au lieu de  $d l. v$  l'expression  $\frac{dv}{v}$ , l'équation (7) s'écrira:

$$dQ = cdT + AR \frac{T}{v} dv,$$

et sera la même que celle qui porte le numéro (II<sub>b</sub>) dans le Mémoire I, p. 46. 1864.]

2) Voir *Phil. Mag.*, sér. IV, vol. V, p. 106; *Edinb. Phil. Journ.*, new Ser., vol. II, p. 120; *Manual of the Steam Engine*.

3) *Manual of the Steam Engine*, p. 310.

F une quantité pour la détermination de laquelle Rankine paraît s'être surtout laissé guider par cette circonstance, que l'expression  $\frac{dp}{dT} dv$  de l'équation (6) représente l'accroissement que le travail extérieur, effectué pendant un changement infiniment petit de volume, éprouve par une élévation de température. Rankine définit la quantité F, le rapport de la variation du travail extérieur à la température (*The rate of variation of effective work performed with temperature*); et en représentant par U le travail extérieur que le corps peut effectuer en passant, à une température donnée, d'un autre état à son état actuel, il pose :

$$(9) \quad F = \frac{dU}{dT}$$

Considérant immédiatement après le cas où le travail extérieur consiste à vaincre une pression extérieure, il donne l'équation :

$$U = \int p dv,$$

d'où résulte :

$$(10) \quad F = \int \frac{dp}{dT} dv.$$

Ces intégrales doivent être prises, dans l'hypothèse d'une température constante, depuis un volume initial donné jusqu'au volume actuel. En remplaçant cette valeur de F dans l'équation (8), il l'écrit sous la forme :

$$(11) \quad dQ = \left( k + AT \int_{\infty}^v \frac{d^2p}{dT^2} dv \right) dT + AT \frac{dp}{dT} dv.$$

Il ne dit pas pourquoi il prend pour volume initial un volume infiniment grand, quoique ce choix ne soit évidemment pas indifférent.

On voit aisément que cette manière de transformer l'équation (6) s'éloigne beaucoup de mon analyse ; aussi les résultats

diffèrent-ils en ce que la quantité F n'est pas identique à la quantité correspondante  $\frac{1}{A} Z$  de mes équations, et ne concorde avec elle que pour la partie que l'on peut déduire d'expressions déjà connues. Au moyen du dernier terme de l'équation (6), on aura en effet le coefficient différentiel, par rapport à  $v$ , de la quantité à introduire, puisque, pour obtenir ce terme, on doit poser en tout cas :

$$(12) \quad \frac{dF}{dv} = \frac{1}{A} \frac{dZ}{dv} = \frac{dp}{dT} \quad ;$$

Comme on le voit par l'équation (10), Rankine a déduit la quantité F, de son coefficient différentiel pris par rapport à  $v$ , en intégrant simplement celui-ci relativement à  $v$ . Pour montrer combien la quantité  $\frac{1}{A} Z$  diffère de celle-là, nous allons modifier un peu l'expression que nous en avons donnée dans le paragraphe précédent.

1) [Imaginons que nous introduisions une fonction de T et de  $v$ , que nous représenterons indifféremment par F ou par  $\frac{1}{A} Z$ , mais qui doit, dans tous les cas, jouir de cette propriété que :

$$dQ = k dT + AT dF,$$

ou

$$dQ = k dT + T dZ,$$

nous pourrions mettre ces équations sous la forme :

$$dQ = \left( k + AT \frac{dF}{dT} \right) dT + AT \frac{dF}{dv} dv,$$

ou

$$dQ = \left( k + T \frac{dZ}{dT} \right) dT + T \frac{dZ}{dv} dv.$$

En comparant ces deux équations à l'équation (6), et remarquant que le facteur de  $dv$  doit être le même dans les trois équations, on voit immédiatement que les quantités F et  $\frac{1}{A} Z$  doivent satisfaire à la relation (12). 1864.]

D'après l'équation (2) on a :

$$\frac{T}{A} dZ = dL,$$

où  $dL$  représente à la fois le travail intérieur et le travail extérieur effectués pendant un changement d'état infiniment petit du corps. Nous représenterons par  $dJ$  le travail intérieur; et comme, dans le cas où l'état du corps est déterminé par sa température  $T$  et son volume  $v$ ,  $J$  doit être regardé comme une fonction de ces deux variables, nous pourrions écrire :

$$dJ = \frac{dJ}{dT} dT + \frac{dJ}{dv} dv.$$

Pour le travail extérieur, dans l'hypothèse où la seule force à vaincre soit une pression extérieure, nous avons l'expression  $p dv$ . D'après cela, si nous décomposons la différentielle  $dZ$  en ses différentielles partielles, l'avant-dernière équation deviendra :

$$\frac{T}{A} \frac{dZ}{dT} dT + \frac{T}{A} \frac{dZ}{dv} dv = \frac{dJ}{dT} dT + \left( \frac{dJ}{dv} + p \right) dv,$$

d'où résulte :

$$(13) \quad \begin{cases} \frac{T}{A} \frac{dZ}{dT} = \frac{dJ}{dT} \\ \frac{T}{A} \frac{dZ}{dv} = \frac{dJ}{dv} + p. \end{cases}$$

En dérivant la première par rapport à  $v$  et la seconde par rapport à  $T$ , nous obtiendrons :

$$\frac{T}{A} \frac{d^2Z}{dTdv} = \frac{d^2J}{dTdv} \\ \frac{1}{A} \frac{dZ}{dv} + \frac{T}{A} \frac{d^2Z}{dTdv} = \frac{d^2J}{dTdv} + \frac{dp}{dT}.$$

Eh, en retranchant ces deux dernières l'une de l'autre :

$$\frac{1}{A} \frac{dZ}{dv} = \frac{dp}{dT}.$$

Le coefficient différentiel de  $Z$  par rapport à  $v$  satisfait donc à la relation (12). Mais la première des équations (13) donne son coefficient différentiel par rapport à  $T$ ; en ajoutant les deux différentielles partielles, nous aurons donc l'équation différentielle totale :

$$(14) \quad \frac{1}{A} dZ = \frac{1}{T} \frac{dJ}{dT} dT + \frac{dp}{dT} dv.$$

Pour obtenir la quantité  $\frac{1}{A} Z$ , il faudra intégrer cette équation. L'intégrale obtenue différera en général de celle du dernier terme, comme on voit, par une fonction de  $T$ <sup>1)</sup>. Ce n'est que dans le cas où  $\frac{dJ}{dT} = 0$ , d'où résulte aussi, pour que l'équation précédente soit intégrable,  $\frac{d^2p}{dT^2} = 0$ , que les deux intégrales peuvent être immédiatement considérées comme égales; ce cas se présente dans les gaz parfaits.

1) [Afin d'intégrer l'équation (14), nous partons d'un état initial dans lequel la température et le volume sont  $T_0$  et  $v_0$ , et nous désignons la valeur correspondante de  $Z$  par  $Z_0$ . Figurons-nous maintenant qu'en premier lieu la température varie de  $T_0$  jusqu'à une valeur quelconque  $T$ , pendant que le volume reste invariablement  $v_0$ , et qu'en second lieu, à la température  $T$ , le volume varie de  $v_0$  à  $v$ ; alors en suivant, dans l'intégration, cette voie de changements d'état, nous obtenons :

$$Z = Z_0 + A \int_{T_0}^T \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dJ}{dT} \right)_{v=v_0} dT + A \int_{v_0}^v \frac{dp}{dT} dv.$$

On voit facilement que l'intégrale

$$\int_{T_0}^T \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dJ}{dT} \right)_{v=v_0} dT$$

est la fonction de  $T$  mentionnée dans le texte, par laquelle la quantité  $\frac{1}{A} Z$  diffère de la quantité  $F$  déterminée par l'équation (10). 1866.]

Je crois que ce qu'il y a d'essentiellement neuf dans mon équation (II.), c'est que la quantité  $Z$  qui y entre a acquis, par mon analyse, une signification physique déterminée; en ce sens que cette quantité ne dépend absolument que de l'arrangement actuel des particules. Ce n'est qu'en vertu de cette propriété que nous pouvons tirer de cette équation la conclusion importante qui suit.

## § 7.

Recherchons de quelle manière on peut passer de l'équation (II.) à l'équation (I.) du paragraphe 1, laquelle, d'après l'axiome que j'ai posé précédemment, doit être applicable à tout cycle fermé réversible.

Lorsque les changements d'état successifs forment un cycle fermé, la disgrégation du corps est, à la fin, la même qu'au commencement de ce cycle, et, par suite, on doit avoir :

$$(15) \quad \int dZ = 0.$$

Par là l'équation (II.) devient :

$$(16) \quad \int \frac{dQ + dH}{T} = 0.$$

Afin que cette équation concorde avec l'équation (I.) :

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$

il faut que l'équation suivante ait lieu pour tout cycle fermé réversible :

$$(III.) \quad \int \frac{dH}{T} = 0.$$

C'est de cette équation que l'on déduit la conséquence mentionnée dans l'introduction <sup>1</sup>, et qui s'écarte des idées

1) [Voir p. 253.]

reques. Car on peut prouver qu'il est *suffisant* et *nécessaire*, pour l'exactitude de cette équation, d'admettre la proposition suivante :

*La quantité de chaleur réellement existante dans un corps ne dépend que de sa température, et non de l'arrangement de ses particules.*

Il est évident que l'adoption de ce principe est suffisante pour établir l'équation (III.); car si  $H$  n'est fonction que de la température, l'expression différentielle  $\frac{dH}{T}$  prend la forme  $f(T)dT$ , où  $f(T)$  est évidemment une fonction réelle et non multiple de  $T$ , et l'intégrale de cette expression doit être nulle si les valeurs initiales et finales de  $T$  sont égales.

La *nécessité* de ce principe peut se démontrer de la manière suivante.

Pour pouvoir ramener les changements d'état à des variations de certaines quantités, nous admettrons que la manière dont s'opère le changement d'état du corps n'est pas tout à fait arbitraire, mais qu'elle est soumise à des conditions telles que l'état du corps soit déterminé par sa température et par une seconde quantité indépendante de celle-ci. Cette seconde quantité doit évidemment être liée à l'arrangement des particules; on pourrait par exemple prendre la disgrégation du corps pour cette quantité; mais elle peut être aussi toute autre fonction de l'arrangement des parties constituantes. Un cas qui se présente souvent et dont il a été maintes fois question est celui où cette seconde quantité est le volume du corps, que l'on peut modifier indépendamment de la température, et qui détermine simultanément avec celle-ci l'état du corps.

Nous représenterons en général cette seconde quantité par  $X$ , de sorte que l'état du corps ne dépend que des deux quantités  $T$  et  $X$ .

Comme la quantité de chaleur  $H$  existante dans le corps est dans tous les cas complètement déterminée par son état actuel, elle devra, puisque celui-ci ne dépend que de  $T$  et de  $X$ , être également fonction de ces deux quantités. D'après cela,

la différentielle  $dH$  pourra se mettre sous la forme :

$$(17) \quad dH = MdT + NdX,$$

où  $M$  et  $N$  sont des fonctions de  $T$  et de  $X$  qui doivent satisfaire à l'équation de condition entre les coefficients différentiels partiels d'une fonction de deux variables indépendantes :

$$(18) \quad \frac{dM}{dX} = \frac{dN}{dT}.$$

En outre, si l'intégrale  $\int \frac{dH}{T}$  doit toujours devenir nulle chaque fois que les quantités  $T$  et  $X$  reprennent leurs valeurs initiales, il faut que  $\frac{dH}{T}$  soit également la différentielle totale d'une fonction de  $T$  et de  $X$ . Mais puisque, en vertu de (17), nous pouvons écrire :

$$(19) \quad \frac{dH}{T} = \frac{M}{T} dT + \frac{N}{T} dX,$$

nous aurons entre les coefficients différentiels de cette équation la condition suivante, qui correspond à l'équation (18) :

$$(20) \quad \frac{d}{dX} \left( \frac{M}{T} \right) = \frac{d}{dT} \left( \frac{N}{T} \right).$$

En effectuant les différentiations, on obtiendra :

$$(21) \quad \frac{1}{T} \frac{dM}{dX} = \frac{1}{T} \frac{dN}{dT} - \frac{N}{T^2},$$

et, en vertu de (18), il en résultera

$$(22) \quad N = 0.$$

La quantité  $N$  est, d'après (17), le coefficient différentiel de  $H$  par rapport à  $X$ ; et pour qu'il soit nul dans tous les cas, il

faut que  $H$  soit indépendant de  $X$ ; or comme  $X$  désigne une quantité arbitraire indépendante de  $T$ , et qui détermine, simultanément avec celle-ci, l'état du corps, il s'ensuit que  $H$  ne peut être fonction que de  $T$ .

## § 8.

Cette dernière proposition semble, d'après les idées généralement reçues, être en contradiction avec des faits établis. Pour éclaircir ce point, je choisirai d'abord comme exemple un cas bien connu, et particulièrement propre à faire saisir la différence entre ma manière de voir et la manière habituelle; c'est celui de l'eau dans ses différents états. Nous pouvons obtenir l'eau à la même température sous l'état liquide et sous l'état solide, et la proposition précédente affirme que la quantité de chaleur qu'elle contient sera la même dans les deux cas. Cette affirmation paraît être en contradiction avec l'expérience. La chaleur spécifique de la glace n'est qu'environ la moitié de celle de l'eau, et ce fait semble donner lieu à la conclusion suivante : si, à une certaine température donnée, une unité de poids de glace et une unité de poids d'eau renfermaient réellement la même quantité de chaleur, pour élever ou abaisser également leurs températures, on devrait communiquer ou retirer à l'eau plus de chaleur qu'à la glace, et, par suite, l'égalité des quantités de chaleur ne pourrait subsister à une autre température. Entre l'eau et la vapeur on trouverait une différence analogue, puisque la chaleur spécifique de la vapeur est beaucoup plus faible que celle de l'eau.

Pour expliquer cette différence, je rappellerai qu'une partie seulement de la quantité de chaleur qu'un corps reçoit quand il s'échauffe, sert à accroître la chaleur réellement existante, et que l'autre partie est consommée en travail. Or, je pense que la différence des chaleurs spécifiques dans les trois états d'agrégation de l'eau provient de ce que la partie de la chaleur qui est consommée en travail est fort différente,

et notablement plus grande à l'état liquide que dans les deux autres états <sup>1)</sup>.

Nous devons donc distinguer ici la chaleur spécifique observée de la vraie [capacité calorifique], par laquelle on doit multiplier la variation de température  $dT$  pour obtenir l'accroissement correspondant de la quantité de chaleur réellement existante; et je pense, d'après la proposition précédente, devoir admettre que la vraie [capacité calorifique] de l'eau est la même dans ses trois états d'agrégation; et naturellement ce qui est vrai sous ce rapport pour l'eau doit l'être également pour les autres substances. Pour déterminer expérimentalement la vraie [capacité calorifique] d'une substance, on devrait l'employer à l'état de vapeur très-surchauffée, et à un degré de dilatation tel que cette vapeur puisse être considérée sans erreur sensible comme un gaz parfait; et l'on déterminerait alors sa chaleur spécifique sous volume constant <sup>2)</sup>.

Rankine ne partage pas mon opinion relativement à la [capacité calorifique] dans les différents états d'agrégation. Il

1) J'ai déjà émis cette idée dans mon premier Mémoire sur la théorie mécanique de la chaleur; je dis, en effet, dans une note [p. 24] qui se rapporte à la diminution de la cohésion de l'eau pour des températures croissantes: « De là résulte en même temps que l'on ne peut regarder comme libre qu'une partie de la quantité de chaleur que l'eau a reçue du dehors pour s'échauffer, tandis que l'autre partie a été consommée pour vaincre la cohésion. Il y a accord entre cette manière de voir et cette circonstance que l'eau a une chaleur spécifique beaucoup plus considérable que la glace, et probablement aussi que la vapeur. » Les expériences de Regnault sur la chaleur spécifique des gaz et des vapeurs n'avaient pas encore été publiées, et les traités donnaient pour la chaleur spécifique de la vapeur d'eau le nombre 0,847 trouvé par de la Roche et Bérard; mais j'avais déjà conclu alors, des raisons théoriques qui précèdent, que ce nombre devait être beaucoup trop grand, et c'est cette conjecture qui est exprimée dans les derniers mots de la note citée: « et probablement aussi que la vapeur. »

2) [Dans l'Addition B à ce Mémoire se trouve une table qui donne, pour les gaz et les vapeurs dont Regnault a déterminé les chaleurs spécifiques sous pression constante, leurs chaleurs spécifiques sous volume constant, calculées d'après les principes de la théorie mécanique de la chaleur.]

dit à la page 307 de son *Manual of the Steam Engine*: « La vraie chaleur spécifique d'une substance quelconque est constante, quelle que soit sa densité, aussi longtemps qu'elle garde le même état solide, liquide ou gazeux; mais le passage de l'un à l'autre de ces états est souvent lié à un changement, quelquefois considérable, de la vraie chaleur spécifique. » Pour ce qui concerne l'eau il dit à la même page que sa vraie chaleur spécifique à l'état liquide est probablement à peu près égale (*equal sensibly*) à la chaleur spécifique apparente, tandis que d'après l'opinion que j'ai émise elle doit être inférieure à la moitié de celle-ci.

Si Rankine admet que dans les différents états d'agrégation la vraie [capacité calorifique] puisse être différente, je ne vois pas pourquoi on doit la regarder comme constante aussi longtemps que cet état ne change pas. Dans un même état d'agrégation, à l'état solide par exemple, il se présente dans l'arrangement des molécules des changements à la vérité moins importants, mais au fond de même nature que ceux qui sont liés au passage d'un état à un autre; il me semble donc arbitraire de nier pour les petits changements ce que l'on accorde pour les grands. Je ne puis me rallier sur ce point à la manière de voir de l'ingénieur mathématicien anglais; au contraire, en m'en tenant tout simplement à la loi que j'ai posée sur la force active de la chaleur, il me paraît qu'il n'y a de possible que l'un des deux cas suivants. Ou cette loi est exacte, et alors la vraie [capacité calorifique] est constante, aussi bien dans les différents états d'agrégation que dans le même état; ou bien elle ne l'est pas, et dans ce cas nous ne connaissons rien de déterminé sur la vraie [capacité calorifique], et elle peut être différente, aussi bien dans un même état d'agrégation, que dans les différents états.

## § 9.

Je crois même devoir donner à cette loi, si elle est exacte, une extension plus considérable, en l'appliquant aux combinaisons et aux décompositions chimiques.

La séparation des substances combinées chimiquement est aussi un accroissement de la disgrégation, de même que la combinaison chimique de substances auparavant séparées en est une diminution; on peut donc soumettre ces phénomènes aux mêmes considérations que la formation et la condensation de la vapeur. Il résulte de plusieurs faits connus que, dans ces cas, la chaleur opère aussi un accroissement de disgrégation, puisque beaucoup de combinaisons sont décomposées en leurs éléments par la chaleur, comme l'oxyde de mercure, et même l'eau à une température très-élevée. On pourrait peut-être objecter que dans d'autres cas une élévation de température sert à activer la combinaison de deux substances, que l'hydrogène et l'oxygène par exemple ne se combinent pas à une basse température, mais bien à une température élevée. Mais je crois qu'ici la chaleur n'exerce qu'une action secondaire, en contribuant à mettre les atomes dans des positions telles que les forces en vertu desquelles ils cherchent à s'unir, puissent entrer en activité. D'après ma manière de voir la chaleur ne peut jamais tendre à réunir des molécules, elle tend toujours au contraire à les séparer.

Une autre circonstance, qui rend dans ce cas l'analyse plus difficile, c'est qu'il a toujours été supposé, dans les conclusions tirées jusqu'à présent, que les modifications peuvent avoir lieu d'une manière continue et réversible, ce qui n'a ordinairement pas lieu pour les phénomènes chimiques tels que nous les produisons. Il y a des cas toutefois où cette condition est remplie, surtout dans les modifications chimiques qui s'effectuent sous l'influence de forces électriques. Nous pouvons, au moyen du courant galvanique, produire d'une manière simple des combinaisons et des décompositions chimiques; dans ce cas, la cellule dans laquelle s'effectue le phénomène chimique est elle-même un élément galvanique, dont la force électro-motrice contribue à fortifier le courant, ou doit être vaincue par d'autres forces électro-motrices, de sorte que dans un cas il y a gain, dans l'autre consommation de travail.

Je pense que nous pourrions d'une manière analogue diri-

ger à notre gré, dans tous les cas, la combinaison ou la séparation des substances, en gagnant ou en consommant du travail, si nous possédions les moyens d'agir sur les atomes isolés, et de les placer l'un relativement à l'autre dans les positions voulues. Je crois aussi que la chaleur, abstraction faite de ses effets secondaires, a dans tous les phénomènes chimiques une tendance déterminée à s'opposer à l'union des atomes et à en activer la séparation, et que la puissance de cette action est également soumise à la loi générale énoncée plus haut.

S'il en est ainsi, la proposition tirée de cette loi doit pouvoir s'appliquer ici, et un composé chimique doit contenir tout autant de chaleur que ses éléments en contiendraient à la même température. De là résulte que la vraie [capacité calorifique] d'une combinaison doit pouvoir se déduire simplement des vraies [capacités calorifiques] des corps simples qui y entrent <sup>1)</sup>. Si l'on a égard, pour cet objet, à la relation connue entre les chaleurs spécifiques des corps simples et leurs poids atomiques, relation que je crois non-seulement approximative, mais rigoureuse, pour les vraies [capacités calorifiques], on voit quelles grandes simplifications la loi énoncée peut apporter, si elle est exacte, à la théorie de la chaleur.

## § 10.

Après ces développements je puis aborder la généralisation du principe de l'équivalence des transformations.

Dans le paragraphe 1, j'ai fait mention de deux espèces de transformations, en premier lieu, la transformation du travail en chaleur, et réciproquement; en second lieu, la trans-

1) [L'Addition B citée plus haut renferme, en substance, une note que j'ai publiée dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, et qui permet de vérifier jusqu'à quel point les chaleurs spécifiques sous volume constant, calculées pour une série de gaz d'après les données expérimentales de Regnault, satisfont à la proposition énoncée dans le texte relativement aux vraies capacités calorifiques. 1864.]



mission de chaleur entre des corps de différentes températures. Nous y ajouterons maintenant une troisième espèce de transformation, le changement de disgrégation d'un corps, et nous regarderons comme une transformation positive l'accroissement de la disgrégation, comme une transformation négative, son décroissement.

Cherchons d'abord une relation entre la première et la dernière transformation, et pour cela, revenons aux circonstances dont il a déjà été question au § 3.

Lorsque la disgrégation d'un corps change d'une manière réversible, ce changement est lié à une transformation de chaleur en travail ou *vice versa*, et nous pourrions déterminer les valeurs d'équivalence des deux espèces de transformations, en comparant entre elles celles qui s'effectuent simultanément.

Supposons d'abord qu'il s'effectue un changement déterminé d'arrangement à des températures différentes; la quantité de chaleur qui sera transformée en travail, ou produite par du travail, sera différente et, d'après la loi qui précède, proportionnelle à la température absolue. Considérons maintenant comme équivalentes les transformations qui correspondent à une seule et même modification d'arrangement, il en résultera que, pour déterminer les valeurs d'équivalence de ces transformations, nous devons diviser les quantités de chaleur respectives par les températures absolues correspondantes. La production de la quantité de chaleur  $Q$  par du travail doit donc, si elle s'effectue à la température  $T$ , avoir la valeur d'équivalence

$$\frac{Q}{T} \cdot \text{Const.};$$

et si nous faisons égale à l'unité la constante, qui est arbitraire, nous obtiendrons l'expression donnée au paragraphe 1.

Supposons, en second lieu, qu'il s'opère à une température déterminée diverses modifications d'arrangement, liées à un accroissement de disgrégation; et convenons de regarder comme équivalents des accroissements de disgrégation pendant les-

quels la même quantité de chaleur est transformée en travail, en prenant pour leur valeur d'équivalence celle de la transformation simultanée de chaleur en travail, en grandeur absolue, mais en signe contraire; nous aurons ainsi une base pour la détermination des valeurs d'équivalence des changements de disgrégation.

En combinant ces deux règles, nous pouvons également obtenir la valeur d'équivalence d'un changement de disgrégation qui s'effectue à différentes températures, et nous arriverons à l'expression donnée au paragraphe 5. Soit en effet  $dL$  un élément de travail produit pendant le changement de disgrégation, et qui a consommé la quantité de chaleur  $A dL$ ; représentons par  $Z - Z_0$  la valeur d'équivalence du changement de disgrégation, nous aurons :

$$Z - Z_0 = A \int \frac{dL}{T}.$$

Quant à la transformation de seconde espèce, la transmission de chaleur entre des corps de différentes températures, elle ne peut avoir lieu, pour des changements d'état réversibles, que si à une température il y a de la chaleur transformée en travail, et à une autre du travail transformé en chaleur; cette seconde espèce de transformation est donc déjà comprise parmi celles de la première espèce. En général, du reste, dans l'établissement des formules mathématiques, on peut toujours, comme je l'ai dit dans un autre Mémoire <sup>1)</sup>, regarder une transformation de seconde espèce comme une combinaison de deux transformations de première espèce.

Revenons maintenant à l'équation (II.) :

$$\int \frac{dQ + dH}{T} + \int dZ = 0,$$

où  $dH$  est l'accroissement de la quantité de chaleur existante

1) [Mémoire IV.]

dans le corps, pendant un changement d'état infiniment petit, et  $dQ$  la quantité de chaleur cédée simultanément par le corps.

La somme  $dQ + dH$  sera donc, si elle est positive, la quantité de chaleur produite par du travail; si elle est négative, la quantité de chaleur transformée en travail. D'après cela, la première intégrale est la valeur d'équivalence de toutes les transformations de première espèce; la seconde représente les transformations de troisième espèce, et, d'après l'équation, la somme de toutes ces transformations doit être nulle.

D'après cela, le principe, en ce qui concerne les changements d'état réversibles, peut s'énoncer de la manière suivante :

*Si l'on prend  $\frac{Q}{T}$  pour la valeur d'équivalence de la production de la quantité de chaleur  $Q$ , à la température absolue  $T$ , par du travail, on peut introduire comme deuxième transformation corrélative une quantité qui se rapporte à la modification d'arrangement du corps, et qui est complètement déterminée par l'état initial et l'état final de celui-ci; et cette quantité satisfait à la condition que pour tout changement d'état réversible la somme algébrique des transformations est nulle.*

## § 11.

Recherchons maintenant comment se modifiera ce théorème, si nous laissons de côté la condition que tous les changements d'état du corps sont réversibles.

D'après ce que nous avons dit, au paragraphe 4, des changements non réversibles, il est aisé de reconnaître que les trois espèces de transformations se comportent toutes de la manière suivante. Il ne peut pas y avoir une transformation négative sans qu'il y ait en même temps une transformation positive dont la valeur d'équivalence est au moins aussi grande que la sienne; au contraire, les transformations positives ne doivent pas nécessairement être liées à des transformations

négatives de même valeur, mais elles peuvent se présenter soit seules, soit accompagnées de transformations négatives plus faibles.

Lorsque de la chaleur doit être transformée en travail, ce qui est une transformation négative, il faut qu'il s'effectue un changement de disgrégation positif, qui ne peut pas être inférieur à la quantité déterminée que nous regardons comme équivalente.

Il en est autrement dans la transformation positive du travail en chaleur. Lorsque la force de la chaleur est vaincue par des forces opposées, et qu'il en résulte un changement de disgrégation négatif, nous savons que ces dernières forces peuvent être plus grandes qu'il n'est nécessaire pour que ce but soit atteint. La force qui est en excès peut communiquer aux particules sur lesquelles elle agit des mouvements très-rapides, et ceux-ci peuvent se transformer ensuite en ces mouvements moléculaires, que nous nommons chaleur; de sorte qu'en somme il y a plus de travail transformé en chaleur, qu'il n'en faut pour correspondre au changement de disgrégation négatif. Dans certains phénomènes, surtout dans le frottement, la transformation du travail en chaleur peut même s'effectuer sans qu'il y ait aucune transformation négative simultanée.

Ce qui précède montre en même temps comment se comporte sous ce rapport la troisième espèce de transformation, c'est-à-dire le changement de disgrégation. Le changement de disgrégation positif peut bien être plus grand, mais ne peut jamais être plus petit que la transformation corrélative de chaleur en travail; le changement de disgrégation négatif, au contraire, peut être plus petit, mais ne peut jamais être plus grand que la transformation de travail en chaleur.

Enfin, pour ce qui regarde la deuxième espèce de transformation, la transmission de chaleur entre des corps de températures différentes, j'ai cru pouvoir admettre comme un axiome résultant à l'évidence de tout ce que nous savons de la chaleur, que le passage de la chaleur d'une température plus basse à une température plus élevée, qui constitue une

transformation négative, ne peut pas s'effectuer de lui-même, c'est-à-dire sans qu'il y ait une transformation positive simultanée. Au contraire, le passage inverse de la chaleur d'une température plus élevée à une température plus basse peut fort bien avoir lieu sans transformation négative simultanée.

Reprenons, en ayant égard à ces circonstances, le développement du paragraphe 5 qui nous a conduit à l'équation (II). L'équation (2) du même paragraphe exprime le rapport qui doit exister entre un changement de disgrégation infiniment petit, et le travail effectué en même temps par la chaleur, sous la condition que le changement soit réversible. Si cette dernière condition ne doit pas être remplie, le changement de disgrégation, dans le cas où il est positif, pourra être plus grand que la valeur calculée au moyen du travail; dans le cas où il est négatif, il pourra être plus petit en valeur absolue, ce qui s'exprimera algébriquement par le signe  $>$ . Au lieu de l'équation (2), nous devons donc écrire :

$$(2_a) \quad dZ \geq \frac{AdL}{T}.$$

Substituant dans l'équation (1), nous obtiendrons au lieu de (3) :

$$(3_a) \quad \frac{dQ + dH}{T} + dZ \geq 0.$$

Il s'agit encore de savoir quelle influence exercerait sur les formules l'existence d'une transmission directe de chaleur, dans l'intérieur du corps, entre des parties de différentes températures.

Pour le cas où le corps n'a pas la même température en tous ses points, l'expression différentielle (3<sub>a</sub>) ne doit pas se rapporter au corps tout entier, mais à une partie dont la température est uniforme; si la température varie dans le corps d'une manière continue, le nombre des parties devra être considéré comme infiniment grand. Par l'intégration, l'on réunira en une seule toutes les expressions qui se rapportent à ces différentes parties, en étendant l'intégrale non-

seulement aux changements qui s'effectuent dans une seule partie, mais encore à ceux qui ont lieu dans toutes celles-ci. C'est dans la formation de cette intégrale que l'on doit avoir égard à la transmission de chaleur qui s'opère entre les différentes parties.

Il faut remarquer que  $dQ$  est un élément de chaleur que le corps considéré cède ou enlève à un corps étranger qui ne sert que comme réservoir de chaleur; par suite, lorsqu'on ne s'occupe que de la chaleur transmise entre les différentes parties du corps lui-même, cet élément n'entre pas en considération. Pour exprimer mathématiquement cette transmission de chaleur, il faut que la quantité de chaleur  $H$  décroisse dans l'une des parties, et augmente d'autant dans l'autre; nous n'avons donc à porter notre attention que sur le terme  $\frac{dH}{T}$  de l'équation (3<sub>a</sub>). Imaginons donc que la quantité de chaleur infiniment petite  $dH$  passe d'une partie du corps à la température  $T_1$  à une autre de température  $T_2$ , il en résultera les termes infiniment petits suivants qui seront contenus dans l'intégrale :

$$-\frac{dH}{T_1} \quad \text{et} \quad +\frac{dH}{T_2};$$

et comme  $T_1$  est plus grand que  $T_2$ , le terme positif l'emportera sur le négatif, et leur somme algébrique sera positive. Il en sera de même pour tout élément de chaleur transmis; la modification que subira l'intégrale de l'expression différentielle (3<sub>a</sub>) en vertu de ces transmissions, ne consistera donc qu'en ce qu'il s'ajoutera encore une quantité positive à la valeur qu'aurait eue cette intégrale sans ces transmissions. Et comme, en vertu de (3<sub>a</sub>), cette dernière valeur ne peut pas être plus petite que zéro, il en résulte à plus forte raison qu'elle ne pourra pas le devenir par l'addition d'une quantité positive.

Nous pouvons donc, en ayant égard à toutes les circonstances qui se présentent dans des modifications non réversibles, écrire en général, au lieu de l'équation (II.) :

$$(II_a.) \quad \int \frac{dQ + dH}{T} + \int dZ \geq 0.$$

Le principe exprimé dans le paragraphe 1 pour des cycles fermés seulement, et représenté par la relation (I<sub>a</sub>), se présente donc actuellement sous une forme plus générale, et peut s'énoncer comme suit :

*La somme algébrique de toutes les transformations qui s'effectuent dans tout changement d'état ne peut être que positive; à la limite, elle peut être nulle.*

J'ai donné, dans un autre Mémoire [Mémoire IV], le nom de transformations qui se compensent à deux transformations égales et de signes contraires, et qui se détruisent en conséquence dans la somme algébrique. D'après cela, le principe précédent peut se mettre sous la forme plus simple que voici :

*Des transformations non compensées ne peuvent être que positives <sup>1)</sup>.*

---

1) [Je donnerai ici quelques explications sur le choix que j'ai fait quant aux signes des transformations, parce que je n'aurais pas pu en indiquer la raison à l'endroit où j'ai dû le décider, sans empiéter sur la suite. Si l'on ne fixait son attention que sur les transmissions de chaleur entre des corps de différentes températures, on pourrait croire qu'il eût été plus convenable de regarder comme une transformation positive une transmission de chaleur d'un corps froid à un corps plus chaud, et la transmission inverse comme une transformation négative. Mais comme on n'a pas affaire seulement aux transmissions de chaleur, mais encore à deux autres espèces de transformations qui s'y rattachent, on ne doit pas choisir les signes en cherchant seulement à les mettre d'accord avec l'usage en ce qui regarde les transmissions de chaleur; il faut surtout chercher un caractère distinctif propre qui soit commun aux trois espèces de transformations. Ce caractère est fourni par le principe énoncé dans le texte. Les trois transformations peuvent s'effectuer, dans un sens, d'elles-mêmes, c'est-à-dire sans compensation; dans l'autre sens, au contraire, avec compensation seulement. Il règne donc dans la nature une tendance générale vers des transformations dans un sens déterminé. C'est cette tendance que j'ai prise pour norme; j'ai regardé comme positives les transformations qui suivent cette tendance, et comme négatives celles qui lui sont contraires. 1864.]

§ 12.

Pour terminer, étudions d'une manière plus approfondie l'intégrale  $\int \frac{dH}{T}$ , dont nous avons fait plusieurs fois usage.

Nous appellerons cette intégrale, prise depuis un état initial donné jusqu'à l'état actuel du corps, la valeur de transformation de la chaleur du corps comptée à partir d'un état initial donné. Car, si du travail se transforme d'une manière quelconque en chaleur, ou de la chaleur en travail, et que la quantité de chaleur existante dans le corps se trouve par là modifiée, l'accroissement ou le décroissement de cette intégrale donne la valeur d'équivalence des transformations qui se sont opérées. Si, en outre, il y a dans l'intérieur du corps ou d'un système de corps des transmissions de chaleur entre des parties de températures différentes, la valeur d'équivalence de ces transmissions sera aussi représentée par l'accroissement ou le décroissement de cette intégrale, si on l'étend à tout le système de corps considéré.

Pour pouvoir effectuer l'intégration indiquée, nous devons connaître la relation qui existe entre la quantité de chaleur  $H$  et la température  $T$ . En nommant  $m$  la masse d'un corps,  $c$  sa vraie [capacité calorifique], si la température de toute sa masse varie de  $dT$ , nous aurons :

$$(23) \quad dH = mcdT.$$

La vraie [capacité calorifique] d'un corps est, d'après ce qui a été dit plus haut, indépendante de l'arrangement de ses particules; or, comme il existe un état, celui de gaz parfait, pour lequel les données expérimentales actuelles aussi bien que les considérations théoriques concluent sans aucun doute que la vraie [capacité calorifique] est indépendante de la température, on peut tirer la même conclusion pour les autres états, et regarder en général la vraie [capacité calorifique] comme constante. De là résulte que la quantité de chaleur

existant dans un corps est simplement proportionnelle à sa température absolue, et que l'on peut poser :

$$(24) \quad H = mcT.$$

Pour le cas où le corps n'est pas homogène, mais composé de parties de différentes substances qui ont toutes la même température  $T$ , on peut encore appliquer l'équation précédente, en y donnant à  $c$  la valeur moyenne qu'il prend pour tout le corps. Si au contraire la température est différente dans les différentes parties, on doit d'abord appliquer cette équation à chacune de ces parties, et faire ensuite la somme. Si pour plus de généralité nous supposons que la température varie d'une manière continue, de sorte qu'on doit partager le corps en une infinité de parties, l'équation deviendra :

$$(25) \quad H = \int cT dm.$$

Si l'on substitue ces expressions dans l'intégrale précédente qui représente la valeur de transformation de la chaleur du corps, et si l'on désigne par  $T_0$  la température initiale, on obtiendra pour le cas particulier où la température est la même en tous les points :

$$(26) \quad \int \frac{dH}{T} = mc \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T}{T_0},$$

et pour tous les cas en général :

$$(27) \quad \int \frac{dH}{T} = \int c \ln \frac{T}{T_0} dm.$$

Si la disgrégation d'un corps change sans qu'il lui soit communiqué ou retiré de chaleur du dehors, la consommation ou la production de chaleur qui est liée au changement de disgrégation fera varier la quantité de chaleur qu'il contient ; on peut donc se demander quel devra être le changement de disgrégation pour produire une certaine variation de température, à supposer que tous les changements d'état

soient réversibles. Dans ce cas on doit employer l'équation (H.), et y poser  $dQ = 0$ , ce qui la transforme en :

$$(28) \quad \int \frac{dH}{T} + \int dZ = 0.$$

Supposons pour plus de simplicité que la température du corps varie d'une manière uniforme, de sorte que  $T$  ait toujours la même valeur dans toutes ses parties, on pourra employer l'équation (26) à la détermination de la première des deux intégrales, et l'on obtiendra ainsi pour le changement de disgrégation cherché l'équation :

$$(29) \quad Z - Z_0 = mc \ln \frac{T_0}{T}.$$

Si l'on voulait ramener un corps au zéro absolu de température, le changement de disgrégation deviendrait infiniment grand, puisqu'il faudrait poser dans ce cas  $T = 0$  dans la formule précédente. Cela démontre en principe qu'il est impossible, par quelques changements d'état que ce soit d'un corps, de produire un froid tel que l'on atteigne le zéro absolu de température.

1) [Si l'on ne veut pas supposer que la température soit égale et se modifie uniformément dans toutes les parties du corps, on devra écrire :

$$Z - Z_0 = \int c \ln \frac{T_0}{T} dm$$

au lieu de l'équation (29). 1864.]

**Addition A. Page 265.**

SUR QUELQUES DÉNOMINATIONS.

La théorie mécanique de la chaleur a introduit dans la science quelques nouvelles notions qui reviennent si souvent dans les questions qui se rapportent à la chaleur, qu'il est à désirer qu'elles reçoivent des noms simples et précis.

J'ai partagé en trois parties la chaleur que l'on doit communiquer à un corps pour modifier d'une manière quelconque son état : 1° l'accroissement de la chaleur réellement existante dans le corps; 2° la chaleur consommée par le travail intérieur; 3° la chaleur consommée par le travail extérieur. De ces trois quantités de chaleur, la dernière ne peut se déterminer que pour autant qu'on connaisse toute la marche des modifications que le corps a subies; pour la détermination des deux premières, au contraire, il n'est pas nécessaire de connaître cette marche; il suffit que l'état initial et l'état final du corps soient donnés. Si donc on suppose connu l'état initial d'où le corps passe successivement à d'autres états arbitraires, on peut regarder les deux quantités de chaleur (1) et (2) comme deux grandeurs qui sont complètement déterminées par l'état actuel du corps. On peut en dire autant de la somme de ces quantités de chaleur, que j'ai désignée par  $U$  et qui est d'une grande importance, puisqu'elle se présente dans la première équation fondamentale de la théorie mécanique de la chaleur (équation (IIa) du Mémoire I, p. 34, et équation (I.) du Mémoire IV, p. 134).

Comme la définition que j'ai donnée de cette grandeur, qu'elle est la somme de la quantité de chaleur sensible introduite dans le corps et de celle qui a été consommée par le travail intérieur, est trop longue pour pouvoir servir de dénomination à cette grandeur, différents auteurs ont proposé des noms plus simples. Comme je l'ai déjà dit en

note, p. 265, Thomson a fait choix de l'expression *the mechanical energy of a body in a given state*\*, Kirchoff du mot *Wirkungsfunktion*\*\* . En outre, Zeuner dans son ouvrage intitulé : *Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie*\*\*\* a nommé cette même quantité *U die innere Wärme des Körpers*\*\*\*\*.

Ce dernier nom ne me semble pas répondre entièrement à la signification de la quantité  $U$ , puisque ce n'est qu'une partie de celle-ci qui représente de la chaleur existant réellement comme chaleur dans le corps, c'est-à-dire de la force vive des mouvements moléculaires, tandis que l'autre partie est relative à de la chaleur consommée par le travail intérieur, et qui, par conséquent, n'existe plus comme chaleur. Ce n'est pas à dire que Zeuner ait eu l'intention d'exprimer par ce nom que toute la quantité de chaleur représentée par  $U$  existe réellement dans le corps comme chaleur; ce nom, toutefois, pourrait être aisément pris dans ce sens.

Des deux autres expressions citées plus haut, le mot *énergie* employé par Thomson me paraît surtout convenable, d'autant plus que Rankine a proposé de comprendre sous le nom d'énergie la chaleur et tout ce qui peut la remplacer. C'est à cette dernière expression que je me rallie, et je nommerai la quantité  $U$  l'*énergie du corps*.

Il y a toutefois une remarque à faire à ce sujet. On ne peut pas mesurer toute l'énergie d'un corps, mais seulement l'accroissement d'énergie qui est survenu pendant que le corps a passé d'un état initial à son état actuel. Si nous supposons l'état initial connu, l'accroissement d'énergie pour chaque état du corps sera une quantité complètement déterminée. Il s'agit de savoir si, sous le nom d'*énergie du corps*, on entendra l'accroissement d'énergie à partir de cet état initial, ou si l'on y renfermera également l'énergie que le corps possédait à cet état initial. Dans ce dernier cas, où il s'agit de l'énergie totale du corps, on doit ajouter à l'accroissement d'énergie une constante inconnue relative à l'état initial. Mais il n'est naturellement pas nécessaire d'écrire explicitement cette constante; on peut la supposer renfermée implicitement dans l'expression.

Comme la quantité  $U$  se compose de deux parties différentes que l'on doit souvent considérer isolément, il ne suffit pas d'avoir donné un nom à  $U$ ; il faut encore en trouver un pour chacune de ses deux parties.

La première ne présente aucune difficulté : la chaleur qui existe

\* L'énergie mécanique d'un corps dans un état donné.

\*\* Fonction d'activité.

\*\*\* Éléments de la théorie mécanique de la chaleur.

\*\*\*\* La chaleur intérieure du corps.

réellement dans le corps peut se nommer simplement *la chaleur du corps*, ou *le contenu de chaleur du corps*.

La seconde partie est plus difficile à nommer à cause d'une circonstance qui est, du reste, fâcheuse pour la théorie mécanique de la chaleur elle-même; la chaleur et le travail, en effet, ont des unités de mesure différentes: pour la première, on prend pour unité la quantité de chaleur nécessaire pour élever l'unité de poids d'eau de 0° à 1°; l'unité de travail, au contraire, est représentée par le produit de l'unité de poids et de l'unité de longueur; en mesures françaises, c'est le kilogrammètre.

Comme la théorie mécanique de la chaleur admet que de la chaleur se transforme en travail et du travail en chaleur, et que l'un peut donc se remplacer par l'autre, on est souvent dans le cas d'ajouter de la chaleur et du travail. Mais puisque les unités sont différentes, on ne peut pas dire, en pareil cas, que la grandeur ainsi formée est *la somme de la chaleur et du travail*, mais: *la somme de la chaleur et de la quantité de chaleur équivalente au travail*, ou: *la somme du travail et de la quantité de travail équivalente à la chaleur*.

Pour éviter cet inconvénient, Rankine a pris dans ses écrits pour unité de chaleur celle qui est équivalente à une unité de travail. Quoique, au point de vue théorique, cette mesure de la chaleur soit parfaitement rationnelle, il y a cependant de grandes difficultés qui s'opposent à ce qu'on l'adopte généralement. D'un côté, il est toujours difficile de remplacer une mesure usitée; d'un autre côté, l'unité de chaleur actuelle est intimement liée aux méthodes calorimétriques ordinaires, qui sont fondées pour la plupart sur l'échauffement de l'eau, de sorte qu'elle n'exige que de faibles réductions basées sur des mesures positives; l'unité de chaleur de Rankine, au contraire, outre qu'elle exige les mêmes réductions, suppose encore connu l'équivalent mécanique de la chaleur, qui n'est déterminé qu'approximativement. Si donc on ne peut pas s'attendre à ce que la mesure mécanique de la chaleur soit généralement adoptée, il faudra toujours, quand la chaleur intervient dans des équations, commencer par dire si l'on emploie l'unité ordinaire ou l'unité mécanique, et l'inconvénient signalé plus haut ne sera pas levé par le procédé de Rankine.

Je ne permettrai donc de proposer un autre moyen pour éviter cet inconvénient. La chaleur et le travail continueront à se mesurer chacun par son unité propre, la chaleur par la calorie, et le travail par l'unité mécanique de travail. Mais à côté du travail mesuré mécaniquement, on aurait encore une autre grandeur qui serait *le travail mesuré en chaleur*, c'est-à-dire *la valeur numérique du travail que*

*l'on obtient lorsqu'on prend pour unité de travail la quantité de travail qui équivaut à l'unité de chaleur*. Ce travail exprimé au moyen d'une autre unité de mesure recevrait un nom particulier. Je proposerais de l'appeler en allemand *Werk*\*.

Le mot *œuvre* répond à l'anglais *work*, et lorsque le mot *travail* a été introduit dans la mécanique, il eût peut-être mieux valu employer à sa place le mot *œuvre*. Mais puisque le mot *travail* a passé en usage, on peut tirer parti de cette circonstance qu'il y a un second mot ayant au fond la même signification, et les employer tous deux pour représenter la même grandeur, mais rapportée à des unités différentes. Si la mesure mécanique de la chaleur proposée par Rankine était généralement adoptée, *travail* et *œuvre* deviendraient identiques.

Au moyen de ce mot *œuvre*, on peut exprimer très-aisément les phénomènes qui se présentent dans la théorie mécanique de la chaleur. La chaleur et l'œuvre sont deux quantités qui peuvent se transformer l'une dans l'autre et se remplacer mutuellement, de manière que les quantités qui se remplacent l'une l'autre ont des valeurs numériques égales. On peut donc ajouter et soustraire sans aucune transformation la chaleur et l'œuvre.

Si nous considérons le travail effectué par le changement d'état d'un corps, ce travail, mesuré en calories, se nommera *l'œuvre effectuée*, et nous aurons à distinguer *l'œuvre intérieure* et *l'œuvre extérieure*. Cette dernière, comme nous l'avons souvent fait remarquer dans les Mémoires précédents, dépend de toute la voie des modifications; la première, au contraire, est complètement déterminée par l'état initial et l'état final du corps. Si donc l'état initial est supposé connu, on peut regarder l'œuvre intérieure comme une quantité qui ne dépend que de l'état actuel du corps.

De même que nous avons dit *contenu de chaleur du corps*, nous pourrions dire aussi *contenu d'œuvre du corps*. Mais nous aurons à faire sur cette notion la même remarque que celle que nous avons faite plus haut sur l'énergie. On peut entendre par cette expression, soit l'accroissement de l'œuvre intérieure à partir d'un état initial donné, soit le contenu d'œuvre tout entier. Dans ce dernier cas, on imaginera que l'on ait ajouté à l'accroissement d'œuvre une constante in-

\* Le mot français *œuvre* est précisément l'équivalent du mot allemand *Werk* proposé par Clausius, et du mot anglais *work*. Nous emploierons donc toujours par la suite le mot *œuvre* partout où l'auteur se sert du mot *Werk*. Ainsi, dans les lignes suivantes, l'auteur parle de la distinction qu'il établit entre *Werk* et *Arbeit*; nous avons cru pouvoir l'appliquer littéralement aux mots français correspondants *œuvre* et *travail*. (Note du traducteur.)

connue relative à l'état initial; et même on pourra généralement sous-entendre cette constante, et la supposer implicitement renfermée dans l'expression.

Cette remarque peut s'appliquer également au contenu de chaleur. Sous ce nom on peut entendre, soit un accroissement de chaleur compté à partir d'un état initial arbitraire, soit toute la chaleur contenue; dans ce dernier cas, il faudra ajouter à l'accroissement de chaleur une constante relative à l'état initial. La seule différence consiste en ce que pour le contenu d'œuvre la constante est tout à fait inconnue, tandis que pour le contenu de chaleur elle peut être déterminée approximativement, puisqu'on connaît assez exactement le zéro absolu de température.

Si nous faisons la somme du contenu de chaleur et du contenu d'œuvre, cette somme sera notre quantité U ou l'énergie du corps. Au lieu du mot *énergie*, nous pourrions donc employer l'expression, à la vérité un peu plus longue, *contenu de chaleur et d'œuvre* du corps.

A l'introduction du mot *œuvre* peut se rattacher, ce me semble, une dénomination utile. Jusqu'aujourd'hui on a donné le nom de *chaleur latente* à la chaleur qui disparaît dans la fusion ou l'évaporation. Ce nom a été imaginé à une époque où l'on croyait que la chaleur qui disparaît pour nos sens par la fusion ou l'évaporation existait encore dans le corps, mais sous un état particulier où elle est cachée pour nous. Cette manière de voir n'est plus exacte d'après la théorie mécanique de la chaleur. Toute la chaleur réellement existante est aussi sensible; mais la chaleur qui a disparu par la fusion ou l'évaporation a été consommée en travail, et n'existe, par conséquent, plus comme chaleur. Je proposerai donc de dire, au lieu de *chaleur latente*: *chaleur d'œuvre* (*Werkwärme*)\*.

Pour distinguer les deux parties de la chaleur latente que j'ai nommées chaleur consommée par le travail intérieur et le travail extérieur, on peut employer les expressions de: *chaleur d'œuvre intérieure* et *chaleur d'œuvre extérieure*. Il est à remarquer, en outre, qu'une grande partie de la chaleur que l'on doit communiquer à un corps pour l'échauffer sans modifier son état d'agrégation (*Aggregatzustand*), et que l'on regardait habituellement comme de la *chaleur libre*, tombe dans la même catégorie que celle qu'on appelait *chaleur latente*, et pour laquelle je propose le nom de *chaleur d'œuvre*. L'élévation

\* La composition de ce mot est tout à fait identique à celle des mots *Verdampfungswärme* et *Schmelzwärme* qui ont passé en usage dans la langue allemande; comme ceux-ci se traduisent en français par *chaleur de vaporisation* et

de température d'un corps est, en général, accompagnée d'une modification dans la disposition de ses molécules; cette modification a ordinairement pour conséquence un changement sensible de volume, mais elle peut avoir lieu même dans des cas où le corps ne change pas de volume. Cette modification moléculaire exige une certaine œuvre, qui peut être en partie intérieure, en partie extérieure, et cette œuvre consomme de la chaleur. La chaleur introduite dans le corps ne sert donc qu'en partie à augmenter la chaleur qu'il possède réellement, et l'autre partie doit être considérée comme chaleur d'œuvre.

Ce nom de *chaleur d'œuvre*, que je propose, n'empêche naturellement pas, dans les cas où il revient fort souvent, comme dans la vaporisation et la fusion, d'employer pour plus de concision, comme je l'ai fait dans mes Mémoires, les expressions de *chaleur de vaporisation* ou de *fusion*, au lieu de *chaleur d'œuvre de vaporisation* ou de *fusion*\*.

#### Addition B. Page 280.

##### SUR LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DES GAZ SOUS VOLUME CONSTANT.

Nous avons dit dans le Mémoire précédent que, pour déterminer la *vraie capacité calorifique* d'une substance, on devait l'employer à l'état de vapeur surchauffée à un degré de dilatation tel qu'on puisse considérer sans erreur sensible cette vapeur comme un gaz parfait, et déterminer alors sa chaleur spécifique sous volume constant. Dans la pratique, cette méthode n'est pas rigoureusement réalisable, puisque les gaz permanents même qui sont les plus éloignés de leur point de condensation, ne suivent pas exactement les lois d'un gaz parfait; pour les gaz liquéfiables, et, à plus forte raison, pour les substances qui sont liquides ou solides sous la pression atmosphérique et aux

*chaleur de fusion*, nous croyons pouvoir traduire, en suivant l'analogie, le mot *Werkwärme* par *chaleur d'œuvre*. (Note du traducteur.)

\* Cette Addition se termine dans l'ouvrage original par quelques lignes dans lesquelles l'auteur propose, comme correspondant exactement au mot *Werk*, le mot *ergon*, emprunté au grec, et qui pourrait servir de terme technique dans les langues modernes autres que l'allemand; mais comme ce mot *Werk* se traduit en français par *œuvre*, nous avons supprimé ces lignes, sur la proposition de l'auteur lui-même. (Note du traducteur.)



températures ordinaires, et ne deviennent gazeuses qu'à des températures élevées, on peut donc regarder comme certain qu'aux températures auxquelles on peut expérimenter, elles s'écartent encore considérablement de ces lois. En outre, pour les corps composés, surtout pour ceux dont la combinaison est compliquée et peu stable, il peut se faire que l'élévation et l'abaissement de température soient liés à des transformations chimiques. Ces transformations, si même elles étaient trop légères pour pouvoir être contrôlées, pourraient cependant faire que la quantité de chaleur que le gaz reçoit ou cède en vertu d'une élévation ou d'un abaissement de température sous volume constant fût très-différente de sa vraie capacité calorifique.

Malgré ces imperfections inévitables, la chaleur spécifique d'un corps à l'état gazeux et sous volume constant n'en est pas moins, des différentes chaleurs spécifiques de ce corps, celle qui est la plus propre à servir de mesure approchée pour la vraie capacité calorifique; c'est donc une quantité intéressante au point de vue théorique.

Regnault ayant récemment déterminé les chaleurs spécifiques sous pression constante d'un nombre considérable de gaz et de vapeurs, il était naturel de déduire de ces nombres, au moyen de la théorie mécanique de la chaleur, les chaleurs spécifiques sous volume constant; aussitôt que Regnault a publié les résultats de ses expériences, j'ai donc effectué ce calcul, et j'ai dressé pour mon usage un tableau des valeurs que j'ai obtenues. A la vérité, il faut remarquer que le calcul employé n'est rigoureusement exact que pour un gaz parfait; mais il donne, du moins, des résultats approximatifs pour les autres gaz. Il faut tenir compte, en outre, de cette circonstance que la détermination expérimentale de la chaleur spécifique d'un gaz sous pression constante est d'autant plus difficile, et, par suite, d'autant moins certaine que le gaz est moins permanent et s'écarte davantage des lois d'un gaz parfait. On peut donc, puisqu'on ne doit pas exiger du calcul une exactitude plus grande que celle que comportent les résultats de l'expérience, le regarder comme complètement satisfaisant pour cet objet.

J'ai cru utile aussi d'introduire une légère modification dans l'une des deux séries de nombres que Regnault a données pour les chaleurs spécifiques sous pression constante; j'ai choisi l'unité, à laquelle se rapportent les nombres de cette série un peu différente de celle de Regnault; et de même, dans la série analogue des chaleurs spécifiques sous volume constant, j'ai employé l'unité correspondante.

Regnault donne les chaleurs spécifiques des gaz de deux manières différentes. D'abord il compare les gaz entre eux, quant à leur poids,

c'est-à-dire qu'il donne pour chaque gaz la quantité de chaleur nécessaire pour élever son unité de poids d'un degré; l'unité de ces quantités est la calorie, ou la quantité de chaleur nécessaire pour élever l'unité de poids d'eau de 0° à 1°. Ensuite il compare les gaz entre eux, quant à leur volume. Il conserve la même unité de chaleur, mais il prend pour unité de volume celui qu'occupe l'unité de poids d'air atmosphérique, lorsqu'elle se trouve à la même température et sous la même pression que le gaz considéré.

Ce choix d'unités a donné à la seconde série de nombres une signification assez compliquée qui en rend l'emploi incommode. Si l'on compare les gaz en volume avec l'air atmosphérique, il est bon de choisir une unité de chaleur correspondante; pour cela, on comparera la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température d'un certain volume de gaz à celle qu'il faut employer pour échauffer de même un volume égal d'air atmosphérique à la même température et sous la même pression. Cette manière d'exprimer la chaleur spécifique des gaz était auparavant généralement en usage, et j'ai cru utile de déduire des nombres donnés par Regnault sous le titre « en volume » une autre série de nombres rapportés à cette dernière unité; ce calcul était très-simple, puisqu'il suffisait de diviser les premiers nombres par la chaleur spécifique en calories de l'unité de poids d'air atmosphérique.

J'ai de même exprimé de deux manières la chaleur spécifique sous volume constant; d'abord en poids, auquel cas l'unité de chaleur est relative à l'eau; ensuite en volume, et, dans ce cas, c'est l'air atmosphérique qui est pris pour terme de comparaison.

La table que j'ai calculée de cette manière a été insérée, en 1861, dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 106, à l'occasion d'un article de Baff, publié un peu auparavant; elle était accompagnée d'un travail dans lequel j'ai exposé en détail ce mode de calcul. Je pense que la grande importance que les précieuses recherches de Regnault ont pour la physique m'autorise à revenir sur ce sujet et à publier ici cette table. J'ai dû, toutefois, la recalculer à nouveau. Regnault avait publié, en 1853, dans les *Comptes rendus*, t. XXXVI, p. 676, les résultats provisoires de ses recherches sur la chaleur spécifique des gaz; en 1862, les recherches mêmes ont paru dans le tome II de sa *Relation des expériences*, tome qui est le XXVI des Mémoires de l'Académie de Paris. Les nombres renfermés dans ce volume ne sont pas tout à fait les mêmes que ceux qui ont été donnés dans les *Comptes rendus*, à cause de quelques corrections qui ont été apportées. Comme la table que j'ai publiée antérieurement

était calculée d'après les premiers nombres publiés par Regnault, j'ai dû recommencer le calcul en prenant les derniers pour base.

Pour faire comprendre ce calcul, il ne sera pas inutile de rappeler les lois relatives aux gaz parfaits.

La première équation caractéristique pour ces gaz, celle qui exprime les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, a été donnée sous le numéro (I.), p. 26, Mémoire I. Si nous y introduisons, au lieu de la température  $t$  comptée à partir du point de congélation de l'eau, la température absolue  $T$ , et si nous représentons la pression et le volume de l'unité de poids, comme dans cette équation, par  $p$  et  $v$ , elle deviendra :

$$(A) \quad pv = RT,$$

où  $R$  est une constante à déterminer pour chaque gaz en particulier.

La seconde équation est celle qui exprime le premier principe de la théorie mécanique de la chaleur pour des gaz parfaits. Elle est donnée sous le numéro (II), p. 46, Mémoire I, et s'écrit, si l'on introduit la température absolue  $T$  au lieu de  $t$  :

$$(B) \quad dQ = c dT + AR \frac{T}{v} dv,$$

où  $A$  est l'équivalent calorifique du travail, et où  $c$  représente, comme on le voit immédiatement, la *chaleur spécifique du gaz sous volume constant*, que l'on peut regarder, sans hésiter, comme constante, puisque les conclusions tirées dans ce Mémoire sont confirmées par les expériences de Regnault.

Nous avons déjà dit dans le Mémoire I que, puisque l'équation (A) fournit une relation entre la pression, le volume et la température, on peut choisir à volonté deux de ces quantités comme variables indépendantes, et regarder la troisième comme une fonction de celles-là. Ces deux quantités déterminent l'état du gaz, et, au moyen de leurs variations, on peut déterminer celles que subit le gaz et, par suite, la quantité de chaleur qu'il doit recevoir; pour autant, bien entendu, qu'on suppose, comme nous l'avons toujours fait dans le Mémoire I, que les modifications soient réversibles. Dans l'équation différentielle (B), on a pris la température et le volume comme variables indépendantes; mais, au moyen de l'équation (A), on peut en déduire immédiatement les équations différentielles dans lesquelles les variables indépendantes seraient, soit la température et la pression, soit la pression et le volume.

En employant les deux premières on aurait :

$$(B_1) \quad dQ = (c + AR) dT - AR \frac{T}{p} dp;$$

et en employant les secondes :

$$(B_2) \quad dQ = \frac{c}{R} v dp + \frac{c + AR}{R} p dv.$$

L'équation (B<sub>1</sub>) montre que la somme  $c + AR$  est la *chaleur spécifique du gaz sous pression constante*. Si on la désigne par  $c'$ , et qu'on exprime  $AR$  par  $c' - c$ , les trois équations précédentes deviendront :

$$(B') \quad dQ = c dT + (c' - c) \frac{T}{v} dv,$$

$$(B'_1) \quad dQ = c' dT - (c' - c) \frac{T}{p} dp,$$

$$(B'_2) \quad dQ = \frac{c}{R} v dp + \frac{c'}{R} p dv.$$

Je ferai remarquer, à cette occasion, que j'ai employé dans mes Mémoires, une autre notation que celle qui était usitée pour ces deux chaleurs spécifiques. On désignait habituellement la chaleur spécifique sous pression constante par  $c$ , et sous volume constant par  $c'$ . Mais, au point de vue de la théorie mécanique de la chaleur, cette dernière est une quantité plus simple, puisque pour un gaz parfait elle est sa vraie capacité calorifique; la chaleur spécifique sous pression constante, au contraire, est la somme de la vraie capacité calorifique et de la chaleur consommée par le travail de dilatation; elle se compose donc de deux parties essentiellement différentes; c'est pourquoi j'ai cru bon de choisir le signe le plus simple pour la grandeur la plus simple, et de désigner par  $c$  la chaleur spécifique sous volume constant, et par  $c'$  la chaleur spécifique sous pression constante.

Chacune des trois équations (B), (B<sub>1</sub>) et (B<sub>2</sub>) peut servir à effectuer les calculs relatifs aux changements d'état d'un gaz, et l'on choisira, dans chaque cas, celle des trois formes qui s'approprie le mieux au calcul. Aussi longtemps que les variables du second membre sont regardées comme indépendantes, ces équations *ne sont pas intégrables*; elles ne le deviennent que lorsqu'on donne entre ces variables une relation qui permet de ramener ces équations à des équations différentielles à deux variables seulement; cette relation détermine les modifications qu'éprouve le gaz, de telle sorte qu'on en connaît entièrement la marche.

Pour ce qui regarde les deux chaleurs spécifiques, on voit immédia-

tement quelle est la relation qui les relie entre elles. On a, en effet, l'équation (10a) du Mémoire I :

$$(a) \quad c' = c + AR.$$

Mettant pour R d'après (A) la fraction  $\frac{pv}{T}$ , et résolvant par rapport à c, nous aurons :

$$(b) \quad c = c' - \frac{Ap}{T} v.$$

Si nous supposons que cette équation se rapporte à l'air atmosphérique, et que nous désignons pour ce cas par  $c_1$ ,  $c'_1$  et  $v_1$  les valeurs de c, c' et v, cette équation deviendra :

$$c_1 = c'_1 - \frac{Ap}{T} v_1,$$

d'où

$$(c) \quad \frac{Ap}{T} = \frac{c'_1 - c_1}{v_1}.$$

Et remplaçant dans (b) :

$$(d) \quad c = c' - (c'_1 - c_1) \frac{v}{v_1}.$$

La fraction  $\frac{v}{v_1}$  est l'inverse de la densité du gaz comparé à l'air atmosphérique à la même température et sous la même pression ; appelant d cette densité, nous aurons :

$$(e) \quad c = c' - \frac{c'_1 - c_1}{d}.$$

Or, nous pouvons déterminer la différence  $c'_1 - c_1$  ; en effet, de la vitesse du son, on peut déduire le rapport  $\frac{c'_1}{c_1}$ . J'ai pris dans le Mémoire I, pour valeur de ce rapport, celle donnée par Dulong : 1,421 ; mais la valeur 1,41 me paraît plus exacte ; je me borne à deux décimales, parce que la troisième est encore incertaine. En posant donc :

$$(f) \quad \frac{c'_1}{c_1} = 1,41,$$

d'où résulte :

$$c_1 = \frac{c'_1}{1,41},$$

et remplaçant  $c'_1$  par la valeur 0,2375 déterminée par Regnault <sup>1)</sup>, il vient :

$$(g) \quad c_1 = \frac{0,2375}{1,41} = 0,1684;$$

d'où, par conséquent :

$$(h) \quad c'_1 - c_1 = 0,2375 - 0,1684 = 0,0691;$$

et remplaçant cette valeur dans (e) :

$$c = c' - \frac{0,0691}{d},$$

ou :

$$(i) \quad c = \frac{c'd - 0,0691}{d}.$$

J'ai désigné par  $\gamma$ , dans le Mémoire I, p. 49, la chaleur spécifique sous volume constant rapportée à l'unité de volume. On l'obtient en divisant la chaleur spécifique c relative à l'unité de poids par le volume occupé par ce poids de gaz à la température et sous la pression considérée. Nous poserons donc :

$$(k) \quad \gamma = \frac{c}{v},$$

et pour l'air atmosphérique :

$$(l) \quad \gamma_1 = \frac{c_1}{v_1}.$$

Pour obtenir le rapport de la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température du gaz sous volume constant à celle qu'exige un même volume d'air dans les mêmes circonstances, il suffira de diviser ces deux quantités l'une par l'autre, et nous aurons ainsi :

$$(m) \quad \frac{\gamma}{\gamma_1} = \frac{c}{c_1} \cdot \frac{v_1}{v},$$

ou, en remplaçant  $c_1$  par sa valeur et  $\frac{v_1}{v}$  par d,

$$(n) \quad \frac{\gamma}{\gamma_1} = \frac{c}{0,1684} d.$$

Et mettant pour c l'expression donnée par (i) :

1) Les chiffres donnés par Regnault dans le second volume de sa *Relation des expériences* sont pour différentes températures :

entre	— 30°	et + 10°	: 0,23771
»	0°	+ 100°	: 0,23741
»	0°	+ 200°	: 0,23751.

$$(o) \quad \frac{\gamma}{\gamma_1} = \frac{c'd - 0,0691}{0,1684}$$

Le produit  $c'd$ , des équations (i) et (o), est le nombre que Regnault donne dans sa table sous le titre de : *en volume*. Par conséquent, on trouvera la chaleur spécifique d'un gaz sous volume constant, exprimée de deux manières, en poids par rapport à l'eau, en volume par rapport à l'air, en retranchant 0,0691 du nombre donné par Regnault « en volume », et divisant le reste, soit par la densité du gaz, soit par 0,1684.

J'ai rapporté tous ces nombres dans la table suivante; voici quelle est la signification de chacune des colonnes qui la composent :

*Colonne I.* Nom du gaz.

*Colonne II.* Sa composition chimique exprimée de telle sorte qu'on peut en déduire immédiatement la diminution de volume occasionnée par la combinaison; c'est-à-dire que j'ai donné les volumes des gaz simples qui doivent se combiner pour donner deux volumes du gaz composé. J'ai pris pour le carbone le volume hypothétique qu'on doit lui attribuer à l'état gazeux pour pouvoir dire : un volume de carbone combiné avec un volume d'oxygène forme de l'oxyde carbonique, et avec deux volumes d'oxygène de l'acide carbonique. Ainsi, par exemple, l'alcool est représenté dans la table par  $C_2H_6O$ ; c'est-à-dire que 2 volumes hypothétiques de carbone gazeux, 6 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène forment 2 volumes de vapeur d'alcool. Pour déterminer le volume du soufre à l'état gazeux, j'ai employé le poids spécifique déterminé par Sainte-Claire Deville et Troost à des températures très-élevées, à savoir 2,23. Pour les dernières combinaisons de la table qui renferment du silicium, du phosphore, de l'arsenic, du titane et de l'étain, j'ai employé les formules chimiques usitées sans avoir égard aux volumes de ces corps simples à l'état gazeux, parce qu'ils sont encore en partie inconnus, en partie affectés d'irrégularités qui ne sont pas éclaircies.

*Colonne III.* La densité du gaz d'après Regnault.

*Colonne IV.* La chaleur spécifique sous pression constante, en poids, comparée à l'eau, ou, ce qui revient au même, rapportée à l'unité de poids du gaz et exprimée en calories. Ce sont les nombres que Regnault a donnés sous le titre de : *en poids*.

*Colonne V.* La chaleur spécifique sous pression constante, en volume, et rapportée à l'air, on la trouve en divisant par 0,2375 les nombres donnés par Regnault *en volume*.

*Colonne VI.* La chaleur spécifique sous volume constant, en poids, et rapportée à l'eau; elle a été calculée par la formule (i).

*Colonne VII.* La chaleur spécifique sous volume constant, en volume, et rapportée à l'air; elle a été calculée par la formule (o).

Dans la table insérée dans les *Ann. der Chem. und Pharm.*, j'ai ajouté une huitième colonne qui renferme la *vraie capacité calorifique* des combinaisons comparée en volume à celle d'un gaz simple. Les nombres de cette colonne reposent sur l'hypothèse établie dans le Mémoire précédent qu'un composé chimique renferme autant de chaleur que ses composants en renfermeraient séparément à la même température. D'après cette hypothèse, on peut, connaissant la vraie capacité calorifique des gaz simples rapportée à l'unité de volume, calculer très-aisément, au moyen des modifications de volume occasionnées par la combinaison, la vraie capacité calorifique du corps composé rapportée à l'unité de volume. Si nous considérons, par exemple, l'oxygène, l'azote et l'hydrogène, on peut admettre comme démontré que la chaleur spécifique sous volume constant, rapportée à l'unité de volume, est à très-peu près la même pour ces trois gaz, et, par suite, on peut, abstraction faite des petits écarts qui proviennent de ce qu'ils ne sont pas des gaz complètement parfaits, regarder leurs vraies capacités calorifiques rapportées à l'unité de volume comme égales entre elles. Or, si nous considérons leurs combinaisons gazeuses, et si nous comparons leurs vraies capacités calorifiques pour l'unité de volume, avec celles des gaz simples, nous pourrions déduire immédiatement ces rapports des changements de volume produits par la combinaison. Ainsi pour le deutoxyde d'azote, dans lequel il n'est survenu aucun changement de volume, nous trouverons pour la vraie capacité calorifique le nombre 1; pour le protoxyde d'azote et pour la vapeur d'eau, qui ont subi une diminution de volume de 1 à  $\frac{2}{3}$ , nous trouverons le nombre  $\frac{3}{2}$ ; pour l'ammoniaque, où la diminution de volume est de 1 à  $\frac{1}{2}$ , nous aurons 2; et l'on peut procéder de même pour déterminer la vraie capacité calorifique d'autres gaz composés.

Mais, d'un côté, lorsqu'on connaît la vraie capacité calorifique pour l'unité de volume des gaz simples, la détermination de celle des gaz composés est tellement simple que l'on peut, pour ainsi dire, la lire immédiatement dans leurs formules chimiques et qu'il est à peine nécessaire de l'inscrire; d'un autre côté, il règne encore quelque incertitude dans la détermination de la vraie capacité calorifique de certains gaz simples rapportée à l'unité de volume; de sorte que, si je l'avais donnée en nombre, j'aurais dû entrer dans quelques détails à ce sujet; j'ai donc cru préférable de laisser cette dernière colonne de côté, et je me réserve de revenir sur cette discussion à un autre endroit.

I. NOMS DES GAZ.	II. COMPOSITION chimique.	III. DENSITÉ.	IV.   V. CHALEUR SPÉCIFIQUE sous PRESSION CONSTANTE		VI.   VII. CHALEUR SPÉCIFIQUE sous VOLUME CONSTANT	
			en poids par rapport à l'eau.	en volume par rapport à l'air.	en poids par rapport à l'eau.	en volume par rapport à l'air.
Air atmosphérique.....		1	0,2375	1	0,1684	1
Oxygène.....	O <sub>2</sub>	1,4056	0,21751	1,013	0,1551	1,018
Azote.....	N <sub>2</sub>	0,9713	0,24330	0,997	0,1727	0,996
Hydrogène....	H <sub>2</sub>	0,0692	3,40900	0,993	2,411	0,990
Chlore.....	Cl <sub>2</sub>	2,4502	0,12099	1,248	0,0928	1,350
Brome.....	Br <sub>2</sub>	5,4772	0,05552	1,280	0,0429	1,395
Dentoxyde d'azote.....	NO	1,0384	0,2317	1,013	0,1652	1,018
Oxyde de carbone.....	CO	0,9673	0,2450	0,998	0,1736	0,997
Acide chlorhydrique.....	HCl	1,2596	0,1852	0,982	0,1304	0,975
Acide carbonique.....	CO <sub>2</sub>	1,5201	0,2169	1,39	0,172	1,55
Protoxyde d'azote.....	N <sub>2</sub> O	1,5241	0,2262	1,45	0,181	1,64
Vapeur d'eau..	H <sub>2</sub> O	0,6219	0,4805	1,26	0,370	1,36
Acidesulfureux.	SO <sub>2</sub>	2,2113	0,1544	1,44	0,123	1,62
Acide sulfhydrique.....	H <sub>2</sub> S	1,1747	0,2432	1,20	0,184	1,29
Sulfure de carbone.....	CS <sub>2</sub>	2,6258	0,1569	1,74	0,131	2,04
Gaz des marais.	CH <sub>4</sub>	0,5527	0,5929	1,38	0,468	1,54
Chloroforme.	CHCl <sub>3</sub>	4,1244	0,1567	2,72	0,140	3,43
Gaz oléfiant...	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,9672	0,4040	1,75	0,359	2,06
Ammoniaque..	NH <sub>3</sub>	0,5894	0,5084	1,26	0,391	1,37
Benzine.....	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2,6942	0,3754	4,26	0,350	5,60
Huile de térébenthine....	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	4,6978	0,5061	10,01	0,491	13,71
Esprit de bois..	CH <sub>2</sub> O	1,1055	0,4580	2,13	0,395	2,60
Alcool.....	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	1,5890	0,4534	3,03	0,410	3,87
Ether.....	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	2,5573	0,4797	5,16	0,453	6,87
Sulfure d'éthyle	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S	3,1101	0,4008	5,25	0,379	6,99
Chlorure d'éthyle.....	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	2,2269	0,2738	2,57	0,243	3,21
Bromure d'éthyle.....	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	3,7058	0,1896	2,96	0,171	3,76

I. NOMS DES GAZ.	II. COMPOSITION chimique.	III. DENSITÉ.	IV.   V. CHALEUR SPÉCIFIQUE sous PRESSION CONSTANTE		VI.   VII. CHALEUR SPÉCIFIQUE sous VOLUME CONSTANT	
			en poids par rapport à l'eau.	en volume par rapport à l'air.	en poids par rapport à l'eau.	en volume par rapport à l'air.
Liqueur des Hollandais....	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	3,4174	0,2393	3,30	0,209	4,24
Acétone.....	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	2,0036	0,4125	3,48	0,378	4,50
Ether acétique.	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	3,0400	0,4008	5,13	0,378	6,82
Chlorure de silicium.....	SiCl <sub>3</sub>	5,8833	0,1322	3,27	0,120	4,21
Chlorure de phosphore...	PCl <sub>3</sub>	4,7464	0,1347	2,69	0,120	3,39
Chlorure d'arsenic.....	AsCl <sub>3</sub>	6,2667	0,1122	2,96	0,101	3,77
Perchlorure de titane.....	TiCl <sub>4</sub>	6,6402	0,1290	3,61	0,119	4,67
Perchlorure d'étain.....	SnCl <sub>4</sub>	8,9654	0,0939	3,54	0,086	4,50

## MÉMOIRE VII.

### SUR UN AXIOME DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

Lu à la réunion de la Société Suisse des Sciences naturelles, tenue à Samaden, le 25 août 1863; publié dans les *Ann. de Pogg.*, livraison de novembre 1863, t. CXX, p. 426.

#### § 1.

Lorsque j'ai écrit mon premier Mémoire sur la théorie mécanique de la chaleur <sup>1)</sup>, il existait deux manières de voir différentes sur la production du travail mécanique par la chaleur.

L'une reposait sur cette idée généralement répandue auparavant, que la chaleur était une matière particulière qui pouvait se trouver en plus ou moins grande quantité dans un corps, et déterminait les différences de température. Conformément à cette manière de voir, on croyait que la chaleur pouvait bien changer son mode de distribution, en passant d'un corps dans un autre, et qu'elle pouvait aussi exister sous différents états, qu'on désignait par les noms de « latente » et « libre »; mais que la quantité totale de chaleur existante ne pouvait ni augmenter ni diminuer, puisque la matière ne peut être ni créée ni anéantie.

C'est cette idée qui sert de base à l'ouvrage publié en 1824 par S. Carnot <sup>2)</sup>, et où il traite de la théorie générale des

1) Sur la force motrice de la chaleur, etc. [Mém. I de cette collect.]

2) *Réflexions sur la puissance motrice du feu.*

machines mues par la chaleur. En cherchant quelles sont les circonstances dans lesquelles la chaleur engendre une force motrice, Carnot trouva qu'il y a toujours dans ce cas passage de chaleur d'un corps d'une température élevée à un autre d'une température plus basse; ainsi, que dans une machine à vapeur la chaleur passe par l'intermédiaire de la vapeur d'un corps d'une température très-élevée, le feu, à d'autres d'une température plus basse qui se trouvent dans le condenseur. Il compara cette production de travail à celle qui est causée par la chute d'une masse d'eau, et par analogie avec l'expression « une chute d'eau », il désigna le passage de la chaleur d'un corps d'une température élevée à un autre d'une température plus basse sous le nom de « chute du calorique » <sup>1)</sup>.

Partant de cette considération, il posa en principe que la grandeur du travail produit doit être dans une certaine relation générale avec le passage de chaleur qui a lieu simultanément, c'est-à-dire avec la quantité de chaleur qui a passé d'un corps à l'autre, et avec les températures de ceux-ci; et que cette relation est indépendante de la nature des substances qui servent à la production du travail et au passage de la chaleur. Il établit la nécessité de cette relation déterminée sur cet axiome, qu'il est impossible de créer une force motrice de rien, ou, en d'autres termes, que le mouvement perpétuel est impossible.

Suivant la seconde manière de voir que j'ai signalée en commençant, la quantité de chaleur n'est pas invariable, mais au contraire, lorsque du travail mécanique est produit par la chaleur, une partie de celle-ci doit être consommée; et réciproquement, une consommation de travail peut engendrer une quantité correspondante de chaleur. Cette manière de voir concorde avec la nouvelle idée que l'on s'est faite sur l'essence de la chaleur, à savoir qu'elle n'est pas une matière, mais un mouvement. Cette idée avait été maintes fois exprimée depuis la fin du siècle dernier par

1) Voir la page 28 de son ouvrage.

différents auteurs comme Rumford, Davy et Seguin ; mais ce n'est que depuis 1840 qu'elle a été l'objet de recherches spéciales de la part de Mayer à Heilbronn, de Colding à Copenhague, et de Joule à Manchester, et que l'on a posé définitivement le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail.

D'après cette manière de voir, la cause de la production du travail par la chaleur est tout autre que celle que supposait Carnot. Le travail mécanique provient de ce qu'une partie de la chaleur se transforme en travail, absolument comme d'après les lois connues de la mécanique un mouvement peut vaincre une résistance et effectuer un travail qui est équivalent à la perte de force vive du mouvement considéré, de sorte qu'on peut dire que celle-ci s'est transformée en travail. La comparaison établie par Carnot entre la production du travail par la chaleur et par une chute d'eau, comparaison d'après laquelle la cause de la production de travail résidait dans la chute d'une certaine quantité de chaleur d'une température plus élevée à une température plus basse, cette comparaison ne concordait plus avec la nouvelle manière de voir. On se croyait donc placé dans l'alternative, ou de s'en tenir à la théorie de Carnot et de rejeter la nouvelle idée d'après laquelle la production du travail doit consommer de la chaleur, ou d'adopter cette nouvelle idée et de rejeter la théorie de Carnot.

## § 2.

Lorsque je me consacrai, à cette époque, à l'étude de ce sujet, je n'hésitai pas à me rallier à l'idée que la production du travail exige une consommation de chaleur. Néanmoins je ne crus pas devoir rejeter entièrement la théorie de Carnot qui avait trouvé dans Clapeyron un très-habile interprète analytique, mais je trouvai que le principe de Carnot, en excluant une partie et formulant l'autre d'une manière nouvelle, pouvait être mis d'accord avec le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail, et conduire avec l'aide de ce principe à des conclusions importantes. J'ai exposé le principe de Carnot ainsi modifié dans la seconde

partie du Mémoire cité, tandis que la première traite de l'équivalence de la chaleur et du travail.

Dans mes Mémoires postérieurs, je suis arrivé, en poursuivant les mêmes considérations qui m'avaient conduit à modifier le principe de Carnot, à des principes plus simples et en même temps plus étendus. Mais je ne m'y arrêterai pas pour le moment, et je me bornerai à montrer comment, le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail étant admis, on peut prouver l'autre principe.

Je ne pouvais pas fonder la démonstration sur l'axiome employé par Carnot, à savoir qu'il est impossible de créer une force motrice, ou, pour mieux dire, du travail, de rien. Car le nouveau principe suppose déjà que la production du travail exige une consommation équivalente de chaleur ; il s'ensuit donc qu'il ne peut pas être question de créer du travail de rien, que cette consommation de chaleur soit du reste accompagnée ou non d'un passage de chaleur d'un corps chaud à un corps froid.

Mais je trouvai que l'on pouvait établir une base sûre de démonstration en renversant l'ordre d'idées adopté par Carnot, et en employant comme axiome, en la modifiant un peu, une proposition qui peut être regardée comme une conséquence de ses hypothèses.

Car, après que Carnot, partant de l'axiome que le travail ne peut pas être créé de rien, eut posé le principe : que pour la production du travail il doit y avoir passage de la chaleur d'un corps chaud à un corps froid, il devait logiquement conclure que réciproquement, pour faire passer de la chaleur d'un corps froid dans un corps plus chaud, il fallait consommer du travail. Quoiqu'on doive abandonner aujourd'hui l'argumentation sur laquelle s'appuyait ce résultat, et que celui-ci même ne puisse pas être maintenu dans sa forme primitive, il est clair cependant qu'il y a une différence essentielle entre le passage de la chaleur d'un corps chaud à un corps froid et le passage inverse ; car le premier peut avoir lieu de lui-même dans des circonstances où le second est impossible.

En examinant la question de plus près, et en pesant les

propriétés et les effets connus de la chaleur, je conclus que c'est à son essence même que tient cette différence, puisque la chaleur doit tendre par sa nature même à équilibrer les températures. Elle doit donc toujours chercher à passer d'un corps chaud à un corps froid; et le passage inverse ne peut avoir lieu que pour autant qu'une autre quantité de chaleur passe en même temps d'un corps chaud à un corps froid, ou qu'il arrive une autre modification qui ait la propriété de ne pouvoir être anéantie sans occasionner un passage analogue. Cette modification simultanée doit être regardée alors comme l'équivalent du passage de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud, de sorte qu'on ne peut pas dire que ce passage se soit effectué de lui-même.

Je crois donc pouvoir adopter dans ce sens comme axiome :

*Que la chaleur ne peut pas passer d'elle-même d'un corps froid à un corps plus chaud,*

et pouvoir m'en servir pour démontrer le second principe de la théorie mécanique de la chaleur.

### § 3.

Cet axiome a été interprété très-diversément par les savants. Les uns paraissent le regarder comme tellement évident qu'ils tenaient pour inutile de l'exprimer sous forme d'axiome spécial. Les autres au contraire mettaient son exactitude en doute.

La première manière de voir se rencontre dans l'ouvrage très-méritant publié par Zeuner en 1860, sous le titre de « *Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie*, »\* dans lequel il expose cette théorie, au point où elle était arrivée jusqu'alors, avec méthode et simplicité, afin d'en faire connaître les principaux résultats à ceux qui ne pouvaient pas aborder les travaux originaux ou comprendre les développements mathématiques qu'ils renferment.

Zeuner donne dans cet ouvrage ma démonstration du second principe à peu près sous la même forme que Reech <sup>1)</sup>.

\* Éléments de la théorie mécanique de la chaleur.

1) *Récapitulation très-succincte des recherches algébriques faites sur*

Son exposition diffère cependant en un point de celle-ci. Reech cite expressément la proposition que la chaleur ne peut pas passer d'elle-même d'un corps froid dans un corps plus chaud, comme un axiome posé par moi, et s'en sert pour établir la démonstration. Zeuner, au contraire, n'en fait pas mention, et fait voir seulement que, si le second principe de la théorie mécanique de la chaleur n'était pas applicable à deux corps quelconques, on pourrait, au moyen de deux cycles fermés accomplis en sens contraires avec ces deux corps, faire passer, sans autre modification, de la chaleur d'un corps froid dans un corps plus chaud; et il ajoute <sup>1)</sup> : « Comme nous pouvons répéter ces deux cycles fermés autant que nous le voulons, en employant alternativement les deux corps, il en résulterait que nous pourrions avec rien, sans dépense de travail ou de chaleur, faire passer continuellement de la chaleur d'un corps froid à un corps plus chaud; ce qui serait absurde. »

Peu de lecteurs, je pense, accorderont que l'impossibilité de faire passer, sans autre modification, de la chaleur d'un corps froid dans un corps plus chaud est aussi évidente que les mots « ce qui serait absurde » paraissent l'indiquer. Sans doute, pour la conductibilité et pour le rayonnement de la chaleur dans des circonstances ordinaires, on peut dire que cette impossibilité est confirmée par l'expérience de tous les jours. Mais déjà dans le rayonnement on peut se demander si par une concentration artificielle de rayons de chaleur à l'aide de miroirs ou de verres ardents il ne serait pas possible d'engendrer une température plus élevée que celle du corps qui émet ces rayons, et de faire ainsi que de la chaleur passe dans un corps plus chaud <sup>2)</sup>. La chose devient encore plus

*la théorie des effets mécaniques de la chaleur par différents auteurs : Journ. de Liouville, 2<sup>e</sup> sér., t. 1, p. 58.*

1) V. p. 24 de son ouvrage.

2) J'ai lu en juin 1863 à la Société des sciences de Zurich un Mémoire sur ce sujet, intéressant du reste à plusieurs égards; il paraîtra dans l'une des prochaines livraisons de ces *Annales*.  
[C'est le Mémoire VIII de cette collection.]



compliquée quand il y a transformation de chaleur en travail ou *vice versa*, soit au moyen du frottement ou de la résistance de l'air, soit parce qu'un ou plusieurs corps subissent des changements d'état liés à du travail extérieur et intérieur, partie positif, partie négatif, et dans lesquels, pour employer l'expression en usage, de la chaleur devient *latente* ou *libre*, et peut être retirée ou communiquée par les corps variables à d'autres corps.

Si pour tous les cas semblables, quelque compliqués que soient les phénomènes, on affirme que sans une autre modification persistante, qui peut être regardée comme un équivalent, la chaleur ne pourrait passer d'un corps froid à un corps plus chaud, je pense qu'on ne peut pas accepter cette proposition comme évidente en soi, mais qu'on doit plutôt la donner comme un axiome nouveau, de l'adoption ou du rejet duquel dépendra la validité de la démonstration.

## § 4.

On rencontre plus fréquemment la manière de voir opposée, suivant laquelle cet axiome ne serait pas assez sûr pour pouvoir servir de base à la démonstration, ou même serait inexact.

Je commencerai par exposer la manière dont Rankine a traité ce sujet.

Dans un Mémoire qui a paru presque en même temps que le mien <sup>1)</sup>, il développe la théorie d'une espèce de mouvement moléculaire imaginée par lui, le tourbillon moléculaire; et il en déduit, relativement à la manière d'être des corps, et spécialement des gaz et des vapeurs, des conséquences qui concordent en partie avec celles que j'ai

1) Il a été lu à la Soc. Roy. d'Édimbourg le même mois, février 1850, que le mien à l'Académie de Berlin; il avait déjà été présenté, comme Rankine le dit dans une communication à M. Poggendorf, en octobre 1849; mais il a été publié un peu plus tard que le mien; il est inséré dans les *Trans. of the Roy. Soc. of Edinb.*, vol. XX, p. 147, et a été réimprimé avec quelques modifications dans *Phil. Mag.*, sér. 4, vol. VII.

déduites, dans la *première partie* de mon Mémoire, du principe de l'équivalence de la chaleur et du travail. Mais le sujet de la *seconde partie* de mon Mémoire, c'est-à-dire le principe modifié de Carnot avec ses conséquences, n'est pas traité dans le travail de Rankine.

Dans un travail postérieur lu en avril 1851 à la Société royale d'Édimbourg, et qui a été ajouté ensuite au premier comme cinquième section <sup>1)</sup>, Rankine a également étudié ce second principe. Il dit <sup>2)</sup> qu'il a d'abord eu des doutes sur l'exactitude des raisonnements par lesquels j'établis ce principe (*I had at first doubts as to the reasoning by which he maintained it*), et que W. Thomson, à qui il avait soumis ses doutes, l'a engagé à examiner à fond ce sujet. Il serait alors arrivé à la conclusion que l'on ne doit pas regarder cette proposition comme un principe indépendant dans la théorie de la chaleur, mais comme une conséquence des équations qu'il a posées dans la première section de son travail.

Je dois avouer cependant que je ne puis pas regarder sa démonstration comme satisfaisante.

## § 5.

Rankine distingue comme moi, dans la chaleur que l'on doit communiquer à un corps pour élever sa température, deux parties différentes: celle qui sert à accroître la chaleur réellement existante dans le corps, et celle qui est consommée en travail. Cette dernière renferme à la fois la chaleur consommée par le travail intérieur et par le travail extérieur.

Pour la chaleur consommée par le travail, Rankine emploie une expression qu'il a déduite dans la première section de son travail de l'hypothèse du tourbillon moléculaire. Je n'entrerai pas dans le détail de cette déduction; cette circonstance qu'elle est fondée sur une hypothèse particulière relativement à la constitution et au mouve-

1) *Phil. Mag.*, sér. 4, vol. VII, p. 249.

2) *Ibid.*, p. 251.

ment des molécules, indique suffisamment qu'il s'agit de considérations compliquées qui laissent prise au doute. J'ai attaché dans mes Mémoires une importance toute particulière à ne me servir, dans le développement des équations de la théorie mécanique de la chaleur, d'aucune idée particulière sur la constitution moléculaire du corps; aussi, quand bien même la circonstance mentionnée plus haut serait la seule objection que j'aurais à faire à la démonstration de Rankine, je croirais encore que ma méthode est plus convenable que la sienne. Mais la détermination qu'il donne de la seconde partie de la chaleur qu'on doit communiquer au corps, c'est-à-dire de la partie qui sert à accroître la chaleur réellement existante, est encore beaucoup moins sûre.

Rankine représente simplement par le produit  $ft$  l'accroissement que subit la quantité de chaleur existante dans le corps lorsque sa température  $t$  varie de  $dt$ , que le volume du corps change en même temps ou ne change pas; et dans sa démonstration il traite cette quantité  $f$  qu'il appelle la vraie chaleur spécifique (*the real specific heat*)<sup>1)</sup>, comme une quantité indépendante du volume.

Mais on cherche en vain dans son travail une justification de ce procédé; on y trouve plutôt des déclarations qui contredisent cette manière de voir.

Dans l'introduction à son travail il emploie dans l'équation (XIII.) pour la vraie [capacité calorifique] une expression renfermant un facteur  $k$  dont il dit<sup>2)</sup>: *The coefficient k (which enters into the value of specific heat) being the ratio of the vis viva of the entire motion impressed on the atomic atmospheres by the action of their nuclei, to the vis viva of a peculiar kind of motion, may be conjectured to have a specific value for each substance depending in a manner yet unknown on some circum-*

1) Dans une note du Mémoire VI, p. 270, j'ai proposé de dire, au lieu de vraie chaleur spécifique, vraie capacité calorifique, parce que cette expression fait reconnaître immédiatement qu'il s'agit de la chaleur réellement contenue dans le corps. 1864.]

2) *Phil. Mag.*, sér. 4, vol. VII, p. 10.

*stance in the constitution of its atoms. Although it varies in some cases for the same substance in the solid, liquid and gaseous states, there is no experimental evidence that it varies for the same substance in the same condition.* Rankine pense donc que la vraie [capacité calorifique] d'une même substance peut être différente dans différents états d'agrégation; et il ne donne pas d'autre raison de son invariabilité pour un même état d'agrégation si ce n'est qu'il n'y a pas de preuve expérimentale en faveur du contraire.

Dans un écrit postérieur de Rankine intitulé « *A Manual of the Steam Engine and other Prime Movers, London and Glasgow, 1859* » on trouve sur ce sujet à la page 307 une déclaration encore plus précise et que j'ai déjà citée à une autre occasion: *a change of real specific heat, sometimes considerable, often accompanies the change between any two of those conditions* (c'est-à-dire des trois états d'agrégation). Ce qui prouve que Rankine regarde comme possibles de grandes différences dans la vraie [capacité calorifique] d'une seule et même substance à différents états d'agrégation, c'est qu'il dit (à la même page) que pour l'eau la chaleur spécifique déterminée par l'expérience, qu'il appelle la chaleur spécifique apparente, est presque égale à la vraie chaleur spécifique. Comme Rankine sait fort bien que la chaleur spécifique de l'eau donnée par l'expérience est double de celle de la glace, et plus du double de celle de la vapeur, et comme de plus la vraie chaleur spécifique [capacité calorifique] de la glace et de la vapeur pourrait être plus petite, mais n'est en tout cas pas plus grande que celle que donne l'expérience, il en résulte que Rankine doit admettre que la vraie [capacité calorifique] de l'eau surpasse du double ou davantage celles de la glace et de la vapeur.

Si l'on veut maintenant savoir comment, d'après cette manière de voir, on exprimera l'accroissement de la quantité de chaleur réellement existante dans un corps dont la température  $t$  s'accroît de  $dt$  et le volume  $v$  de  $dv$ , on devra procéder comme suit.

⌞ Pour le cas où le corps, en changeant de volume, n'éprouve

pas un changement d'état, on pourrait, comme l'a fait Rankine, représenter l'accroissement de la quantité de chaleur réellement existante par un simple produit de la forme  $\int dt$ , mais on devrait donner au facteur  $\int$  différentes valeurs pour les différents états d'agrégation.

Mais dans les cas où le corps, en changeant de volume, change également d'état (comme par exemple dans le cas si fréquent où une quantité de matière est en partie liquide, en partie gazeuse, et où la grandeur de ces deux parties se modifie dans le changement de volume, soit par la vaporisation d'une partie du liquide, soit par la condensation d'une partie de la vapeur), dans ces cas on ne pourrait plus représenter l'accroissement de la quantité de chaleur existante, lié à la variation simultanée de température et de volume, par le simple produit  $\int dt$ ; mais il faudrait employer une expression de la forme

$$\int dt + \int dv.$$

En effet, si la vraie [capacité calorifique] d'une substance était différente dans ses différents états d'agrégation, on devrait nécessairement en conclure que sa quantité de chaleur dépend de son état d'agrégation, de telle sorte que des quantités égales de cette substance à l'état solide, liquide ou gazeux, renferment des quantités de chaleur différentes. Il faudrait donc que dans le cas où une partie de la substance changerait d'état sans changer de température, la quantité totale de chaleur existante dans cette substance variât également.

De là résulte que Rankine ne peut, d'après ses propres déclarations, regarder comme exactes et la manière dont il exprime l'accroissement de la quantité de chaleur existante et celle dont il se sert de cette expression dans sa démonstration, que pour les cas où il ne se présente pas de changement d'état, et qu'il ne peut regarder sa démonstration comme valable que pour ces cas. Le principe ne serait donc pas démontré dans les cas où il y aurait des changements d'état, et ces cas ont cependant une importance particulière, puisque ce sont précisément ceux auxquels on a plus fréquemment appliqué le principe.

Il y a plus, et l'on doit dire que la démonstration ne présente même aucune garantie dans les cas où il n'y a pas de changement d'état. Si Rankine admet que la vraie [capacité calorifique] peut être différente dans différents états d'agrégation, on ne voit plus pour quelle raison on doit la regarder comme invariable dans le même état. On sait que dans les solides et les liquides il peut se produire, sans qu'il y ait de changement d'état, des variations dans les forces de cohésion, et que les gaz, outre les grandes différences qu'ils présentent dans leurs volumes, suivent plus ou moins les lois de Mariotte et de Gay-Lussac selon qu'ils sont plus ou moins éloignés de leur point de condensation. Pourquoi donc, si un changement d'état influe sur la vraie [capacité calorifique] ne pourrait-on pas attribuer une influence semblable, quoique moindre, à ces variations? L'hypothèse que la vraie [capacité calorifique] est invariable ne manque donc pas seulement de démonstration dans le Mémoire de Rankine, mais elle serait même fort improbable si les autres suppositions qu'il fait étaient exactes.

## § 6.

La marche que j'ai proposée dans le développement du second principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur et que je regarde encore comme la plus convenable malgré l'objection de Rankine, peut se résumer comme suit.

En m'appuyant sur l'axiome que la chaleur ne peut pas passer d'elle-même d'un corps froid à un corps plus chaud, j'ai d'abord démontré la proposition pour les cycles fermés (c'est-à-dire pour des phénomènes dans lesquels tout travail intérieur effectué pendant le cours de l'opération est compensé, de telle sorte qu'il ne reste que du travail extérieur). Après avoir mis la proposition sous une forme dont la simplicité permet de conclure presque avec certitude qu'elle ne peut pas être limitée à une classe spéciale de phénomènes, mais qu'elle doit avoir une portée générale, j'ai appliqué cette proposition au travail intérieur. J'ai été conduit ainsi à poser une

loi générale, sur la dépendance réciproque entre la force agissante de la chaleur et la température; à savoir que la force agissante de la chaleur est proportionnelle à la température absolue. La combinaison de l'équation qui exprime cette loi avec celle que j'avais démontrée pour les cycles fermés, au moyen de l'axiome précédent, ne fit arriver à cette conclusion que la quantité de chaleur réellement existante dans un corps ne dépend que de sa température et non de l'arrangement de ses parties constituantes. Si cette conclusion est exacte, la vraie [capacité calorifique] d'un corps doit non-seulement être indépendante de son volume pour le même état d'agrégation, mais encore, contrairement à la manière de voir de Rankine, être indépendante de cet état lui-même.

Ce dernier résultat obtenu, on pourrait peut-être renverser la marche de l'exposition. En effet, si l'on admet la proposition que la quantité de chaleur réellement existante dans un corps est indépendante de l'arrangement de ses parties constituantes, ainsi que la loi précédente sur la dépendance réciproque entre la force agissante de la chaleur et la température, on pourra en déduire l'équation qui exprime le second principe de la théorie mécanique de la chaleur pour des cycles fermés. Mais je pense que l'on ne trouverait pas beaucoup de partisans, si l'on voulait admettre tout d'abord sans démonstration l'hypothèse relative à la quantité de chaleur réellement existante, qui a pour conséquence que la vraie [capacité calorifique] d'un corps peut différer de la chaleur spécifique que donne l'expérience au point de n'en être que la moitié. Une proposition qui s'éloigne autant des idées généralement reçues n'a de chances d'être admise que si elle s'appuie sur des raisons auxquelles on reconnaît d'ailleurs une grande probabilité.

Il me semble donc que cette marche inverse peut bien servir à mettre la chose en lumière sous un autre point de vue, afin de la rendre plus claire; mais elle ne me paraît pas propre à éayer une démonstration.

A l'appui de ma méthode je puis encore faire valoir cet avantage que ma démonstration, aussi longtemps qu'il ne

s'agit que de cycles fermés, n'a besoin d'aucune hypothèse sur l'état intérieur des corps. Ce n'est que quand j'applique le principe au travail intérieur, que je parle de l'état intérieur du corps, à savoir dans le corps de la quantité de chaleur existant réellement. Il en résulte cet autre avantage que, si un lecteur hésitait à adopter cette conclusion relative à la quantité de chaleur contenue dans un corps, il pourrait néanmoins admettre le principe en le bornant aux cycles fermés <sup>1)</sup>.

1) [Depuis que les développements du Mémoire VI ont donné une base scientifique à la proposition que la chaleur réellement existante dans un corps est indépendante de l'arrangement de ses parties constituantes, et par suite constante dans tous les états de ce corps, les idées peuvent se modifier de telle sorte que cette proposition, au lieu de paraître invraisemblable à priori, soit au contraire regardée comme probable en théorie. Elle peut, du reste, si elle fixe l'attention des physiciens, trouver des confirmations ultérieures. Dans ce cas, on sera mieux fondé qu'aujourd'hui à baser sur elle et sur la dépendance réciproque entre la force agissante de la chaleur et la température, la démonstration de l'équation

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$

qui exprime le second principe pour des cycles fermés et réversibles; et cette méthode sera peut-être fréquemment employée à cause de sa facilité et de sa simplicité.

Mais on ne doit pas oublier que les deux propositions sur lesquelles reposerait cette démonstration n'ont acquis de probabilité que parce qu'elles conduisent à l'équation précédente, démontrée par une autre voie. On ne peut donc pas regarder comme une démonstration de l'équation cette manière de la déduire de ces propositions, mais on doit la considérer comme un moyen d'en éclaircir la signification physique. On reconnaîtra surtout qu'à une époque où ces propositions n'étaient pas du tout reconnues, où l'une d'entre elles était même en contradiction avec les idées généralement répandues, cette déduction ne pouvait pas même servir à augmenter aux yeux des savants la probabilité de l'équation. 1864.]

[Je pense qu'il ne sera pas sans utilité de placer ici l'une à côté de l'autre les trois équations qui expriment les théorèmes mentionnés ci-dessus, pour qu'on puisse reconnaître la connexion qui existe entre eux.

Soit  $dL$  le travail total (c'est-à-dire la somme du travail intérieur

## §-7.

Hirn a élevé récemment contre mon axiome une objection plus précise ; et c'est surtout en vue d'y répondre que j'ai écrit ce Mémoire, parce que sa manière de voir paraît être partagée par d'autres auteurs.

Dans un ouvrage antérieur intitulé « *Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur* », Hirn avait combattu le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail. Dans son nouvel ouvrage (*Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur*), il retire les assertions qu'il

et du travail extérieur) effectué pendant un changement infiniment petit dans l'état d'un corps. Soit de plus  $T$  la température absolue du corps au moment où le changement a lieu. Alors la loi que la force agissante de la chaleur est proportionnelle à la température absolue peut s'exprimer par l'équation suivante, dans laquelle l'intégrale se rapporte à une série de changements réversibles qui forment un cycle fermé :

$$\int \frac{dL}{T} = 0.$$

Désignons par  $dQ$  la quantité de chaleur qui doit être communiquée au corps pendant le changement d'état infiniment petit mentionné plus haut. Cette quantité de chaleur se compose de deux parties : la chaleur qui s'ajoute à celle qui existe réellement dans le corps ; la chaleur qui est consommée dans la production du travail  $dL$ . La dernière s'exprime par  $AdL$ , et en désignant la première par  $dH$ , nous avons :

$$dQ = dH + AdL,$$

d'où suit :

$$dL = \frac{dQ - dH}{A}.$$

Par la substitution de cette valeur, au lieu de  $dL$  dans l'équation ci-dessus qui exprime la loi sur la force agissante de la chaleur, on obtient :

$$(a) \quad \int \frac{dQ - dH}{T} = 0.$$

Pour exprimer le théorème que la quantité de chaleur existant réel-

avait émises à cet égard, mais il combat l'axiome que la chaleur ne peut pas passer d'elle-même d'un corps froid dans un corps plus chaud. Après la publication de cet ouvrage il a développé ses vues sur le même sujet dans deux articles publiés dans le *Cosmos* <sup>1)</sup>. Après une réponse de ma part <sup>2)</sup>, il a expliqué son objection <sup>3)</sup> en ce sens qu'il n'avait voulu que faire remarquer une contradiction apparente, tandis qu'au fond il était d'accord avec moi. Je crois cependant que son objection repose sur une fausse interprétation de mon axiome, interprétation qui peut paraître assez naturelle, et qui demande, à cause de cela même, une rectification d'autant plus précise.

Hirn décrit une expérience singulière qu'il a imaginée, et dont les résultats sont, à ce qu'il pense, en contradiction avec mon axiome. Soient deux cylindres de même section A et B, fig. 9, communiquant par un tuyau étroit, et dans lesquels se meuvent deux pistons hermétiques. Les tiges des deux pistons sont garnies de dents qui engrènent avec celles d'une roue placée entre elles, de telle sorte que quand un piston descend, l'autre doit monter de la même quantité. L'espace

lement dans un corps ne dépend que de sa température, d'où suit que H est une fonction de T seule, il suffit d'écrire que pour chaque cycle fermé l'équation suivante doit être vérifiée :

$$(b) \quad \int \frac{dH}{T} = 0.$$

Enfin, le second principe de la théorie mécanique de la chaleur s'exprime pour des cycles fermés et réversibles par l'équation :

$$(c) \quad \int \frac{dQ}{T} = 0.$$

La seule inspection des trois équations (a), (b) et (c) fait reconnaître qu'il existe entre elles cette connexion que chaque couple de ces équations a la troisième comme conséquence nécessaire. 1866.]

1) T. XXII (1<sup>er</sup> semestre, 1863), p. 283 et 413.

2) *Ibid.*, p. 560.

3) *Ibid.*, p. 734.

compris sous les pistons, le tuyau de communication compris, doit donc rester invariable, puisque, quand il décroît dans l'un des cylindres il s'accroît d'autant dans l'autre.

Imaginons d'abord le piston B au bas de sa course, et le

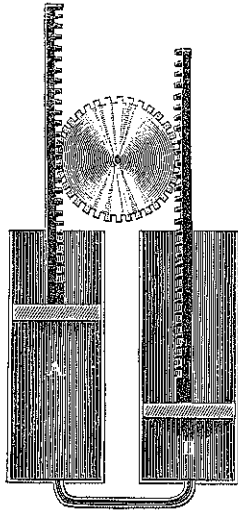


Fig. 9.

piston A au haut de sa course, et supposons le cylindre A rempli d'un gaz parfait, d'une densité arbitraire et d'une température  $t_0$ . On fait mouvoir le piston A vers le bas, et par suite le piston B vers le haut, de sorte que le gaz est expulsé du cylindre A dans le cylindre B. Le tuyau de communication par lequel le gaz s'écoule est maintenu à une température constante  $t_1$ , plus élevée que  $t_0$ , de sorte que chaque quantité de gaz qui passe par ce tuyau est élevée à la température  $t_1$  et pénètre à cette température dans le cylindre B. Les parois des deux cylindres sont impénétrables à la chaleur, de sorte que le gaz ne peut ni en recevoir d'elles, ni leur en communiquer, et ne reçoit de chaleur de l'extérieur qu'en

traversant le tuyau de communication. Afin d'avoir un exemple déterminé, nous admettons que la température initiale du gaz dans le cylindre A est de  $0^\circ$ , et celle du tuyau de communication  $100^\circ$ , celui-ci étant entouré de vapeur d'eau bouillante.

On voit sans difficulté quel sera le résultat de cette opération.

La première quantité de gaz qui traverse le tuyau s'y chauffe de  $0^\circ$  à  $100^\circ$ , et se dilate d'une quantité correspondante à cet accroissement de température, c'est-à-dire d'environ  $100/273$  de son volume primitif. Par là le gaz qui se trouve dans le cylindre A est un peu comprimé, et la pression s'élève un peu dans les deux cylindres. La petite quantité de gaz suivante, qui passe à travers le tube, se dilate également et comprime le gaz qui se trouve dans les deux cylindres. De même, chaque quantité de gaz qui s'écoule contribue par sa dilatation, non-seulement à comprimer le gaz qui se trouve encore en A, mais aussi à comprimer de plus en plus celui qui se trouve en B et qui s'était dilaté auparavant, de sorte que sa densité se rapproche insensiblement de la densité primitive. La compression élève la température du gaz dans les deux cylindres; et comme les quantités de gaz qui s'introduisent peu à peu dans B ont toutes à leur entrée la température de  $100^\circ$ , elles doivent prendre ultérieurement des températures supérieures, et l'excès doit être d'autant plus grand pour chaque quantité de gaz que celle-ci a été plus comprimée.

A la fin de l'opération, quand tout le gaz aura été expulsé de A en B, la couche de gaz qui se trouve immédiatement en dessous du piston, et qui a passé la première, doit avoir la température la plus élevée, puisque c'est elle qui a subi ultérieurement la plus grande compression. Les températures des couches inférieures sont de moins en moins élevées, jusqu'à celle de la dernière couche qui est précisément la température de  $100^\circ$  qu'elle a prise pendant l'écoulement. Il n'est pas nécessaire à notre but que nous connaissions les températures des différentes couches isolément; il suffit que nous connaissions la température moyenne, qui est en même temps celle que prendrait la masse si les températures des différentes

couches s'équilibraient par conductibilité ou par mélange. Cette température moyenne est d'environ  $120^{\circ}$ .

Dans un des derniers articles publiés dans le *Cosmos*, Hirn a décrit la manière dont il a complété cette opération; le gaz en B est, après son échauffement, mis en contact avec du mercure à  $0^{\circ}$ , et redescend à cette température; il est ensuite refoulé de B en A dans les mêmes circonstances qu'il l'a été de A en B, et il est échauffé de la même manière, puis refroidi également au contact du mercure; après quoi on le refoule de nouveau de A en B, et ainsi de suite, de sorte qu'on obtient un phénomène périodique dans lequel le gaz reprend toujours son état initial et où toute la chaleur cédée par la source est absorbée finalement par le mercure destiné à refroidir le gaz. Mais nous n'entrerons pas dans l'examen de ce nouveau procédé, et nous nous bornerons à l'opération précédente, par laquelle le gaz a été porté de la température  $0^{\circ}$  à la température moyenne de  $120^{\circ}$ , parce que cette opération renferme le fond de l'objection de Hirn.

#### § 8.

Dans cette opération, il n'y a ni gain ni perte de travail extérieur. Car, puisque la pression est toujours égale dans les deux cylindres, les deux pistons sont à chaque instant poussés vers le haut avec la même force, et ces deux forces s'équilibrent sur la roue dentée qui engrène avec les tiges des pistons, de sorte que, abstraction faite du frottement, la moindre force suffit pour faire tourner la roue dans un sens ou dans l'autre, et mouvoir les pistons, l'un vers le haut, l'autre vers le bas. L'excès de chaleur ne peut donc pas être produit par le travail extérieur; et il ne peut pas être question du travail intérieur, puisque celui-ci ne se présente jamais dans des gaz parfaits.

Il est aisé de voir que le phénomène qui se passe est le suivant. Tandis qu'une quantité de gaz très-faible relativement à la masse totale s'échauffe dans le tuyau et s'y dilate, elle doit recevoir de la source la quantité de chaleur nécessaire

pour s'échauffer *sous pression constante*. Une partie de cette quantité de chaleur sert à augmenter celle qui existe réellement dans le gaz, l'autre est consommée par le travail de dilatation. Mais comme une dilatation du gaz dans le tuyau a pour conséquence la compression de celui qui se trouve dans les cylindres, ce dernier phénomène produira autant de chaleur que le premier en a consommé. Cette seconde partie de la chaleur cédée par la source, qui s'est transformée en travail dans le tuyau, reparaît de nouveau comme chaleur dans les cylindres, et sert à élever la température du gaz de A au delà de  $0^{\circ}$ , et celle du gaz de B qui était de  $100^{\circ}$ , au delà de cette température, et à produire ainsi l'excès de température mentionné plus haut.

On peut donc dire, sans avoir égard aux phénomènes intermédiaires, que toute la quantité de chaleur que le gaz renferme en plus à la fin de l'opération qu'au commencement, provient de la source de chaleur à laquelle est exposé le tuyau de communication. On arrive ainsi à ce singulier résultat, qu'au moyen d'un corps à la température de  $100^{\circ}$ , la vapeur d'eau qui entoure le tuyau, la température du gaz peut être portée au delà de  $100^{\circ}$ , jusqu'à  $120^{\circ}$ , en n'ayant égard qu'à la température moyenne. Hirn trouve que ce résultat est en contradiction avec l'axiome que la chaleur ne peut pas passer d'elle-même d'un corps plus froid à un corps plus chaud, parce que, d'après sa manière de voir, la chaleur que la vapeur a cédée au gaz a passé d'un corps de  $100^{\circ}$  à un corps de  $120^{\circ}$ .

#### § 9.

Mais il a oublié une circonstance. Si le gaz avait eu une température initiale de  $100^{\circ}$ , ou une température supérieure, et qu'il eût été porté à une température plus élevée par la vapeur à  $100^{\circ}$ , il y aurait, certes, là une contradiction avec mon axiome. Mais ce n'est pas ainsi que les choses se passent. Pour que le gaz puisse avoir plus de  $100^{\circ}$  à la fin de l'opération, il doit nécessairement en avoir eu moins au commen-

cement; dans notre exemple, où il avait  $120^{\circ}$  à la fin, il était d'abord à  $0^{\circ}$ . La chaleur que la vapeur a communiquée au gaz a donc servi en partie à l'échauffer de  $0^{\circ}$  à  $100^{\circ}$ , en partie à le porter de  $100^{\circ}$  à  $120^{\circ}$ .

Or, puisqu'il s'agit dans mon axiome des températures qu'ont les corps entre lesquels s'effectue l'échange de chaleur au moment où ils en donnent ou en reçoivent, et non de celles qu'ils possèdent plus tard, voici comment on doit entendre l'échange qui a lieu pendant cette opération. Une partie de la chaleur cédée par la vapeur a passé dans le gaz, tandis que la température était inférieure à  $100^{\circ}$ , et a donc passé de la vapeur dans un corps plus froid; et ce n'est que la partie de la chaleur qui a servi à porter le gaz au delà de  $100^{\circ}$  qui a passé de la vapeur dans un corps plus chaud.

Si l'on compare ce résultat avec le principe d'après lequel, dans une opération où il y a passage de chaleur d'un corps plus froid à un corps plus chaud, sans transformation de travail en chaleur ou sans modification dans l'état moléculaire d'un des corps, il faut nécessairement qu'il y ait également passage de chaleur d'un corps plus chaud à un corps plus froid, on voit aisément que la concordance est parfaite. Ce qu'il y a de particulier dans l'opération imaginée par Hirn consiste seulement en ce qu'il n'y a pas là deux corps différents, dont l'un est plus froid et l'autre plus chaud que la source de chaleur, mais un seul et même corps, le gaz, qui joue dans une partie de l'opération le rôle du corps plus froid, dans l'autre celui du corps plus chaud. Mais je ne vois là aucune contradiction avec mon principe; ce n'est qu'un cas particulier entre tous les cas possibles. Le malentendu est provenu de ce que Hirn, au lieu de considérer les différentes températures que le gaz prend successivement dans le cours de l'opération, n'a porté son attention que sur la température finale.

#### § 10.

On peut présenter ce sujet d'une manière un peu différente, en se servant d'une notion que j'ai introduite dans mon der-

nier Mémoire<sup>1)</sup>, et qui est, d'après moi, d'une grande importance pour la théorie de la chaleur; c'est la notion de la *valeur de transformation* de la chaleur contenue dans un corps. Pour terminer, j'entrerai dans quelques détails à ce propos, parce que le développement de cette notion pourra contribuer à faire éviter des malentendus analogues au précédent.

J'ai donné dans mes Mémoires le nom de *transformation* au passage de la chaleur d'un corps d'une certaine température à un corps d'une autre température, parce qu'on peut dire que de la chaleur d'une certaine température s'est transformée en chaleur d'une autre température. Ce phénomène est ainsi mis en parallèle avec deux autres phénomènes que l'on peut aussi nommer transformations, c'est-à-dire avec la transformation de la chaleur en travail et réciproquement, et avec la transformation que j'ai désignée sous le nom de *changement de disrégation*. Pour pouvoir distinguer mathématiquement le sens des passages de chaleur, j'ai regardé comme une transformation positive le passage d'un corps chaud à un corps froid, et transformation négative le passage inverse. D'après cela, on énoncera le principe précédent en disant qu'une transformation négative ne peut pas survenir d'elle-même, c'est-à-dire sans qu'il y ait dans la même opération une transformation positive, tandis qu'au contraire une transformation positive peut fort bien avoir lieu sans une transformation négative.

Si l'on veut appliquer ce qui précède à l'opération décrite plus haut, dans laquelle la température d'un gaz est élevée à  $120^{\circ}$  par de la chaleur provenant d'une vapeur à  $100^{\circ}$ , on doit se demander d'abord comment il faut considérer la chaleur contenue dans un corps, lorsqu'on veut déterminer la température de celle-ci. Peut-on considérer toute la chaleur contenue dans un corps de température  $t$  comme de la chaleur à cette même température  $t$ , ou doit-on lui donner d'autres températures?

Si l'on devait admettre le premier point de vue, c'est-à-dire

1) Sur l'application du principe de l'équivalence des transformations au travail intérieur. [Mémoire VI de cette collection.]



considérer toute la chaleur contenue dans un corps de température  $t$  comme ayant cette même température, l'opération précédente, imaginée par Hirn, conduirait à un résultat qui serait en contradiction avec mon principe. Car alors on devrait tirer les conclusions suivantes : La chaleur contenue dans la vapeur d'eau est de la chaleur à  $100^\circ$ . Si une partie de cette chaleur échauffe le gaz à  $120^\circ$ , elle se trouvera dans le gaz comme chaleur à la température de  $120^\circ$ ; et, de la sorte, quelles qu'aient pu être les températures intermédiaires, une certaine quantité de chaleur à  $100^\circ$  a été finalement transformée en chaleur à  $120^\circ$ .

Mais ce n'est pas de cette manière de voir que je suis parti en formulant le principe de l'équivalence des transformations.

Lorsque l'on échauffe un corps, une partie de la chaleur qu'on doit lui communiquer est en général consommée en travail extérieur et intérieur (pour autant que son volume et la disposition de ses molécules changent); l'autre partie sert à accroître la quantité de chaleur existant dans le corps. Nous n'avons ici à tenir aucun compte de la première partie; c'est la seconde seule que nous devons considérer. Supposons que le corps passe d'une température initiale  $t_0$  à une température  $t$ ; il ne reçoit pas toute la chaleur, qui est nécessaire à cet effet, à la température  $t$ ; mais il reçoit les différents éléments de cette chaleur à des températures successivement croissantes, de sorte qu'à chaque élément de chaleur correspond une température déterminée. Si au contraire le corps se refroidit, la chaleur qu'il émet n'est pas à une seule et même température, mais les différents éléments de chaleur qu'il émet sont à des températures successivement décroissantes.

Si l'on parle de la température de la chaleur contenue dans un corps, on ne peut pas, d'après ma manière de voir, attribuer à toute la quantité de chaleur une seule et même température, mais on doit décomposer cette quantité de chaleur en une infinité d'éléments, et attribuer à chacun de ces éléments la température qu'aurait le corps au moment où il céderait cet élément, quand il se refroidit, ou au moment où il le recevrait, s'il est échauffé.

## § 11.

Dans le Mémoire cité, j'ai introduit une simple grandeur mathématique, dans laquelle j'ai eu égard aux températures des différents éléments de chaleur d'après le principe de l'équivalence des transformations, et je l'ai nommée la *valeur de transformation* de la chaleur du corps.

Considérons en effet la chaleur qui a servi à échauffer le corps donné (nous n'avons, comme il a été dit, à nous occuper que de la partie qui existe en réalité dans le corps, et non de celle qui a pu être consommée en travail dans les changements d'état liés à l'accroissement de température); imaginons que cette chaleur soit provenue d'une transformation de travail en chaleur; pour chaque élément de chaleur ainsi engendré, nous pourrions déterminer la valeur d'équivalence de la transformation. Soit  $T$  la température du corps comptée à partir du *zéro absolu*, et supposons que cette température doive s'élever de  $dT$ ; l'accroissement correspondant de la chaleur réellement existante dans le corps sera représenté par  $mc dT$ , où  $m$  désigne la masse du corps, et  $c$  sera vraié [capacité calorifique]. La valeur d'équivalence de la transformation du travail en chaleur, de laquelle est résulté cet élément de chaleur, sera exprimée par la fraction :

$$\frac{mc dT}{T}$$

Si nous appliquons cette formule à la quantité de chaleur qui doit être ajoutée à la chaleur existante dans le corps pour l'élever d'une température initiale  $T_0$  à une autre température  $T$ , nous obtiendrons comme valeur d'équivalence de la transformation par laquelle cette quantité de chaleur est engendrée à des températures croissantes d'élément à élément, l'intégrale

$$\int_{T_0}^T \frac{mc dT}{T};$$

j'ai nommé cette intégrale la *valeur de transformation* de la chaleur du corps, comptée à partir de la température initiale donnée.

Si l'on voulait déterminer la valeur de transformation de toute la quantité de chaleur existante dans le corps, on devrait supposer que la température s'élève du zéro absolu jusqu'à  $T$ , et par suite donner 0 pour limite inférieure à l'intégrale; or, puisque le produit  $mc$  du numérateur ne peut pas devenir nul, la valeur de l'intégrale deviendrait infinie. Si l'on veut obtenir une valeur finie pour l'intégrale, il est donc nécessaire de prendre pour limite inférieure une température absolue finie, et de déterminer ainsi, non la valeur de transformation de toute la quantité de chaleur contenue dans le corps, mais celle de la quantité de chaleur que le corps possède en plus à sa température actuelle qu'à la température prise pour point de départ.

L'intégration s'effectue très-simplement à l'aide d'une conclusion à laquelle je suis arrivé. Par des raisons que je ne puis pas développer ici, j'ai trouvé que la vraie [capacité calorifique] d'un corps est indépendante, non-seulement de son état moléculaire, mais encore de sa température. On peut donc faire sortir la vraie [capacité calorifique]  $c$ , ainsi que la masse  $m$ , du signe d'intégration, et l'on obtient :

$$mc \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T}{T_0}.$$

Si l'on ne considérait pas cette dernière simplification comme suffisamment fondée, et que l'on préférât regarder  $c$  comme une fonction inconnue de la température, l'expression de la valeur de transformation de la chaleur du corps serait un peu différente, sans que l'idée même représentée par ces mots subit une modification essentielle.

Par l'introduction de cette nouvelle notion, on peut caractériser d'une manière très-simple et très-rigoureuse les modifications qui peuvent se présenter dans la distribution de la chaleur. Si l'on imagine une opération quelconque, telle qu'il ne reste finalement pas d'autres transformations que des échanges de chaleur entre des corps de différentes températures, tandis que toutes les autres transformations qui peuvent s'effectuer pendant le cours de l'opé-

ration sont compensées par des transformations opposées qui se présentent dans la même opération; on pourra exprimer le principe général suivant, relativement aux échanges de chaleur et à la modification qui en résulte dans la distribution de la chaleur. La modification qui s'effectue dans la distribution de la chaleur pendant une semblable opération doit nécessairement être de telle nature que la somme des valeurs de transformation de la chaleur dans les corps considérés s'accroisse ou tout au moins reste invariable; mais elle ne peut jamais être telle que la somme des valeurs de transformation diminue.

Si l'on contrôle dans ce sens le résultat de l'opération précédente, dans laquelle un gaz est élevé de  $0^\circ$  à  $120^\circ$  par de la chaleur provenant d'une vapeur à  $100^\circ$ , on trouvera que, dans ce cas, la somme des valeurs de transformation de la chaleur contenue dans la vapeur et dans le gaz s'accroît, et qu'ainsi, le principe de l'équivalence des transformations et l'axiome dont on l'a déduit sont confirmés par cette opération même <sup>1)</sup>.

1) [Je regrette infiniment que, de même que j'ai dû me prononcer contre la manière de voir de Hirn relativement au premier principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur, je me sois encore vu forcé de combattre l'interprétation qu'il donne du second principe. Je suis convaincu, toutefois, que personne ne songera à reprocher à Hirn l'objection qu'il a soulevée, et dont il est fait mention dans ce Mémoire.]

Le second principe de la théorie mécanique de la chaleur, et tout ce qui s'y rapporte, sont beaucoup plus difficiles à saisir que le premier; et la manière dont Hirn a compris ce principe est, en effet, comme il a déjà été dit dans le texte, assez naturelle, de sorte que d'autres probablement seront venus se heurter à la même difficulté. Dans ces circonstances, l'objection qu'il a soulevée était complètement justifiée scientifiquement, et lorsqu'une objection semblable est présentée d'une manière aussi claire et aussi précise que Hirn l'a fait en imaginant cette ingénieuse opération, elle ne peut qu'être utile à la science et lui rendre un service signalé. L'exposition du sujet est rendue beaucoup plus facile par cela même que la contradiction apparente est précisée de manière à sauter aux yeux; et l'on peut ainsi atteindre à cet avantage de lever une fois pour toutes une difficulté qui aurait pu donner lieu encore à plus d'un malentendu, et nécessiter de longues discussions. 1864.]

## MÉMOIRE VIII.

SUR LA CONCENTRATION DES RAYONS DE CHALEUR ET DE  
LUMIÈRE, ET SUR LES LIMITES DE SON EFFET.

Lu à la Société des Sciences naturelles de Zurich le 22 juin 1863; publié  
dans les *Ann. de Pogg.*, janvier 1864, vol. CXXI, p. 1.

En traitant du second principe de la théorie mécanique de la chaleur, je me suis fondé sur cette différence qui existe, selon moi, entre le passage de la chaleur d'un corps chaud à un corps plus froid et le passage inverse, à savoir que le dernier ne peut pas, comme le premier, s'effectuer de lui-même. Si l'on regarde cette différence comme existant en principe, on peut démontrer qu'il existe une différence analogue entre la transformation du travail en chaleur et la transformation inverse, c'est-à-dire que la chaleur ne peut pas se transformer d'elle-même en travail, mais qu'il doit exister simultanément une autre transformation qui sert de compensation, tandis que la transformation du travail en chaleur peut s'effectuer sans aucune compensation.

Dans ces principes (qui peuvent s'étendre de même à un troisième phénomène relatif aux changements d'état des corps, mais auquel je ne veux pas m'arrêter), se montre une tendance générale de la nature vers des modifications dans un sens déterminé. Si on les applique à l'univers entier, on arrive à une singulière conséquence, que Thomson a signalée le premier<sup>1)</sup>, après qu'il eut reconnu l'exactitude de la modifi-

cation que j'avais proposée au principe de Carnot, et qu'il se fut rallié à la manière dont j'avais compris le second principe de la théorie mécanique de la chaleur. S'il se présente constamment dans l'univers des cas où des mouvements propres à de grandes masses, et qui sont provenus du travail des forces naturelles, ou qui, du moins, à supposer que nous n'en connaissions pas l'origine, peuvent être censés provenir de ce travail, se convertissent en chaleur, c'est-à-dire en mouvements moléculaires, par le frottement ou par d'autres résistances analogues au frottement, et si, de plus, la chaleur a toujours la tendance à modifier sa distribution en ce sens, que les différences de température qui existent, s'équilibrent, l'univers doit s'approcher de plus en plus d'un état où les forces ne peuvent plus produire de nouveaux mouvements, et où il n'existe plus de différences de températures.

Cette conséquence engagea Rankine à écrire un mémoire intitulé : « *On the reconcentration of the Mechanical Energy of the Universe*<sup>1)</sup>, » et où il traite la question de savoir si, contrairement à ces phénomènes, par lesquels l'énergie mécanique est de plus en plus disséminée, on ne peut pas imaginer de phénomènes d'un effet opposé par lesquels l'énergie mécanique serait de nouveau concentrée et accumulée dans certaines masses.

Après avoir posé en fait que la chaleur peut être produite de diverses manières par le travail des forces naturelles, et qu'elle cherche toujours à se répandre de plus en plus et à équilibrer les différences de température, Rankine ajoute que la chaleur existante dans les corps a aussi une tendance à se transformer en chaleur rayonnante, de telle sorte que les corps cèdent de plus en plus de leur chaleur à l'éther qui remplit l'espace; puis, il continue en ces termes<sup>2)</sup> :

« Admettons maintenant que dans toutes les directions au tour du monde visible, le milieu interstellaire (l'éther) ait des limites au delà desquelles se trouve un espace vide.

1) *Phil. Mag.*, sér. 4, vol. IV, p. 304.

1) *Phil. Mag.*, sér. 4, vol. IV, p. 358.

2) *Ibid.*, p. 360.

« Si cette hypothèse est exacte, la chaleur rayonnante du monde, en atteignant ces limites, sera totalement réfléchie et finalement concentrée de nouveau dans des foyers. L'intensité de la chaleur que l'on doit s'attendre à trouver à chacun de ces foyers peut être telle qu'un astre (même au moment où il ne serait plus qu'une masse éteinte de comètes posés inertes) qui arriverait dans cet espace dans le cours de son mouvement, serait transformé en vapeur et décomposé en ses éléments. De cette manière, il se reproduirait un réservoir de force chimique aux dépens d'une quantité correspondante de chaleur rayonnante.

« Il résulte de là que, bien que le monde connu, d'après ce que l'on en peut voir, paraisse tendre vers un état final où toute énergie physique serait uniformément répandue sous forme de chaleur rayonnante, où toutes les étoiles seraient éteintes et où tous les phénomènes naturels cesseraient, le monde, tel qu'il est créé, possède peut-être en lui-même les moyens de reconcentrer ses énergies physiques et de renouveler son activité et sa vie. »

Rankine paraît donc croire qu'il est possible de concentrer par réflexion les rayons de chaleur, de telle sorte que le corps qui se trouve à leur foyer acquerrait une température plus élevée que celle des corps qui émettent ces rayons. Si cette idée était exacte, l'axiome adopté par moi, que la chaleur ne peut pas passer d'elle-même d'un corps froid à un corps plus chaud, serait faux, et il faudrait rejeter la démonstration du second principe de la théorie mécanique de la chaleur qui s'appuie sur lui.

Comme je désire défendre cet axiome contre tout doute de cette nature, et que la concentration des rayons de chaleur à laquelle se lie étroitement celle des rayons de lumière, présente beaucoup d'intérêt, abstraction faite même de cette question spéciale, j'ai appliqué l'analyse mathématique aux lois qui régissent la concentration de ces rayons et à l'influence qu'elle peut exercer sur l'échange de rayons qui s'établit entre les corps, et j'ai consigné dans ce Mémoire les résultats de mes recherches.

**I. Raison pour laquelle le mode de détermination employé pour le rayonnement mutuel de deux surfaces ne convient pas au cas actuel.**

§ 1.

Lorsque deux corps se trouvent dans un milieu pénétrable aux rayons calorifiques, ils s'envoient de la chaleur par rayonnement. Des rayons qui tombent sur l'un des corps, les uns sont en général absorbés, tandis que les autres, en partie sont réfléchis par le corps, en partie le traversent; et l'on sait que le pouvoir absorbant est en relation étroite avec le pouvoir émissif. Comme il ne s'agit pas ici de rechercher les différences et les conformités qui se présentent à cet égard, nous ne considérerons que le cas où les corps sont de telle nature qu'ils absorbent complètement les rayons qui tombent sur eux, aussitôt qu'ils arrivent à leur surface, ou dans une couche tellement mince que nous pouvons en négliger l'épaisseur. Dans sa remarquable étude sur le rapport entre l'émission et l'absorption<sup>1)</sup>, Kirchhoff a donné à ces corps la qualification de *complètement noirs*.

Des corps de cette espèce ont aussi le plus grand pouvoir émissif possible, et l'on regardait déjà auparavant comme certain que la force de leur émission ne dépendait que de leur température, de sorte qu'à surface égale et à même température, tous les corps complètement noirs émettaient la même chaleur. Comme les rayons qu'émet un corps ne sont pas homogènes, mais qu'ils diffèrent d'après leur couleur, on doit spécialement considérer l'émission au point de vue des différentes couleurs; et Kirchhoff a étendu le principe précédent en ce sens que des corps complètement noirs de même température n'émettent pas seulement la même chaleur en général, mais la même quantité de chaque espèce de rayons. Comme nous n'avons pas non plus à considérer ces différences dans notre recherche, nous supposons par la suite que nous

1) *Ann. de Pogg.*, t. CIX, p. 275.

n'avons affaire qu'à une seule espèce de rayons, ou, pour nous exprimer plus exactement, qu'à des rayons dont les longueurs d'ondulation ne varient que dans un intervalle infiniment petit. Comme ce qui est vrai pour cette espèce de rayons doit l'être également pour toute autre, les résultats auxquels on arrivera pour une chaleur homogène s'appliqueront également à une chaleur qui renferme différentes espèces de rayons.

De même, pour éviter toute complication inutile, nous ferons abstraction des phénomènes de polarisation, et nous supposerons que nous n'avons affaire qu'à des rayons non polarisés. Helmholtz et Kirchhoff ont analysé la manière dont on doit tenir compte de la polarisation dans des recherches de cette espèce.

## § 2.

Soient données les surfaces  $s_1$  et  $s_2$  de deux corps parfaitement noirs de température égale; considérons-y les éléments  $ds_1$  et  $ds_2$  pour déterminer et comparer entre elles les quantités de chaleur qu'ils s'envoient mutuellement. Si le milieu qui entoure les corps et remplit l'espace intermédiaire est uniforme, de telle sorte que les rayons se transmettent en ligne droite d'une surface à l'autre, il est facile de voir que la quantité de chaleur que l'élément  $ds_1$  envoie à  $ds_2$  doit être la même que celle que  $ds_2$  envoie à  $ds_1$ . Au contraire si ce milieu n'est pas uniforme, et présente des différences qui occasionnent des réfractions ou des réflexions de rayons, le phénomène est moins simple, et il faut l'analyser d'une manière approfondie pour s'assurer que dans ce cas encore il se présente une réciprocité parfaite.

Cette analyse a été exposée d'une manière très-élégante par Kirchhoff; j'en donnerai le résultat pour le cas où les rayons ne subissent aucun affaiblissement dans leur passage d'un élément à l'autre, et où par conséquent les réfractions et réflexions ont lieu sans aucune perte, et la propagation sans aucune absorption. Je me permettrai seulement d'introduire quelques modifications dans la notation et dans le choix du

système de coordonnées, afin de mieux les faire concorder avec ce qui suit.

Entre deux points donnés, parmi le nombre infini de rayons qu'émet l'un d'eux, un seul en général peut arriver à l'autre, ou, dans le cas où les réflexions et réfractions permettent à plusieurs rayons d'y arriver, ils se composent, du moins en général, d'un nombre limité de rayons séparés dont chacun peut être considéré isolément <sup>1)</sup>.

Le chemin décrit par un rayon pour arriver d'un point à l'autre est déterminé par la condition que le temps qu'il emploie à parcourir ce chemin, comparé au temps qu'il emploierait par d'autres chemins, est un minimum. Lorsque, dans les cas où il y a plusieurs rayons séparés, on en considère un seul parmi eux, ce temps minimum est déterminé par la position des deux points; nous le désignerons par T avec Kirchhoff.

Revenons aux éléments  $ds_1$  et  $ds_2$ , et considérons-les tous deux comme éléments des plans tangents menés par un de leurs points à la surface. Choisissons dans chacun de ces plans un système de coordonnées rectangulaires arbitraires  $x_1, y_1$  pour le premier,  $x_2, y_2$  pour le second <sup>2)</sup>.

Prenons dans chaque plan un point; le temps T qu'emploiera

1) Dire qu'un point émet une infinité de rayons serait une expression inexacte, si elle était prise dans un sens rigoureusement mathématique, car il n'y a qu'une surface et non un point mathématique qui puisse émettre de la chaleur ou de la lumière. Il serait donc plus exact de rapporter l'émission de chaleur ou de lumière non au point lui-même, mais à l'élément de surface qui s'y trouve. Toutefois, comme l'idée de rayon n'est elle-même qu'une abstraction mathématique, on peut, sans crainte de malentendus, s'imaginer qu'un point émet une infinité de rayons. S'il s'agit de déterminer en quantité la chaleur ou la lumière rayonnées par une surface, il va de soi que la grandeur de cette surface entré en considération, et que, quand on la décomposera en éléments, ceux-ci ne seront pas des points, mais des surfaces infiniment petites qui interviendront comme facteurs dans la quantité de chaleur ou de lumière rayonnée par l'un de ces éléments.

2) Kirchhoff a choisi deux plans perpendiculaires à la direction que prennent les rayons dans le voisinage des éléments; c'est dans ces plans qu'il a pris ses systèmes de coordonnées et projeté les éléments de surface.

le rayon pour aller d'un point à l'autre sera déterminé, comme nous l'avons dit, par la position des deux points, et sera par conséquent une fonction des quatre coordonnées de ces deux points.

Cela posé, la quantité de chaleur que l'élément  $ds_1$  envoie à l'élément  $ds_2$  pendant l'unité de temps est exprimée d'après Kirchhoff par <sup>1)</sup>

$$\frac{e_1}{\pi} \left( \frac{d^2T}{dx_1 dx_2} \cdot \frac{d^2T}{dy_1 dy_2} - \frac{d^2T}{dx_1 dy_2} \cdot \frac{d^2T}{dy_1 dx_2} \right) ds_1 ds_2,$$

où  $\pi$  est le rapport de la circonférence au diamètre,  $e_1$  le pouvoir émissif de la surface  $s_1$  en  $ds_1$ , de sorte que  $e_1 ds_1$  exprime toute la quantité de chaleur rayonnée par l'élément  $ds_1$  pendant l'unité de temps.

Pour exprimer la quantité de chaleur que l'élément  $ds_2$  envoie à  $ds_1$ , il suffit de remplacer dans cette formule  $e_1$  par  $e_2$ , pouvoir émissif de la surface  $s_2$ ; les autres termes resteront les mêmes parce qu'ils sont symétriques par rapport aux deux éléments; car le temps qu'emploie un rayon à parcourir leur distance est le même, quel que soit le sens de son mouvement. Si l'on admet que les surfaces, à température égale, ont le même pouvoir émissif, donc que  $e_1 = e_2$ , la quantité de chaleur que l'élément  $ds_1$  envoie à  $ds_2$  sera la même que celle que  $ds_2$  envoie à  $ds_1$ .

### § 3.

Nous avons dit qu'entre deux points il ne peut y avoir en général qu'un seul rayon ou un nombre limité de rayons distincts. Mais dans des cas particuliers il peut se faire qu'un nombre infini de rayons partant de l'un des points et formant soit un angle plan, soit un angle solide ou un cône, se réunissent de nouveau à l'autre point. Il en est de même naturellement des rayons de lumière; et en optique on appelle le point où tous les rayons, émis par un autre point à l'intérieur

d'un certain cône, se réunissent de nouveau, l'image du point donné; ou, comme pour la direction opposée des rayons, le premier point est l'image du second, on les nomme tous deux foyers conjugués. Si ce que nous disons ici de deux points est vrai pour tous les points de deux surfaces, de sorte que chaque point de l'une est le foyer conjugué d'un point de l'autre, la seconde surface est l'image optique de la première.

Il s'agit de savoir maintenant de quelle manière s'effectue l'échange de rayons entre les éléments de ces deux surfaces; la réciprocité précédente subsistera-t-elle, c'est-à-dire à température égale chaque élément d'une surface enverra-t-il à celui de l'autre autant de chaleur qu'il en reçoit, de sorte que l'un des corps ne peut pas élever l'autre à une température plus élevée que la sienne propre; ou bien par la concentration des rayons est-il possible, dans des cas semblables, qu'un corps en élève un autre à une température plus haute que celle qu'il possède lui-même?

L'expression de Kirchhoff ne s'applique pas directement à ce cas. Car si la surface  $s_2$  est une image optique de la surface  $s_1$ , tous les rayons qu'un point  $p_1$  de la surface  $s_1$  émet dans l'intérieur d'un certain cône se réunissent en un point déterminé  $p_2$  de la surface  $s_2$ , et tous les autres points voisins sur cette surface  $s_2$  ne reçoivent aucun rayon de  $p_1$ . Si donc les coordonnées  $x_1, y_1$  du point  $p_1$  sont données, les coordonnées  $x_2, y_2$  du point  $p_2$  ne sont plus arbitraires, mais déterminées; et réciproquement,  $x_2, y_2$  étant données,  $x_1$  et  $y_1$  sont déterminées. Un coefficient différentiel  $\frac{d^2T}{dx_1 dx_2}$ , où  $y_1, x_2$  et  $y_2$  ont été regardées comme constantes dans la dérivation par rapport à  $x_1$ , de même que  $y_2, x_1$  et  $y_1$  dans celle en  $x_2$ , ne peut donc pas, d'après cela, être une quantité réelle de valeur finie.

Nous devons donc chercher pour ce cas une expression un peu différente de celle de Kirchhoff; nous nous appuyerons à cette fin sur des considérations analogues à celles dont Kirchhoff a déduit son expression.

1) *Ann. de Pogg.*, t. CIX, p. 286.

## II. Détermination de points correspondants et d'éléments de surface correspondants dans trois plans coupés par les rayons.

### § 4.

Soyent donnés trois plans  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $b$  étant situé entre  $a$  et  $c$  (Fig. 10). Dans chacun de ces plans menons un système de coordonnées rectangulaires désignées respectivement par

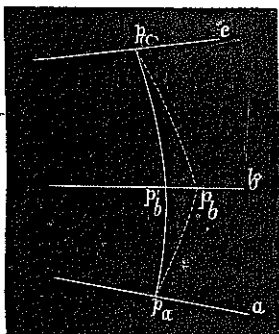


Fig. 10.

$x_a, y_a; x_b, y_b; x_c, y_c$ . Si l'on considère deux points,  $p_a$  dans le plan  $a$ ,  $p_b$  dans le plan  $b$ , et le rayon qui va de l'un à l'autre, on a, pour déterminer le chemin que suit le rayon, la condition que le temps employé à le parcourir est un minimum, comparé au temps qu'il emploierait par un des chemins voisins. Soit  $T_{ab}$  le minimum de temps qui est fonction des coordonnées des points  $p_a$  et  $p_b$ , et par suite de  $x_a, y_a, x_b$  et  $y_b$ . Soient de même  $T_{ac}$  et  $T_{bc}$  les temps employés à parcourir la distance des points  $p_a$  et  $p_c$  dans les plans  $a$  et  $c$ , et celle des points  $p_b$  et  $p_c$  dans les plans  $b$  et  $c$ .  $T_{ac}$  sera fonction de  $x_a, y_a, x_c, y_c$  et  $T_{bc}$  de  $x_b, y_b, x_c, y_c$ .

Comme en général un rayon qui traverse deux des plans coupe aussi le troisième, nous aurons pour chaque rayon trois

points d'intersection tels que l'un d'entre eux est généralement déterminé par les deux autres. Les équations qui servent à cette détermination se trouvent aisément par la condition précédente.

Supposons d'abord que les points  $p_a$  et  $p_c$  des plans  $a$  et  $c$  soient donnés, et que le point où le rayon coupe le plan intermédiaire  $b$ , point que nous désignerons par  $p_b$ , soit encore inconnu. Choisissons dans ce plan un point arbitraire  $p_b$  et considérons deux rayons auxiliaires, l'un allant de  $p_a$  vers  $p_b$ , et l'autre de  $p_b$  vers  $p_c$ . Ces rayons sont pointillés dans la figure 10, tandis que le rayon principal qui va de  $p_a$  vers  $p_c$  est en trait plein <sup>1)</sup>. D'après la notation précédente la somme des temps employés par les rayons auxiliaires sera  $T_{ab} + T_{bc}$ ; la valeur de cette somme dépendra de la position du point choisi  $p_b$ , et devra être considérée comme une fonction de ses coordonnées  $x_b$  et  $y_b$ , pour autant que les points  $p_a$  et  $p_c$  soient censés connus. De toutes les valeurs que cette somme peut prendre lorsqu'on donne au point  $p_b$  différentes positions dans le voisinage de  $p_b$ , celle qu'on obtiendra en faisant coïncider ces deux points, c'est-à-dire en faisant en sorte que les deux rayons auxiliaires réunis forment le rayon direct, devra être un *minimum*. D'après cela on obtiendra pour déterminer les coordonnées de ce point  $p_b$  les deux équations de condition suivante :

$$(1) \quad \frac{d(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b} = 0; \quad \frac{d(T_{ab} + T_{bc})}{dy_b} = 0.$$

Comme les quantités  $T_{ab}$  et  $T_{bc}$  renferment, outre les coordonnées  $x_b, y_b$  du point inconnu, celles  $x_a, y_a$  et  $x_c, y_c$  des points donnés, on peut regarder les deux équations précé-

1) Dans la figure, les chemins parcourus par les rayons sont tracés en ligne courbe; un rayon, en effet, ne doit pas nécessairement suivre une ligne droite, des réfractions et des réflexions peuvent lui faire décrire une ligne brisée ou courbe, suivant que le milieu dans lequel il se propage varie d'une manière discontinue ou d'une manière continue.

dentes comme deux relations entre les six coordonnées des trois points dans lesquels les plans sont rencontrés par un rayon. Elles ne serviraient donc pas seulement à déterminer les coordonnées du point situé dans le plan moyen en fonction de celles des deux autres, mais pourraient servir en général à déterminer deux des coordonnées en fonction des quatre autres.

Admettons maintenant que les deux points  $p_a$  et  $p_b$  (fig. 11)

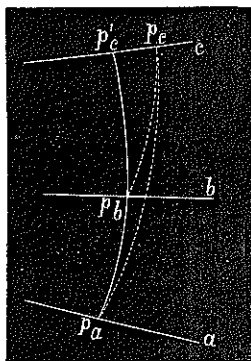


Fig. 11.

où le rayon coupe les deux plans  $a$  et  $b$  soient donnés, et qu'il s'agisse de déterminer le point où il coupe le plan  $c$ , point que nous désignerons par  $p'_c$ . Prenons dans le plan  $c$  un point arbitraire  $p_c$ , et considérons deux rayons auxiliaires dont l'un va de  $p_a$  vers  $p_c$ , l'autre de  $p_b$  vers  $p_c$ ; ces deux rayons sont ponctués dans la figure, tandis que le rayon principal est en trait plein. La différence  $T_{ac} - T_{bc}$  des temps  $T_{ac}$  et  $T_{bc}$  employés par les rayons auxiliaires, dépendra de la position du point  $p_c$  choisi dans le plan  $c$ . Parmi les différentes valeurs qu'on obtiendra en donnant au point  $p_c$  différentes positions dans le voisinage de  $p'_c$ , celle pour laquelle  $p_c$  coïncide avec  $p'_c$  sera un *maximum*.

Car dans ce cas le rayon qui va de  $p_a$  en  $p_c$  coupe le plan  $b$  au point donné  $p_b$ , et il se compose par suite des deux rayons

qui vont de  $p_a$  vers  $p_b$  et de  $p_b$  vers  $p_c$ . On peut donc poser :

$$T_{ac} = T_{ab} + T_{bc};$$

et la différence cherchée se trouvera dans ce cas par l'équation :

$$T_{ac} - T_b = T_{ab}.$$

Si au contraire le point  $p_c$  ne coïncide pas avec  $p'_c$ , le rayon qui va de  $p_a$  en  $p_c$  ne coïncidera pas avec ceux qui vont de  $p_a$  en  $p_b$  et de  $p_b$  en  $p_c$ , et comme le rayon direct est celui qui emploie le moins de temps de  $p_a$  en  $p_c$ , on aura :

$$T_{ac} < T_{ab} + T_{bc},$$

et par suite on a en général pour la différence cherchée la relation :

$$T_{ac} - T_{bc} < T_{ab}.$$

La différence  $T_{ac} - T_{bc}$  est donc en général plus petite que dans le cas particulier où le point  $p_c$  est sur le prolongement du rayon qui va de  $p_a$  en  $p_b$ , et cette valeur particulière de la différence est donc un *maximum*<sup>1)</sup>. De là résultent de nouveau deux équations de condition :

$$(2) \quad \frac{d(T_{ac} - T_{bc})}{dx_c} = 0; \quad \frac{d(T_{ac} - T_{bc})}{dy_c} = 0.$$

Admettons enfin que les points  $p_b$  et  $p_c$  dans les plans  $b$  et  $c$  soient donnés, tandis que le point où le rayon coupe le plan  $a$

1) Dans le Mémoire de Kirchhoff, il est dit que la quantité correspondante, qui ne diffère de celle-ci qu'en ce qu'elle se rapporte à quatre plans au lieu de trois, doit être un *minimum* (p. 285). Il est possible que ce ne soit qu'une faute d'impression; du reste, cette confusion serait même sans conséquence, parce que le seul caractère dont il soit fait usage par la suite est que les coefficients différentiels doivent être nuis, et ce caractère convient également au maximum et au minimum.



est inconnu. Alors, par une considération analogue à la précédente, on obtient les deux équations de condition :

$$(3) \quad \frac{d(T_{ac} - T_{ab})}{dx_a} = 0; \quad \frac{d(T_{ac} - T_{ab})}{dy_a} = 0.$$

Nous sommes arrivé ainsi à trois couples d'équations; chaque couple peut servir à exprimer la relation mutuelle des trois points dans lesquels un rayon coupe les trois plans  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , de sorte que si deux de ces points sont donnés, on peut déterminer le troisième, ou, plus généralement, si quatre des six coordonnées des trois points sont données, on peut trouver les deux autres.

### § 5.

Considérons maintenant le cas suivant. Soit donné un point  $p_a$  (fig. 12) dans l'un des trois plans  $a$ ; dans un autre plan  $b$ , un élément de surface  $d_{sb}$ . Si l'on imagine les rayons émis

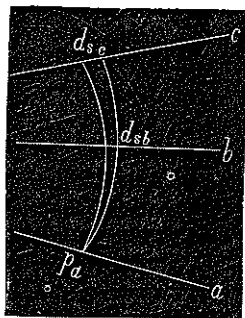


Fig. 12.

de  $p_a$  vers les différents points de l'élément  $d_{sb}$  prolongés jusqu'à leur rencontre avec le plan  $c$ , ils le rencontreront en général suivant un élément de surface que nous nommerons  $d_{sc}$ . Il s'agit de déterminer le rapport des deux éléments de surface  $d_{sb}$  et  $d_{sc}$ .

Dans ce cas, des six coordonnées relatives à chaque rayon (celles des trois points où il coupe les trois plans), il y en a deux,  $x_a$  et  $y_a$ , qui sont données. Si l'on donne des valeurs quelconques aux coordonnées  $x_b$  et  $y_b$ , en général  $x_c$  et  $y_c$  seront déterminées. On peut donc dans ce cas regarder chacune des coordonnées  $x_c$  et  $y_c$  comme une fonction des deux coordonnées  $x_b$  et  $y_b$ . Si l'on donne actuellement à l'élément  $d_{sb}$  du plan  $b$  la forme d'un rectangle  $dx_b dy_b$ , et si l'on cherche dans le plan  $c$  tous les points correspondants à son périmètre, on trouvera un parallélogramme infiniment petit qui formera l'élément de surface  $d_{sc}$ . La grandeur de ce parallélogramme, comme on peut s'en convaincre par une simple considération géométrique, sera représentée, abstraction faite du signe positif ou négatif, par

$$\left( \frac{dx_c}{dx_b} \cdot \frac{dy_c}{dy_b} - \frac{dx_c}{dy_b} \cdot \frac{dy_c}{dx_b} \right) dx_b dy_b.$$

Nous indiquerons que nous ne tenons compte que de la grandeur absolue de l'élément de surface et non de son signe, en écrivant devant l'expression différentielle, qui peut être positive ou négative, les lettres *v. n.* (valeur numérique). Nous écrivons donc :

$$(4) \quad d_{sc} = v. n. \cdot \left( \frac{dx_c}{dx_b} \cdot \frac{dy_c}{dy_b} - \frac{dx_c}{dy_b} \cdot \frac{dy_c}{dx_b} \right) d_{sb}.$$

Pour exprimer de quelle manière les coordonnées  $x_c$  et  $y_c$  dépendent de  $x_b$  et  $y_b$ , nous devons employer l'un des trois couples d'équations du paragraphe 4. Nous choisirons d'abord le couple (1). Si l'on différentie ces deux équations par rapport à  $x_b$  et à  $y_b$ , en se rappelant que chacune des quantités désignées par  $T$  renferme deux couples des coordonnées  $x_a, y_a; x_b, y_b; x_c, y_c$  indiqués par les indices; et que  $x_c$  et  $y_c$  sont fonctions de  $x_b$  et  $y_b$  tandis que  $x_a$  et  $y_a$  sont regardées comme constantes, on obtiendra les quatre équations :

$$(5) \left\{ \begin{aligned} \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{(dx_b)^2} + \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dx_c} \cdot \frac{dx_c}{dx_b} + \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dy_c} \cdot \frac{dy_c}{dx_b} &= 0 \\ \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b dy_b} + \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dx_c} \cdot \frac{dx_c}{dy_b} + \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dy_c} \cdot \frac{dy_c}{dy_b} &= 0 \\ \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b dy_b} + \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dx_c} \cdot \frac{dx_c}{dx_b} + \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dy_c} \cdot \frac{dy_c}{dx_b} &= 0 \\ \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{(dy_b)^2} + \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dx_c} \cdot \frac{dx_c}{dy_b} + \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dy_c} \cdot \frac{dy_c}{dy_b} &= 0 \end{aligned} \right.$$

Si à l'aide de ces équations nous déterminons les quatre coefficients différentiels  $\frac{dx_c}{dx_b}$ ,  $\frac{dx_c}{dy_b}$ ,  $\frac{dy_c}{dx_b}$  et  $\frac{dy_c}{dy_b}$  et que nous substituons leurs valeurs dans l'équation (4), nous obtiendrons la relation cherchée entre les éléments de surface  $d_{sb}$  et  $d_{sc}$ . Afin de pouvoir écrire plus brièvement le résultat de ces substitutions, nous introduirons les notations suivantes :

$$(6) \quad A = v. n. \left( \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dx_c} \cdot \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dy_c} - \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dy_c} \cdot \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dx_c} \right)$$

$$(7) \quad E = v. n. \left\{ \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{(dx_b)^2} \cdot \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{(dy_b)^2} - \left[ \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b dy_b} \right]^2 \right\}.$$

La relation cherchée s'exprimera alors par l'équation suivante :

$$(8) \quad \frac{d_{sc}}{d_{sb}} = \frac{E}{A}.$$

De même supposons maintenant donné un point  $p_c$  dans le plan  $c$  (fig. 13), et cherchons dans le plan  $a$  l'élément  $d_{sa}$  qui correspond à l'élément  $d_{sb}$  donné dans le plan  $b$ ; nous pourrions déduire le résultat du précédent en échangeant partout les indices  $a$  et  $c$ . Si pour abrégé nous faisons :

$$(9) \quad C = v. n. \left( \frac{d^2 T_{ab}}{dx_a dx_b} \cdot \frac{d^2 T_{ab}}{dy_a dy_b} - \frac{d^2 T_{ab}}{dx_a dy_b} \cdot \frac{d^2 T_{ab}}{dy_a dx_b} \right),$$

nous aurons

$$(10) \quad \frac{d_{sa}}{d_{sb}} = \frac{E}{C}.$$

Supposons enfin qu'un point  $p_b$  soit donné dans le plan  $b$  (fig. 14); prenons dans le plan  $a$  un élément quelconque  $d_{sa}$  et imaginons que les différents points de cet élément envoient

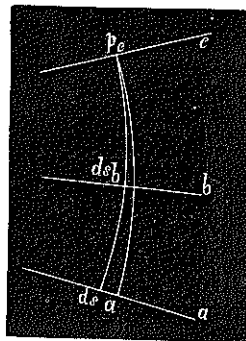


Fig. 13.

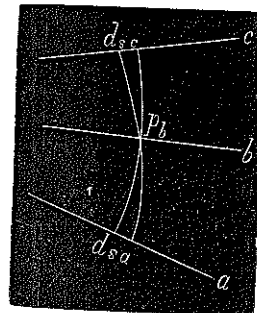


Fig. 14.

au point  $p_b$  des rayons prolongés jusqu'au plan  $c$ ; cherchons quelle sera la grandeur de l'élément  $d_{sc}$  dans lequel tous ces rayons rencontrent le plan  $c$ , nous trouverons en employant les notations précédentes :

$$(11) \quad \frac{d_{sc}}{d_{sa}} = \frac{C}{A}.$$

On voit par là que les deux éléments correspondants sont dans ce cas dans le même rapport que quand, un élément  $d_{sb}$  étant donné dans le plan  $b$ , on prend d'abord dans le plan  $a$  et ensuite dans le plan  $c$  un point comme centre de rayonnement, et qu'on détermine pour chacun d'eux dans le troisième plan l'élément correspondant à  $d_{sb}$ .

§ 6.

Nous n'avons employé dans les calculs du paragraphe précédent que le premier des trois couples d'équations du § 4, qui auraient pu nous servir. On peut effectuer de la même

manière les calculs au moyen des deux autres couples (2) et (3). Chaque couple d'équations conduit à trois quantités telles que A, C, E, qui servent à exprimer les rapports des éléments de surface. Des neuf quantités que l'on obtient ainsi en tout, il y en a trois qui sont égales à trois autres, ce qui réduit le nombre total à six. Voici les valeurs de ces six quantités, dont trois nous sont déjà connues :

$$(I.) \left\{ \begin{array}{l} A = v.n. \left( \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dx_c} \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dy_c} - \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dy_c} \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dx_c} \right) \\ B = v.n. \left( \frac{d^2 T_{ac}}{dx_a dx_c} \frac{d^2 T_{ac}}{dy_a dy_c} - \frac{d^2 T_{ac}}{dx_a dy_c} \frac{d^2 T_{ac}}{dy_a dx_c} \right) \\ C = v.n. \left( \frac{d^2 T_{ab}}{dx_a dx_b} \frac{d^2 T_{ab}}{dy_a dy_b} - \frac{d^2 T_{ab}}{dx_a dy_b} \frac{d^2 T_{ab}}{dy_a dx_b} \right) \\ D = v.n. \left\{ \frac{d^2(T_{ac} - T_{ab})}{(dx_a)^2} \cdot \frac{d^2(T_{ac} - T_{ab})}{(dy_a)^2} - \left[ \frac{d^2(T_{ac} - T_{ab})}{dx_a dy_a} \right]^2 \right\} \\ E = v.n. \left\{ \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{(dx_b)^2} \cdot \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{(dy_b)^2} - \left[ \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b dy_b} \right]^2 \right\} \\ F = v.n. \left\{ \frac{d^2(T_{ac} - T_{bc})}{(dx_c)^2} \cdot \frac{d^2(T_{ac} - T_{bc})}{(dy_c)^2} - \left[ \frac{d^2(T_{ac} - T_{bc})}{dx_c dy_c} \right]^2 \right\} \end{array} \right.$$

A l'aide de ces six quantités on peut représenter le rapport de deux éléments superficiels par trois fractions différentes, comme on le voit dans le tableau suivant :

$$(II.) \left\{ \begin{array}{l} \frac{d_{sc}}{d_{sb}} = \frac{E}{A} = \frac{A}{F} = \frac{C}{B} \\ \frac{d_{sb}}{d_{sa}} = \frac{C}{E} = \frac{B}{A} = \frac{D}{C} \\ \frac{d_{sa}}{d_{sc}} = \frac{A}{C} = \frac{F}{B} = \frac{D}{D} \end{array} \right.$$

Comme on le voit aisément, les trois lignes horizontales se rapportent aux trois cas où le point par lequel passent les rayons est choisi dans l'un des trois plans a, c, b. Des trois lignes verticales qui représentent les rapports des éléments superficiels, la première est déduite des équations (1), la seconde de (2) et la troisième de (3).

Comme les trois fractions qui représentent le rapport de deux éléments déterminés sont égales entre elles, on obtient entre les six quantités qui composent ces rapports les relations :

$$(12) \quad D = \frac{BC}{A}; \quad E = \frac{CA}{B}; \quad F = \frac{AB}{C}.$$

$$(13) \quad A^2 = EF; \quad B^2 = FD; \quad C^2 = DE.$$

C'est au moyen de ces six quantités que nous allons effectuer les calculs ultérieurs; et comme le rapport de deux éléments superficiels est toujours exprimé par trois fractions différentes, entre lesquelles on a le choix, on emploiera dans chaque cas particulier celle qui s'y adapte le mieux.

### III. Détermination du rayonnement mutuel dans le cas où il n'y a pas de concentration de rayons.

§ 7.

Nous considérerons d'abord le cas auquel se rapporte l'expression de Kirchhoff, en cherchant à déterminer quelle est

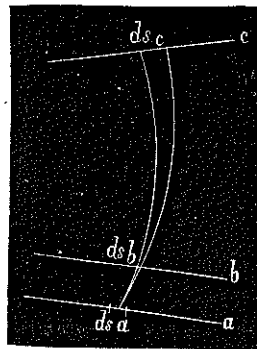


Fig. 15.

la quantité de chaleur que deux éléments superficiels s'en-

voient mutuellement, dans l'hypothèse que chaque point de l'un des éléments reçoit de chaque point de l'autre un rayon, mais un seul, ou tout au plus un nombre limité de rayons distincts que l'on peut considérer isolément.

Soient donnés deux éléments  $d_{sa}$  et  $d_{sc}$  dans les plans  $a$  et  $c$  (fig. 15); déterminons la quantité de chaleur que l'élément  $d_{sa}$  envoie à  $d_{sc}$ .

A cet effet imaginons le plan intermédiaire  $b$  parallèle au plan  $a$ , et à une distance  $\rho$  de celui-ci, qu'on peut supposer assez petite pour que la partie de chaque rayon allant de  $d_{sa}$  à  $d_{sc}$ , située entre ces deux plans, puisse être regardée comme rectiligne, et le milieu compris entre eux comme homogène. Prenons un point dans l'élément  $d_{sa}$ , et considérons le faisceau qui va de ce point vers  $d_{sc}$ ; ce faisceau coupera le plan  $b$  suivant un élément  $d_{sb}$  dont la grandeur peut être exprimée par l'une des trois fractions de la première ligne horizontale de (II.). En choisissant la dernière d'entre elles, nous aurons :

$$(14) \quad ds_b = \frac{B}{C} ds_c.$$

La quantité  $C$  peut se mettre, dans le cas particulier de la position du plan  $b$ , sous une forme très-simple.

Choisissons avec Kirchhoff le système de coordonnées du plan  $b$  de telle sorte qu'il corresponde parfaitement au système du plan parallèle  $a$ . Prenons les deux origines sur une perpendiculaire commune à ces plans, et les axes parallèles entre eux. La distance  $r$  entre deux points  $x_a, y_a$  et  $x_b, y_b$  de ces plans sera représentée par :

$$(15) \quad r = \sqrt{\rho^2 + (x_b - x_a)^2 + (y_b - y_a)^2}.$$

Imaginons un rayon allant d'un de ces points à l'autre; le chemin qu'il parcourt entre ces deux plans étant supposé rectiligne sera simplement représenté par leur distance  $r$ ; et si nous désignons par  $v_a$  la vitesse de propagation dans le voisinage du plan  $a$ , vitesse qui par hypothèse ne varie pas sensi-

blement jusqu'au plan  $b$ , le temps qu'emploie le rayon à parcourir ce chemin sera déterminé par

$$T_{ab} = \frac{r}{v_a}.$$

D'après cela,  $C$  pourra s'écrire :

$$C = v_a n \cdot \frac{1}{v_a^2} \left( \frac{d^2 r}{dx_a dx_b} \frac{d^2 r}{dy_a dy_b} - \frac{d^2 r}{dx_a dy_b} \frac{d^2 r}{dy_a dx_b} \right).$$

Mettant pour  $r$  sa valeur (15), on aura :

$$(16) \quad C = \frac{1}{v_a^2} \cdot \frac{\rho^2}{r^4}.$$

De sorte que l'équation (14) devient :

$$(17) \quad ds_b = v_a^2 \frac{\rho^4}{r^2} B ds_c.$$

Représentons par  $\theta$  l'angle que le faisceau infiniment mince partant de  $d_{sa}$  fait avec la normale à cet élément, nous aurons

$$\cos \theta = \frac{\rho}{r},$$

et par suite on peut donner à l'équation précédente la forme :

$$(18) \quad ds_b = \frac{v_a^2 \rho^2}{\cos^2 \theta} B ds_c.$$

### § 8.

L'élément  $d_{sb}$  étant déterminé, il est facile d'exprimer la quantité de chaleur que  $d_{sa}$  envoie à  $d_{sc}$ .

De chaque point de l'élément  $d_{sa}$  part un faisceau infiniment mince, et les ouvertures \* des cônes de tous ces fais-

\* Nous avons traduit littéralement le mot allemand *Kegelloeffnung*, qui nous a paru très-précis. Le sens de ce mot étant indiqué clairement un peu plus bas dans le texte même, il est inutile que nous nous y arrétions ici.

(Note du traducteur.)

ceux peuvent être regardées comme égales. Ces ouvertures sont déterminées par la grandeur et la position de l'élément superficiel  $d_{sb}$ , suivant lequel le cône coupe le plan  $b$ . Pour les exprimer géométriquement, imaginons autour du point d'où émanent les rayons une sphère de rayon  $\rho$  à l'intérieur de laquelle les rayons se propagent en ligne droite. Nommons  $d\sigma$  l'élément superficiel suivant lequel cette sphère est coupée

par le cône de rayons; la fraction  $\frac{d\sigma}{\rho^2}$  représentera l'ouverture du cône. Comme l'élément superficiel  $d_{sb}$  est éloigné de  $r$  du sommet du cône, et que la normale à  $d_{sb}$ , parallèle à celle que nous avons élevée à  $d_{sa}$ , forme l'angle  $\theta$  avec le cône infiniment mince de rayons, on aura :

$$(19) \quad \frac{d\sigma}{\rho^2} = \frac{\cos \theta \cdot d_{sb}}{r^2},$$

et si l'on remplace  $d_{sb}$  par la valeur (18) il viendra :

$$(20) \quad \frac{d\sigma}{\rho^2} = \frac{v_a^2}{\cos \theta} B d_{sc}.$$

Il s'agit maintenant de savoir quelle est la quantité de chaleur émise par l'élément  $d_{sa}$  qui correspond à cette ouverture de cône infiniment étroite, ou en d'autres termes, combien de chaleur l'élément  $d_{sa}$  envoie à travers cet élément  $d\sigma$  déterminé sur la sphère. Cette quantité de chaleur est proportionnelle d'abord à la grandeur de l'élément rayonnant  $d_{sa}$ , ensuite à l'ouverture du cône  $\frac{d\sigma}{\rho^2}$ , enfin, d'après la loi connue, au cosinus de l'angle  $\theta$ , que le cône infiniment mince fait avec la normale. On peut donc l'exprimer par le produit :

$$\varepsilon \cos \theta \frac{d\sigma}{\rho^2} d_{sa},$$

où  $\varepsilon$  est un facteur dépendant de la température de la surface. Pour déterminer ce facteur, nous avons la condition que la quantité de chaleur que l'élément  $d_{sa}$  rayonne en tout, c'est-

à-dire sur toute la demi-sphère située au-dessus du plan  $a$ , doit être égale au produit  $e_a d_{sa}$ , où  $e_a$  représente le pouvoir émissif de l'élément  $d_{sa}$ . On a donc l'équation :

$$\frac{\varepsilon}{\rho^2} \int \cos \theta d\sigma = e_a,$$

où l'intégrale s'étend à la demi-sphère; et de là résulte :

$$\varepsilon \pi = e_a.$$

Remplaçant cette valeur de  $\varepsilon$  dans l'expression trouvée plus haut, on aura pour la quantité de chaleur que l'élément  $d_{sa}$  envoie à travers  $d\sigma$ , la formule :

$$\frac{e_a}{\pi} \cos \theta \frac{d\sigma}{\rho^2} d_{sa}.$$

Il suffit de remplacer dans cette formule  $\frac{d\sigma}{\rho^2}$  par sa valeur (20) pour obtenir l'expression de la quantité de chaleur que l'élément  $d_{sa}$  envoie à l'élément  $d_{sc}$ , savoir :

$$e_a v_a^2 \frac{B}{\pi} d_{sa} d_{sc}.$$

Si l'on cherche de la même manière la quantité de chaleur que l'élément  $d_{sc}$  envoie à l'élément  $d_{sa}$ , et que l'on représente le pouvoir émissif du plan  $c$  à l'endroit où l'élément  $d_{sc}$  se trouve par  $e_c$ , et la vitesse de propagation des rayons dans le voisinage de cet élément par  $v_c$ , on trouvera :

$$e_c v_c^2 \frac{B}{\pi} d_{sa} d_{sc}.$$

§ 9.

Ces expressions sont les mêmes que celle donnée par Kirchhoff et citée au § 2, à cela près qu'elles renferment en outre comme facteur le carré de la vitesse de propagation; qui n'entre pas dans la formule de Kirchhoff, parce que

celui-ci ne parle que de la vitesse de propagation *dans le vide*, et la prend pour unité. Mais comme les corps dont on considère le rayonnement mutuel peuvent se trouver dans des milieux différents, dans lesquels les vitesses de propagation seront différentes, ce facteur n'est pas à négliger en pareil cas, et sa présence conduit à une conclusion singulière et très-intéressante en théorie.

Comme nous l'avons dit au § 1, on admettait jusqu'aujourd'hui que pour des corps complètement noirs le pouvoir émissif ne dépendait que de la température, de sorte que deux corps semblables de même température émettent à surface égale la même chaleur. Nulle part à ma connaissance il n'a encore été dit que la nature du milieu environnant pût exercer une influence sur le pouvoir rayonnant. Or, puisque les deux expressions précédentes du rayonnement mutuel de deux éléments renferment un facteur qui dépend de la nature du milieu, il en résulte la nécessité de tenir compte de ce milieu, et la possibilité de déterminer son influence.

Si l'on forme le rapport des deux expressions précédentes en supprimant le facteur commun  $\frac{B}{\pi} d_{sa} d_{sc}$ , on voit que la quantité de chaleur que l'élément  $d_{sa}$  envoie à  $d_{sc}$  est à celle que  $d_{sc}$  envoie à  $d_{sa}$  comme :

$$e_a v_a^2 : e_c v_c^2$$

Si l'on admet maintenant qu'à température égale le rayonnement est dans tous les cas égal, quand bien même les milieux dans lesquels se trouvent les éléments sont différents, on devra poser à température égale  $e_a = e_c$ , et les quantités de chaleur que les deux éléments s'envoient mutuellement ne seront pas égales, mais comme  $v_a^2 : v_c^2$ . Il en résulterait que deux corps qui se trouvent dans des milieux différents, dans l'eau et dans l'air par exemple, ne cherchent pas à équilibrer leurs températures par leur rayonnement mutuel, mais que l'un pourrait élever l'autre par rayonnement à une température plus élevée que la sienne propre.

Si l'on accorde au contraire l'axiome que j'ai posé, à savoir que la chaleur ne peut pas passer d'elle-même d'un corps froid à un corps plus chaud, comme généralement vrai, on devra regarder le rayonnement mutuel de deux corps complètement noirs de même température comme étant le même pour tous les deux et poser par suite :

$$(21) \quad e_a v_a^2 = e_c v_c^2.$$

D'où résulte la proportion :

$$(22) \quad e_a : e_c = v_c^2 : v_a^2,$$

ou puisque le rapport des vitesses de propagation est égal au rapport inverse des indices de réfraction que nous nommons  $n_a$  et  $n_c$ :

$$(23) \quad e_a : e_c = n_a^2 : n_c^2.$$

D'après cela le rayonnement de corps complètement noirs de même température est différent dans différents milieux; et il est en raison inverse des carrés des vitesses de propagation, ou en raison directe des carrés des indices de réfraction. Le rayonnement dans l'eau doit donc être au rayonnement dans l'air à peu près comme  $\left(\frac{4}{3}\right)^2 : 1$ .

Si l'on tient compte de cette circonstance que dans la chaleur rayonnée par un corps complètement noir, il y a des rayons de différentes couleurs, et si l'on admet que l'égalité du rayonnement mutuel n'existe pas seulement pour la chaleur totale, mais encore pour chaque couleur en particulier, on obtiendra pour chaque couleur une proportion analogue à (22) ou (23), mais où le second rapport aura des valeurs un peu différentes.

Si, enfin, au lieu de corps complètement noirs, on veut considérer des corps d'une autre nature, qui n'absorbent qu'incomplètement les rayons de chaleur qui les frappent, on doit substituer au pouvoir émissif dans la formule une fraction qui a pour numérateur ce pouvoir et pour dénominateur le

pouvoir absorbant; on obtiendra pour cette fraction des relations analogues à celles trouvées précédemment pour le pouvoir émissif lui-même. Il est inutile que j'aborde cette généralisation du résultat, dans laquelle il devrait être question aussi de l'influence de la direction des rayons sur l'émission et l'absorption, parce qu'une analyse attentive du sujet y conduit immédiatement.

**IV. Détermination du rayonnement mutuel de deux éléments de surface dans le cas où l'un de ces éléments est l'image optique de l'autre.**

§ 10.

Passons au cas où la condition précédente n'est pas satisfaite, c'est-à-dire où l'échange de rayons entre  $a$  et  $c$  n'a pas lieu de telle sorte que chaque point de l'un reçoive un seul rayon ou tout au plus un nombre déterminé de rayons de l'autre. Les rayons qui partent d'un point de l'un des plans, comme rayons divergents, peuvent, par des réfractions ou des réflexions, devenir convergents et se réunir dans l'autre plan, de sorte qu'une infinité de rayons partant d'un point  $p_a$ , par exemple, peuvent se couper dans le plan  $c$  en un ou plusieurs points ou lignes, tandis que d'autres lieux de ce plan  $c$  ne recevront aucun rayon. Naturellement la même chose se passe relativement aux rayons qui vont du plan  $c$  vers le plan  $a$ , puisque les rayons qui partent de l'un ou de l'autre suivent le même chemin.

Parmi l'infinité de cas possibles, nous considérerons d'abord, pour plus de simplicité, celui où tous les rayons que le point  $p_a$  du plan  $a$  émet à l'intérieur d'un certain cône fini se rencontrent de nouveau en un même point  $p_c$  du plan  $c$  (fig. 16).

Ce cas se présente, par exemple, lorsque le changement de direction des rayons est produit par un miroir sphérique ou par une lentille, ou par un système de miroirs et de lentilles centrés, en faisant abstraction de l'aberration de sphéricité;

quant à l'aberration de réfrangibilité, nous n'avons pas à en tenir compte, puisque nous ne nous occupons que de rayons homogènes. On nomme ces deux points, qui sont les points de départ et de réunion des rayons, *foyers conjugués*, comme nous l'avons déjà dit.

Dans ce cas, les coordonnées  $x_a, y_a$  du point de départ  $p_a$  étant connues, celles  $x_c, y_c$  du point  $p_c$ , où ils coupent le plan  $c$ , le sont aussi. Les autres points du plan  $c$ , situés dans le voisinage

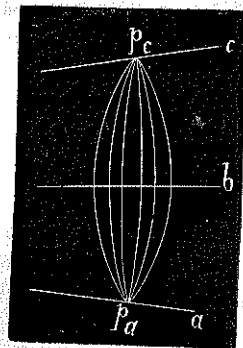


Fig. 16.

de  $p_c$ , ne reçoivent du point  $p_a$  aucun rayon; car il n'existe pas vers ces points un chemin tel que le temps que le rayon emploierait à le parcourir, comparé au temps qu'il emploierait par un chemin voisin, soit un minimum dans le sens mathématique. D'après cela, la quantité  $T_{ac}$ , qui représente ce minimum de temps, ne peut avoir de valeur réelle que pour le point  $p_c$  lui-même, et non pour un point voisin. Les coefficients différentiels de  $T_{ac}$ , dans lesquels les coordonnées  $x_a, y_a$  sont regardées comme constantes et  $x_c, y_c$  comme variables, ou réciproquement,  $x_c, y_c$  comme constantes et  $x_a, y_a$  comme variables, ne peuvent donc pas être des quantités réelles et finies. Il en résulte que des six quantités A, B, C, D, E, F, déterminées par les équations (I.), nous ne pouvons pas em-

ployer dans ce cas celles B, D, F qui renferment des coefficients différentiels de  $T_{ac}$ .

Les trois autres, A, C, E, ne renferment que les coefficients différentiels de  $T_{ab}$  et de  $T_{bc}$ . Si nous choisissons le plan  $b$  de telle sorte que, entre lui et les deux plans  $a$  et  $c$ , l'échange de rayons se fasse comme précédemment, c'est-à-dire que de chaque point du plan  $b$  il y ait un et qu'il n'y ait qu'un seul rayon, ou tout au plus un nombre limité de rayons qui aillent à chaque point de  $a$  et de  $c$ , les quantités  $T_{ab}$  et  $T_{bc}$  et leurs coefficients différentiels auront pour tous les points considérés des valeurs réelles et finies. Les quantités A, C et E peuvent donc dans ce cas être tout aussi bien employées que dans le précédent.

L'une de ces quantités, E, prend dans ce cas une valeur particulière qui se trouve immédiatement. Les équations (1) conviennent à tout rayon qui coupe les trois plans  $a$ ,  $b$ ,  $c$  :

$$\frac{d(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b} = 0; \quad \frac{d(T_{ab} + T_{bc})}{dy_b} = 0.$$

Comme, dans le cas actuel, les points  $p_a$  et  $p_c$  des plans  $a$  et  $c$  ne déterminent pas la position du point où le rayon coupe le plan  $b$ , mais que ce plan peut être coupé dans tous les points d'une certaine surface finie, les deux équations précédentes doivent convenir à tous ces points; il en résulte qu'en dérivant de nouveau ces équations par rapport à  $x_b$  et à  $y_b$ , on obtiendra de nouvelles équations qui seront satisfaites :

$$(24) \quad \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b^2} = 0; \quad \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b dy_b} = 0; \quad \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{dy_b^2} = 0.$$

Si l'on combine ces équations avec celle des équations (1.) qui détermine E, on trouvera :

$$(25) \quad E = 0.$$

Les deux autres quantités A et C ont en général des valeurs finies, qui diffèrent suivant les circonstances, et qu'il s'agit d'appliquer aux déterminations suivantes.

## § 11.

Admettons que l'élément  $ds_a$  du plan  $a$  ait une image optique qui tombe dans le plan  $c$  et que nous nommerons  $ds_c$ ; de sorte que chaque point de  $ds_a$  ait son foyer conjugué en un point de  $ds_c$  et réciproquement. Cherchons maintenant si les quantités de chaleur que ces éléments de surface s'enverront, en regardant ces éléments comme appartenant à deux corps complètement noirs, de même température, seront égales.

Pour déterminer en grandeur et en position l'image  $ds_c$  de l'élément  $ds_a$ , imaginons dans le plan  $b$  un point  $p_b$  par lequel passent des rayons émanés de tous les points de  $ds_a$ . Chacun de ces rayons rencontre le plan  $c$  au foyer conjugué du point d'où il est parti, de sorte que l'élément de surface dans lequel ce faisceau coupe le plan  $c$  est précisément l'image optique de  $ds_a$  représentée par  $ds_c$ . Nous pouvons donc, pour déterminer la grandeur de l'image  $ds_c$  par rapport à celle de  $ds_a$ , nous servir de l'une des trois valeurs de la dernière ligne horizontale de (II.), qui représentent le rapport des deux éléments de surface dans lesquels un faisceau infiniment mince, partant d'un point  $p_b$  du plan intermédiaire  $b$ , rencontre les plans  $a$  et  $c$ ; la première seule de ces trois fractions peut être employée, les deux autres étant indéterminées. Nous avons donc l'équation :

$$(26) \quad \frac{ds_a}{ds_c} = \frac{A}{C}.$$

Cette équation est également intéressante pour l'optique, puisqu'elle est l'équation la plus générale pour la détermination du rapport entre la grandeur d'un objet et celle de son image optique; il est à remarquer en outre que le plan intermédiaire  $b$ , auquel se rapportent les quantités A et C, est arbitraire, et peut être choisi de la manière la plus favorable au calcul.

## § 12.

L'image  $ds_c$  de l'élément  $ds_a$  étant déterminée, prenons dans



le plan  $b$  au lieu d'un point un élément de surface  $ds_b$ , et considérons les rayons que les éléments  $ds_a$  et  $ds_c$  envoient à travers  $ds_b$ . Tous les rayons qui, partant d'un point de l'élément  $ds_a$ , passent à travers  $ds_b$ , se réunissent de nouveau en un point de l'élément  $ds_c$ ; de cette manière tous les rayons que  $ds_a$  envoie à travers  $ds_b$  vont frapper  $ds_c$ ; et réciproquement tous ceux qu'envoie  $ds_c$  à travers  $ds_b$  frappent  $ds_a$ . Les quantités de chaleur que les éléments  $ds_a$  et  $ds_c$  envoient à  $ds_b$  sont donc aussi celles que ces éléments s'envoient mutuellement à travers  $ds_b$ ; et nous pourrions les déterminer immédiatement d'après ce qui précède.

En effet, pour trouver la quantité de chaleur que l'élément  $ds_a$  envoie à  $ds_b$  nous n'aurons qu'à prendre l'expression obtenue dans le paragraphe 8 pour la quantité de chaleur que l'élément  $ds_a$  envoie à  $ds_c$ , et à y remplacer  $ds_c$  par  $ds_b$  et B par C. Nous aurons ainsi :

$$e_a v_a^2 \frac{C}{\pi} ds_a ds_b.$$

De même, pour obtenir la quantité de chaleur que l'élément  $ds_c$  envoie à  $ds_b$ , il suffira de changer  $ds_a$  en  $ds_b$  et B en A dans l'expression donnée dans le paragraphe 8 pour la quantité de chaleur que  $ds_c$  envoie à  $ds_a$ ; on aura de cette manière :

$$e_c v_c^2 \frac{A}{\pi} ds_c ds_b.$$

Or, puisque d'après (26) :

$$C ds_a = A ds_c,$$

on voit que les deux valeurs trouvées sont entre elles comme  $e_a v_a^2 : e_c v_c^2$ .

Nous arriverons tout à fait au même résultat si nous prenons dans le plan intermédiaire  $b$  un autre élément quelconque  $ds_b$  et que nous considérons les quantités de chaleur que  $ds_a$  et  $ds_c$  s'envoient mutuellement à travers cet élément. Ces quantités de chaleur seront toujours entre elles dans le rapport de  $e_a v_a^2$  à  $e_c v_c^2$ . Or, comme les quantités totales de cha-

leur que s'envoient  $ds_a$  et  $ds_c$  se composent de celles qui traversent les différents éléments du plan intermédiaire, elles seront encore entre elles dans le même rapport; et par suite nous arrivons à ce résultat final que les quantités totales de chaleur que les éléments  $ds_a$  et  $ds_c$  s'envoient mutuellement sont entre elles comme

$$e_a v_a^2 : e_c v_c^2.$$

Ce rapport est celui que nous avons trouvé dans les paragraphes 8 et 9 pour le cas où il n'y a pas de concentration de rayons. Il en résulte donc que, de quelque manière que cette concentration altère la *grandeur absolue* des quantités de chaleur que deux éléments de surface échangent mutuellement entre eux, elle n'altère cependant pas leur *rapport*.

Nous avons montré au paragraphe 9 que, si l'on admet pour le rayonnement sans concentration le principe qu'il ne peut passer de cette manière de la chaleur d'un corps froid dans un corps plus chaud, le rayonnement doit être différent dans différents milieux, et tel que l'on ait pour des corps complètement noirs de même température :

$$e_a v_a^2 = e_c v_c^2.$$

Si cette condition est satisfaite, les quantités de chaleur échangées entre les éléments de surface  $ds_a$  et  $ds_c$ , dont l'un est l'image de l'autre, sont aussi égales, et malgré la concentration des rayons, l'un ne peut pas élever l'autre à une température supérieure à celle qu'il possède lui-même.

#### V. — Relations entre le grossissement et le rapport des ouvertures des deux cônes d'un faisceau de rayons élémentaires.

##### § 13.

Comme résultat accessoire de l'analyse précédente, je vais développer une proportion qui me paraît d'un intérêt assez général; elle montre qu'il y a une différence particulière entre le faisceau de rayons de l'objet et celui de l'image; et

que cette différence doit toujours avoir lieu d'une manière déterminée quand l'objet et l'image ont des grandeurs différentes.

Considérons un faisceau de rayons infiniment mince, qui, partant d'un point de  $ds_a$ , traverse l'élément  $ds_b$  du plan intermédiaire, et converge de nouveau en un point de  $ds_c$ ; et comparons la grandeur de la divergence des rayons au point de départ avec celle de leur convergence au point de concours. Cette divergence et cette convergence, ou, pour leur donner un nom commun, les *ouvertures des cônes infiniment minces* que le faisceau de rayons forme aux points de départ et de concours, s'obtiennent immédiatement par la méthode employée au paragraphe 8.

Imaginons autour de chaque point une sphère d'un rayon assez petit pour que nous puissions considérer les chemins décrits par les rayons jusqu'à sa surface comme rectilignes, et considérons l'élément de surface suivant lequel le faisceau coupe cette sphère. Représentons cet élément par  $d\sigma$ , et soit  $\rho$  le rayon de la sphère; l'ouverture du cône infiniment mince qui enferme les rayons dans leur trajet rectiligne sera représentée par  $\frac{d\sigma}{\rho^2}$ .

Nous avons déterminé cette fraction pour un cas analogue par l'équation (20) du paragraphe 8; il suffira de modifier un peu les lettres pour obtenir des expressions qui conviennent au cas actuel. Pour trouver l'ouverture du cône au point de départ des rayons, situé dans le plan  $a$ , il faudra écrire dans l'expression (20)  $ds_b$  au lieu de  $ds_c$  et C au lieu de B; enfin nous affecterons d'un indice  $a$  la lettre  $\theta$  qui représente l'angle que le faisceau élémentaire fait avec la normale élevée à l'élément  $ds_a$ , de même que la fraction  $\frac{d\sigma}{\rho^2}$ , afin d'indiquer qu'elles sont relatives au plan  $a$ . Nous aurons ainsi :

$$(27) \quad \left(\frac{d\sigma}{\rho^2}\right)_a = \frac{v_a^2}{\cos^2\theta_a} C ds_b.$$

Pour obtenir l'ouverture du cône au point de convergence

situé dans le plan  $c$ , il suffira de changer l'indice  $a$  en  $c$  et C en A, ce qui donne :

$$(28) \quad \left(\frac{d\sigma}{\rho^2}\right)_c = \frac{v_c^2}{\cos^2\theta_c} A ds_b.$$

De ces deux équations résulte la proportion :

$$\frac{\cos\theta_a}{v_a^2} \left(\frac{d\sigma}{\rho^2}\right)_a : \frac{\cos\theta_c}{v_c^2} \left(\frac{d\sigma}{\rho^2}\right)_c = C : A$$

ou en vertu de (26) :

$$(29) \quad \frac{\cos\theta_a}{v_a^2} \left(\frac{d\sigma}{\rho^2}\right)_a : \frac{\cos\theta_c}{v_c^2} \left(\frac{d\sigma}{\rho^2}\right)_c = ds_c : ds_a.$$

Et si l'on introduit les indices de réfraction au lieu des vitesses de propagation :

$$(30) \quad n_a^2 \cos\theta_a \left(\frac{d\sigma}{\rho^2}\right)_a : n_c^2 \cos\theta_c \left(\frac{d\sigma}{\rho^2}\right)_c = ds_c : ds_a.$$

Le second rapport est celui d'un élément de surface de l'image à l'élément correspondant de l'objet, ou le grossissement superficiel. Ces proportions donnent donc une relation simple entre ce grossissement et le rapport des ouvertures des cônes d'un faisceau élémentaire. Comme on le voit aisément, il n'est pas nécessaire pour l'exactitude de ces proportions que les rayons soient *convergens*, c'est-à-dire se coupent réellement en un même point; ils peuvent aussi être *divergents*, de sorte que leurs prolongements se coupent en un même point et que l'image résultante soit ce qu'on appelle en optique une image virtuelle.

Si l'on considère le cas particulier où le point de départ et le point de concours se trouvent dans un même milieu, comme par exemple lorsque les rayons partent d'un objet situé dans l'air et, après avoir subi des réfractions ou des réflexions, forment une image qui se trouve également dans l'air ou que l'on peut y supposer, on devra poser  $v_a = v_c$  et  $n_a = n_c$ , et l'on aura :

$$\cos \theta_a \left( \frac{d\sigma}{r^2} \right)_a : \cos \theta_c \left( \frac{d\sigma}{r^2} \right)_c = ds_c : ds_a.$$

Si l'on suppose en outre que le faisceau élémentaire forme les mêmes angles avec les deux éléments de surface, qu'il leur soit perpendiculaire, par exemple, les cosinus disparaîtront, et il viendra :

$$\left( \frac{d\sigma}{r^2} \right)_a : \left( \frac{d\sigma}{r^2} \right)_c = ds_c : ds_a.$$

dans ce cas les ouvertures des cônes du faisceau élémentaire du côté de l'objet et du côté de l'image sont en raison inverse des grandeurs des éléments de surface correspondants de l'objet et de l'image.

Dans l'analyse aussi claire que complète que Helmholtz a donnée dans sa « *Physiologische Optik* <sup>1)</sup> » des lois de la réfraction dans des systèmes de surfaces sphériques, pour y relier les réfractions qui ont lieu dans l'œil, il trouve p. 50 et développe p. 54 une équation qui exprime une relation entre la grandeur de l'image et la convergence des rayons pour le cas où leur changement de direction est produit par réfraction ou réflexion dans des surfaces sphériques centrées, et où ils sont à peu près perpendiculaires aux plans qui renferment l'objet et l'image. Mais nulle part à ma connaissance cette relation n'a encore été donnée d'une manière aussi générale que dans les équations (29) et (30).

**VI. — Détermination générale du rayonnement mutuel entre deux surfaces, dans lesquelles peuvent avoir lieu des concentrations quelconques.**

§ 14.

Généralisons l'analyse précédente qui ne s'applique qu'au cas où tous les rayons partant d'un point de  $a$  dans l'intérieur

1) Allgemeine Encyclopädie der Physik, herausgegeben von G. Karsten.

d'un cône concourent en un point de  $c$  qui en est le foyer conjugué; et étendons-la au cas d'une concentration quelconque des rayons.

Posons la définition suivante, afin de donner plus de précision à l'idée de concentration. Si des rayons partant d'un point  $p_a$  tombent sur le plan  $c$ , et qu'ils aient dans le voisinage de ce plan des directions telles que leur densité en un certain lieu de ce plan soit infinie par rapport à la densité moyenne, nous dirons nous dirons qu'il y a en ce lieu concentration des rayons émanés de  $p_a$ .

D'après cette définition, nous pouvons aisément distinguer mathématiquement le cas de la concentration des rayons. Choisissons entre le point  $p_a$  et le plan  $c$  un plan intermédiaire placé de telle sorte qu'il n'y ait pas dans ce plan de concentration des rayons émanés de  $p_a$ , et qu'en outre les faisceaux partant de l'un des plans  $b$  ou  $c$  dans l'étendue que nous considérons ne subissent pas de concentration dans l'autre. Imaginons un faisceau infiniment mince partant de  $p_a$  et coupant les plans  $b$  et  $c$ , suivant  $ds_b$  et  $ds_c$ , et comparons entre elles les grandeurs de ces éléments. Si l'élément  $ds_c$  est infiniment petit relativement à  $ds_b$ , de sorte que

$$(31) \quad \frac{ds_c}{ds_b} = 0,$$

il y aura concentration de rayons dans le plan, dans le sens indiqué plus haut.

Revenons maintenant aux équations (II.) du paragraphe 6, dont la première ligne horizontale se rapporte à notre cas; et servons-nous de la première des trois valeurs qui représentent le rapport des éléments de surface, puisque nous pourrions, d'après la position donnée au plan  $b$ , déterminer de la manière ordinaire les deux quantités  $A$  et  $E$ ; nous aurons donc :

$$\frac{ds_c}{ds_b} = \frac{E}{A},$$

Pour que cette fraction devienne nulle, il faut que le numé-

rateur le soit ; car le dénominateur ne peut pas être infini vu le choix que nous avons fait du plan  $b$ . Le critérium mathématique qui nous fera reconnaître si les rayons émanés de  $p_a$  subissent ou non une concentration dans le plan  $c$  sera donc :

$$(32) \quad E = 0,$$

condition qui doit être remplie dans le cas de la concentration.

Si nous prenons au contraire un point  $p_c$  dans le plan  $c$  et que nous voulions reconnaître si les rayons émanés de ce point se concentreront ou non en un lieu du plan  $a$ , nous aurons de même la condition :

$$\frac{ds_a}{ds_b} = 0;$$

et comme d'après (II.) :

$$\frac{ds_a}{ds_b} = \frac{E}{C},$$

nous obtiendrons la même équation de condition :

$$E = 0.$$

En effet, il est aisé de voir que quand des rayons émanés d'un point du plan  $a$  se concentrent en un point de  $c$ , ceux qui partent de ce dernier point doivent se concentrer dans le premier.

Comme nous avons exprimé dans les équations (12) et (13) les relations qui ont lieu entre les six quantités A, B, C, D, E, F, nous pouvons employer ces équations pour reconnaître ce que deviennent B, D, F dans le cas où  $E = 0$ , tandis que A et C ont des valeurs finies différentes de zéro. D'après ces équations on a :

$$(33) \quad B = \frac{AC}{E}; \quad D = \frac{C^2}{E}; \quad F = \frac{A^2}{E}.$$

Il en résulte que ces trois quantités deviennent dans ce cas infinies.

## § 15.

Cherchons à déterminer le rapport des quantités de chaleur que deux surfaces échangent par rayonnement, de telle sorte que le résultat convienne dans tous les cas, qu'il y ait ou non concentration de rayons.

Soient données pour plus de généralité, au lieu des plans  $a$  et  $c$ , deux surfaces  $s_a$  et  $s_c$ . Prenons entre ces deux surfaces une troisième surface quelconque  $s_b$  satisfaisant seulement à la condition qu'il ne s'y effectue pas de concentration des rayons partant de  $s_a$  vers  $s_c$  ou réciproquement. Soit pris dans  $s_a$  un élément  $ds_a$  et dans  $s_b$  un élément  $ds_b$  tels que les rayons allant de  $ds_a$  vers  $ds_b$  aillent rencontrer  $s_c$  sur leur prolongement. Nous chercherons d'abord : *quelle est la quantité de chaleur que l'élément  $ds_a$  envoie à  $s_c$  à travers  $ds_b$ , et combien il en reçoit de  $s_c$  à travers cet élément intermédiaire.*

Pour déterminer la première, il suffira de chercher combien de chaleur  $ds_a$  envoie à  $ds_b$ ; car d'après l'hypothèse faite sur la position de  $ds_b$ , toute la chaleur qu'il reçoit va frapper la surface  $s_c$ . Cette quantité de chaleur s'exprime immédiatement à l'aide des formules précédentes. Imaginons en un point de  $ds_a$  un plan tangent à la surface  $s_a$ , et de même en un point de  $ds_b$  un plan tangent à  $s_b$ , et considérons les éléments de surface comme des éléments de ces plans. Si nous introduisons dans ceux-ci les systèmes de coordonnées  $x_a, y_a$ , et  $x_b, y_b$ , et que nous formions la quantité C déterminée par la troisième des équations (I.), la quantité de chaleur cherchée que  $ds_a$  envoie à travers  $ds_b$  à  $s_c$  sera représentée par :

$$e_a v_a^2 \frac{C}{\pi} ds_a ds_b.$$

Quant à la quantité de chaleur que  $ds_a$  reçoit de  $s_c$  à travers  $ds_b$ , on ne trouve pas en général pour les points de la surface  $s_c$  d'où émanent ces rayons la relation simple qu'on a trouvée dans le cas où  $ds_a$  a une image optique  $ds_c$  qui tombe dans  $s_c$ , et où par suite  $ds_a$  est lui-même l'image optique de  $ds_c$ .

Choisissons dans l'élément intermédiaire  $ds_b$  un point  $p_b$ , et imaginons de tous les points de  $ds_a$  des rayons passant par ce point, nous aurons un faisceau infiniment mince qui coupera la surface  $s_c$  suivant un certain élément. Cet élément est celui qui envoie des rayons à  $ds_a$  par le point  $p_b$ . Si nous choisissons un autre point dans l'élément  $ds_b$  comme sommet du faisceau, nous obtiendrons un autre élément dans la surface  $s_c$ .

Les rayons que l'élément  $ds_a$  reçoit de la surface  $s_c$  à travers différents points de l'élément  $ds_b$  ne proviennent donc pas tous d'un seul et même élément de la surface  $s_c$ .

Mais comme la grandeur de l'élément  $ds_b$  est arbitraire, rien ne nous empêche de le prendre tel qu'il soit un infiniment petit d'un ordre supérieur à  $ds_a$ . Dans ce cas, quand le sommet du faisceau changera à l'intérieur de  $ds_b$ , l'élément de la surface  $s_c$  qui correspond à  $ds_a$  variera tellement peu de position, qu'on pourra négliger les différences qui seront infiniment petites relativement aux dimensions de cet élément. On pourra ainsi regarder l'élément  $ds_c$ , que l'on obtient en prenant un point arbitraire  $p_b$  de  $ds_b$  pour sommet du faisceau émanant de  $ds_a$ , comme étant la partie de la surface  $s_c$  qui échange des rayons à travers  $ds_b$  avec l'élément  $ds_a$ .

La grandeur de cet élément  $ds_c$  s'exprime aisément au moyen de ce qui précède. Imaginons des plans tangents en  $p_b$  et en un point de chacun des éléments  $ds_a$  et  $ds_c$ ; et considérons ces deux derniers comme des éléments des plans tangents. Menons dans les trois plans des systèmes de coordonnées, et formons les quantités A et C déterminées par la première et la troisième des équations (I.); en vertu de (II.) nous pourrions écrire :

$$ds_c = \frac{C}{A} ds_a.$$

La quantité de chaleur que cet élément  $ds_c$  envoie à  $ds_b$ , et qui peut être regardée, ainsi que nous l'avons dit, comme celle que  $ds_a$  reçoit à travers  $ds_b$  de la surface  $s_c$ , sera représentée par :

$$e_c v_c^2 \frac{A}{\pi} ds_c ds_b,$$

en remplaçant  $ds_c$  par sa valeur, cette expression deviendra :

$$e_c v_c^2 \frac{C}{\pi} ds_a ds_b.$$

Si on la compare à celle qu'on a trouvée plus haut et qui représente la quantité de chaleur que  $ds_a$  envoie à  $s_c$  à travers  $ds_b$ , on voit que ces quantités de chaleur sont entre elles comme  $e_a v_a^2 : e_c v_c^2$ . Si on suppose que  $s_a$  et  $s_c$  soient les surfaces de deux corps complètement noirs de même température, et que l'on admette que pour ces surfaces les produits  $e_a v_a^2$  et  $e_c v_c^2$  sont égaux, comme nous en avons reconnu la nécessité dans le rayonnement sans concentration, les deux quantités de chaleur précédentes seront aussi égales.

## § 16.

Si l'on choisit dans la surface intermédiaire  $s_b$  un autre élément qui soit infiniment petit d'un ordre supérieur, l'élément de la surface  $s_c$  qui échange des rayons à travers celui-ci avec l'élément  $ds_a$  aura une autre position que dans le cas précédent, mais les quantités de chaleur échangées seront de nouveau égales entre elles; et il en est de même de tous les éléments de la surface intermédiaire.

Pour obtenir la quantité de chaleur totale que l'élément  $ds_a$  envoie à la surface  $s_c$ , et de même la quantité de chaleur qu'il en reçoit, on doit intégrer les expressions précédentes relativement à la surface  $s_b$  et étendre l'intégrale à la partie de la surface qui est frappée par les rayons allant de  $ds_a$  vers  $s_c$  et en sens inverse. Il va de soi que si les deux expressions différentielles sont égales pour chaque élément  $ds_b$ , leurs intégrales le seront aussi.

Si l'on veut enfin trouver les quantités de chaleur que la surface  $s_a$  échange avec la surface  $s_c$ , il faudra intégrer les

deux expressions relativement à la surface  $s_a$ , ce qui ne troublera pas l'égalité qui a lieu pour les éléments isolés  $ds_a$ .

Le principe trouvé plus haut dans des cas particuliers, à savoir que deux corps complètement noirs de même température échangent des quantités égales de chaleur pour autant que l'équation  $e_a v_a^2 = e_c v_c^2$  soit satisfaite, ce principe, comme on le voit, vient d'être déduit d'une analyse complètement indépendante de la circonstance que les rayons émanant de  $s_a$  vers  $s_c$  ou *vice versa* subissent une concentration; car la seule condition que nous ayons posée est qu'ils ne subissent pas de concentration dans la surface intermédiaire  $s_b$ , condition qui peut toujours être remplie, puisque le choix de cette surface est arbitraire.

De là résulte en outre que si un corps noir échange de la chaleur non-seulement avec un, mais avec plusieurs autres corps noirs de même température, il reçoit d'eux autant de chaleur qu'il leur en envoie.

#### § 17.

Dans tous les développements qui précèdent nous avons supposé que les réfractions et réflexions avaient lieu sans perte, et qu'il n'y avait pas d'absorption. Mais on peut se convaincre aisément que le résultat ne sera pas altéré si cette condition n'est pas remplie. Si l'on considère en effet les différents phénomènes qui peuvent affaiblir un rayon dans son passage d'un corps à un autre, soit qu'en passant d'un milieu dans un autre une partie soit réfractée et l'autre réfléchie, de sorte que chacune est plus faible que le rayon primitif, soit qu'en pénétrant dans un milieu il soit absorbé en partie, dans tous les cas les deux rayons qui décrivent le même chemin en sens opposés s'affaiblissent dans le même rapport. Les quantités de chaleur que deux corps s'envoient réciproquement s'affaibliront donc aussi de même, et par suite, si elles sont égales quand il n'y a pas d'affaiblissement, elles le seront encore quand il s'en présentera.

Aux phénomènes précédents se lie encore cette circonstance

qu'un corps peut recevoir dans une même direction des rayons qui émanent de différents corps. Ainsi un corps A peut recevoir d'un point situé à la limite de deux milieux deux rayons qui coïncident en direction, mais qui proviennent de deux corps différents B et C, et dont l'un a été réfracté tandis que l'autre a été réfléchi en ce point. Mais dans ce cas les deux rayons sont affaiblis de telle sorte que s'ils étaient égaux avant la réfraction et la réflexion, leur somme aura ensuite la même intensité que celle que chacun d'eux possédait auparavant. Si l'on imagine un rayon de même intensité partant en sens opposé du corps A, ce rayon sera séparé au même point en deux parties, dont l'une pénètre dans le second milieu et se dirige vers le corps B, tandis que l'autre est réfléchie vers le corps C. Les deux parties qui atteignent de la sorte B et C sont égales à celles que A a reçues d'eux. Le corps A se trouve donc avec B et C dans une relation telle qu'à températures égales il échange avec eux des quantités de chaleur égales; et il en sera de même dans les cas les plus compliqués, à cause de l'égalité des effets que subissent deux rayons qui parcourent le même chemin dans des sens opposés.

Si en outre, au lieu de corps complètement noirs, on considère des corps qui n'absorbent qu'en partie les rayons qui les frappent; ou si au lieu d'une chaleur homogène on considère celle qui renferme des systèmes d'ondes de différentes longueurs d'ondulation; ou bien enfin, si l'on veut avoir égard aux phénomènes de polarisation, il ne se présentera dans tous ces cas que des circonstances qui seront complètement égales pour la chaleur émise par le corps et pour celle qu'il reçoit d'autres corps.

Il n'est pas nécessaire d'entrer dans plus de développements à ce sujet; car ces circonstances se présentent également dans le rayonnement ordinaire sans concentration; et le but de ce Mémoire ne consistait qu'à analyser les effets qui peuvent résulter de la concentration des rayons.

## § 18.

Les résultats fondamentaux de l'analyse précédente peuvent se résumer en ces termes.

1) Pour mettre d'accord les effets du rayonnement ordinaire, sans concentration, avec le principe que la chaleur ne peut pas passer d'elle-même d'un corps froid à un corps plus chaud, il est nécessaire d'admettre que le pouvoir émissif d'un corps dépend, non-seulement de sa nature et de sa température, mais encore de la nature du milieu environnant, et que les pouvoirs émissifs dans différents milieux sont en raison inverse des carrés des vitesses de propagation ou en raison directe des carrés des indices de réfraction de ces milieux.

2) Si cette hypothèse relative à l'influence du milieu sur le pouvoir émissif est exacte, ce principe se vérifiera non-seulement dans le rayonnement sans concentration, mais encore quand les rayons seront concentrés par des réflexions ou des réfractions quelconques; car la concentration peut changer la grandeur absolue des quantités de chaleur que deux corps se communiquent par rayonnement, mais non le rapport de ces quantités.

## MÉMOIRE IX.

SUR DIVERSES FORMES DES ÉQUATIONS FONDAMENTALES DE  
LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR, QUI  
SONT COMMODES DANS L'APPLICATION.

Lu à la Société des Sciences naturelles de Zurich le 24 avril 1865; publié dans son *Bulletin trimestriel*, t. X, p. 1; *Ann. de Pogg.*, juillet 1865, t. CXXV, p. 353; *Journ. de Liouville*, 2<sup>e</sup> sér., t. X, p. 361.

Dans mes précédents Mémoires sur la théorie mécanique de la chaleur, j'ai eu surtout pour but de lui donner une base sûre, en cherchant à mettre sous sa forme la plus simple et en même temps la plus générale le second principe fondamental, beaucoup plus difficile à saisir que le premier, et à en démontrer la nécessité. Je n'en ai fait d'applications particulières que pour autant qu'elles pussent me servir à éclaircir la théorie, ou qu'elles me parussent avoir un intérêt particulier pour la pratique.

Mais plus on reconnaît l'exactitude des principes de la théorie mécanique de la chaleur, plus il y a de tendance à l'appliquer aux divers phénomènes de la physique et de la mécanique; et comme les équations différentielles qui s'y rapportent doivent être traitées un peu autrement que celles qui se présentent habituellement sous des formes analogues, on vient souvent se heurter à des difficultés de calcul qui s'opposent à leur résolution ou occasionnent quelquefois des erreurs. Dans ces circonstances, j'ai cru rendre service aux physiciens et aux mécaniciens en partant de la forme la plus générale des équations fondamentales de la théorie mécanique

de la chaleur, pour en déduire diverses autres formes qui se rapportent à des suppositions spéciales et peuvent s'appliquer immédiatement aux différents cas particuliers, ce qui les rend d'un usage plus commode que sous leur forme générale.

## § 1.

Toute la théorie mécanique de la chaleur repose sur deux principes, celui de l'équivalence de la chaleur et du travail, et celui de l'équivalence des transformations.

Pour exprimer analytiquement le premier principe, imaginons qu'un corps change d'état, et recherchons quelle est la quantité de chaleur qu'on doit lui communiquer pendant ce changement. Si nous la représentons par  $Q$  en regardant comme négative une quantité de chaleur cédée par le corps, l'élément de chaleur reçue  $dQ$  correspondant à un changement d'état infiniment petit sera donné par l'équation :

$$(I.) \quad dQ = dU + AdW.$$

$U$  représente la quantité que j'ai introduite pour la première fois dans la théorie de la chaleur en 1850 (Mémoire I, p. 36), et que j'ai définie la somme de la chaleur libre introduite et de la chaleur consommée par le travail intérieur.  $W$ . Thomson a proposé plus tard pour cette quantité le nom de *énergie* du corps <sup>1)</sup>; je me suis rallié à cette dénomination que j'ai considérée comme très-heureuse; toutefois je pense qu'on peut se réserver, dans les cas où l'on veut indiquer séparément les deux parties de  $U$ , l'emploi de l'expression *le contenu de chaleur et d'œuvre*, qui reproduit ma définition originale sous une forme un peu plus simple.  $W$  représente le travail extérieur effectué pendant un changement d'état du corps, et  $A$  l'équivalent de chaleur pour l'unité de travail, ou plus brièvement *l'équivalent calorifique du travail*. D'après cela  $AW$  est le travail

1) *Phil. Mag.*, 4<sup>e</sup> sér., vol. IX, p. 523.

extérieur mesuré en calories, ou, d'après une dénomination plus brève que j'ai proposée <sup>1)</sup> l'*œuvre* extérieure.

Si l'on représente celui-ci par une seule lettre, en posant

$$A \cdot W = w,$$

l'équation (I.) pourra s'écrire :

$$(Ia.) \quad dQ = dU + dw.$$

Pour mettre le second principe sous sa forme analytique la plus simple, nous supposons que les modifications qu'éprouve le corps forment un *cycle fermé*, par lequel le corps est ramené finalement à son état initial. Soient de nouveau  $dQ$  un élément de chaleur reçue,  $T$  la température, comptée à partir du zéro absolu, que possède le corps au moment où il reçoit cet élément de chaleur, ou celle de la partie du corps qui reçoit l'élément  $dQ$ , si les températures des différentes parties du corps ne sont pas les mêmes. En divisant l'élément de chaleur par la température correspondante, et intégrant l'expression différentielle obtenue dans toute l'étendue du cycle fermé, l'intégrale devra satisfaire à la relation :

$$(II.) \quad \int \frac{TQ}{d} \leq 0;$$

le signe  $=$  s'applique aux cas où toutes les modifications dont se compose le cycle fermé sont *réversibles*; le signe  $<$  au contraire, au cas où il y a des modifications qui ne sont *pas réversibles* <sup>2)</sup>.

1) Voir l'*Addition A* au Mémoire VI.

2) Dans mon Mémoire « sur une nouvelle forme du second principe de la théorie mécanique de la chaleur » (Mémoire IV de ce volume), où j'ai donné pour la première fois l'expression générale du second principe pour des cycles fermés, j'ai choisi différemment le signe de  $dQ$ ; j'y ai regardé comme positive une quantité de chaleur cédée par le corps variable à un réservoir de chaleur, et comme négative celle qu'il en reçoit. Cette convention, qui est avantageuse dans certaines considérations théoriques générales, change la relation (II.) en :



## § 2.

Examinons d'abord de plus près la manière dont se comportent les quantités que renferme l'équation (Ia.), dans les différentes espèces de modifications du corps.

L'œuvre extérieure  $w$ , qui est effectuée tandis que le corps passe d'un état initial donné à un autre état déterminé, ne dépend pas seulement de l'état initial et de l'état final, mais encore de la manière dont s'est opéré ce passage.

En premier lieu il s'agit de savoir si les forces extérieures qui agissent sur le corps sont à chaque instant égales ou non aux forces propres du corps, les premières pouvant du reste vaincre celles-ci ou être vaincues par elles, d'où résulte la distinction en œuvre extérieure positive et négative. A la vérité on peut dire que chaque fois qu'une force en surmonte une autre, elle doit être plus grande que celle-ci; mais comme la différence peut être aussi petite que l'on voudra, on peut prendre comme limite le cas où il y a égalité absolue, cas que l'on peut regarder comme possible en théorie, quoiqu'il soit impossible de le réaliser. Si la puissance diffère de la résistance, la modification n'a pas lieu d'une manière réversible.

En second lieu, après que l'on a posé la condition que la modification a lieu d'une manière réversible, l'œuvre extérieure dépend encore des états intermédiaires par lesquels le corps passe de son état initial à son état final, ou, si l'on peut employer cette image, de la voie par laquelle le corps passe du premier au second.

L'énergie  $U$  du corps, dont l'élément figure dans l'équation (Ia.) à côté de celui de l'œuvre extérieure, se comporte d'une

$$\int \frac{dQ}{T} \geq 0.$$

Mais dans le présent Mémoire, j'ai conservé partout le signe adopté dans le texte, c'est-à-dire que j'ai regardé comme positive une quantité de chaleur reçue, comme négative une quantité de chaleur cédée par le corps variable.

façon différente. Lorsque l'état initial et l'état final du corps sont donnés, la variation que subit l'énergie est complètement déterminée, sans que l'on ait besoin de savoir comment s'est effectué le passage du corps d'un état à l'autre; car ni la voie par laquelle s'est effectué ce passage, ni la circonstance qui fait qu'il est réversible ou non, n'exercent aucune influence sur la variation de l'énergie. Si donc on suppose connus l'état initial et la valeur correspondante de l'énergie, on peut dire que celle-ci est complètement déterminée par l'état actuel du corps.

Enfin, quant à la quantité de chaleur  $Q$ , reçue par le corps pendant son changement d'état, puisqu'elle est la somme de la variation de l'énergie et de l'œuvre extérieure effectuée, elle doit dépendre, comme celle-ci, de la manière dont le corps passe d'un état à l'autre.

Pour limiter le champ que nous avons d'abord à parcourir, nous supposerons toujours par la suite que nous n'avons affaire qu'à des changements réversibles, à moins que nous ne disions expressément que les changements non réversibles sont également compris dans la recherche.

L'équation (Ia.), qui exprime le premier principe, s'applique aussi bien aux changements réversibles qu'à ceux qui ne le sont pas; il n'y a donc aucune modification de forme à y apporter pour l'appliquer spécialement aux premiers; seulement il faudra entendre par  $w$  et  $Q$  l'œuvre extérieure et la quantité de chaleur qui correspondent à des changements réversibles.

Dans la relation (II.), qui exprime le second principe, on doit d'abord, si l'on ne veut l'appliquer qu'aux changements réversibles, entendre par  $Q$  la quantité de chaleur qui s'y rapporte, et ensuite, au lieu du double signe, ne prendre que le signe d'égalité. On obtient ainsi pour tous les cycles fermés réversibles l'équation :

$$(II_a.) \quad \int \frac{dQ}{T} = 0.$$

## § 3.

Afin de pouvoir appliquer le calcul aux équations (Ia.) et (IIa.), nous admettrons que l'état du corps est déterminé par certaines quantités. Les cas qui se présentent le plus fréquemment sont ceux où l'état du corps est déterminé par sa température et son volume, ou par sa température et la pression qu'il supporte, ou enfin par son volume et la pression. Mais, au lieu de commencer par nous fixer à des quantités particulières, nous admettrons que l'état du corps est déterminé par deux quantités arbitraires  $x$  et  $y$ , et nous choisirons ces deux quantités comme variables indépendantes. Naturellement, dans les applications particulières, il nous sera libre de prendre pour l'une de ces variables ou pour toutes les deux, une ou deux des quantités précédentes, la température, le volume et la pression.

Puisque les quantités  $x$  et  $y$  déterminent l'état du corps, l'énergie du corps  $U$ , qui ne dépend que de son état actuel, pourra se représenter par une fonction de ces deux variables.

Il en est autrement des quantités  $w$  et  $Q$ . Les coefficients différentiels de ces quantités, au lieu desquels nous écrirons simplement :

$$(1) \quad \frac{dw}{dx} = m; \quad \frac{dw}{dy} = n,$$

$$(2) \quad \frac{dQ}{dx} = M; \quad \frac{dQ}{dy} = N,$$

sont des fonctions déterminées de  $x$  et de  $y$ . Admettons en effet que  $x$  devienne  $x + dx$ , tandis que  $y$  reste invariable, et que le changement d'état correspondant du corps doive se faire d'une manière réversible, il s'agira d'un phénomène complètement déterminé, et par suite l'œuvre extérieure effectuée devra être déterminée également : la fraction  $\frac{dw}{dx}$  doit donc avoir une valeur déterminée. Il en est de même si l'on sup-

pose que  $y$  se change en  $y + dy$ , tandis que  $x$  reste constant. Or, si les coefficients différentiels de l'œuvre extérieure  $w$  sont des fonctions déterminées de  $x$  et de  $y$ , en vertu de l'équation (I.) il doit en être de même de la quantité de chaleur  $Q$  reçue par le corps.

Formons les expressions de  $dw$  et  $dQ$  en  $dx$  et  $dy$ , en négligeant les puissances supérieures de ces différentielles :

$$(3) \quad dw = m dx + n dy;$$

$$(4) \quad dQ = M dx + N dy;$$

nous aurons ainsi deux équations différentielles totales qui ne pourront pas s'intégrer aussi longtemps que les variables  $x$  et  $y$  seront indépendantes entre elles, puisque les coefficients  $m$ ,  $n$  et  $M$ ,  $N$ , ne satisfont pas aux conditions d'intégrabilité :

$$\frac{dm}{dy} = \frac{dn}{dx} \quad \text{et} \quad \frac{dM}{dy} = \frac{dN}{dx}.$$

Les quantités  $w$  et  $Q$  sont donc du nombre de celles dont il a été question dans l'introduction mathématique et qui offrent cette particularité que leurs coefficients différentiels sont des fonctions déterminées des deux variables indépendantes, tandis qu'elles ne peuvent pas se représenter elles-mêmes par de telles fonctions ; on ne peut les déterminer que si l'on donne une autre relation entre ces variables, c'est-à-dire si la voie des modifications du corps est connue d'avance.

## § 4.

Revenons maintenant à l'équation (Ia.), et substituons  $y$  à  $dw$  et  $dQ$  les expressions (3) et (4), de même qu'à  $dU$  ses différentielles partielles, nous obtiendrons :

$$M dx + N dy = \left( \frac{dU}{dx} + m \right) dx + \left( \frac{dU}{dy} + n \right) dy.$$

Comme cette équation doit être satisfaite, quelles que soient les valeurs de  $dx$  et de  $dy$ , elle se décompose en deux :

$$M = \frac{dU}{dx} + m.$$

$$N = \frac{dU}{dy} + n.$$

Différentions la première par rapport à  $y$  et la seconde par rapport à  $x$  :

$$\frac{dM}{dy} = \frac{d^2U}{dxdy} + \frac{dm}{dy}.$$

$$\frac{dN}{dx} = \frac{d^2U}{dydx} + \frac{dn}{dx}.$$

Or,  $U$  étant une fonction de deux variables indépendantes, si on la différencie successivement par rapport aux deux variables, l'ordre des différentiations est indifférent, donc :

$$\frac{d^2U}{dxdy} = \frac{d^2U}{dydx}.$$

De sorte qu'en retranchant les deux équations précédentes l'une de l'autre, on aura :

$$(5) \quad \frac{dM}{dy} - \frac{dN}{dx} = \frac{dm}{dy} - \frac{dn}{dx}.$$

Traçons l'équation (IIa.) d'une manière analogue. En y mettant pour  $dQ$  sa valeur tirée de (4), elle devient :

$$\int \left( \frac{M}{T} dx + \frac{N}{T} dy \right) = 0.$$

Pour que l'intégrale du premier membre soit nulle chaque fois que  $x$  et  $y$  reprennent leurs valeurs initiales, il faut que l'expression sous le signe  $\int$  soit la différentielle totale d'une fonction de  $x$  et de  $y$ , et par suite, que la condition d'intégrabilité

$$\frac{d}{dy} \left( \frac{M}{T} \right) = \frac{d}{dx} \left( \frac{N}{T} \right)$$

soit satisfaite.

Si l'on effectue les différentiations, en se rappelant que la température  $T$  doit aussi être regardée comme une fonction de  $x$  et de  $y$ , il viendra :

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{dM}{dy} - \frac{M}{T^2} \cdot \frac{dT}{dy} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dN}{dx} - \frac{N}{T^2} \cdot \frac{dT}{dx},$$

ou bien :

$$(6) \quad \frac{dM}{dy} - \frac{dN}{dx} = \frac{1}{T} \left( M \frac{dT}{dy} - N \frac{dT}{dx} \right).$$

Nous allons encore modifier quelque peu la forme des équations (5) et (6). Afin de ne pas avoir trop de lettres différentes dans les formules, nous remettrons  $\frac{dQ}{dx}$  et  $\frac{dQ}{dy}$  au lieu des lettres  $M$  et  $N$  qui les représentent. Si nous considérons la différence qui forme le second membre de (5) et qui est, en écrivant également  $\frac{dw}{dx}$  et  $\frac{dw}{dy}$  au lieu de  $m$  et  $n$  :

$$\frac{d}{dy} \left( \frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dw}{dy} \right),$$

cette quantité sera une fonction de  $x$  et de  $y$  que l'on peut ordinairement regarder comme connue, puisque les forces extérieures qui agissent sur le corps sont accessibles à l'observation immédiate et que l'on peut en déduire l'œuvre extérieure. Comme cette différence se reproduira souvent dans la suite, nous la nommerons la *différence d'œuvre relative* à  $xy$ , et nous la désignerons par le signe particulier :

$$(7) \quad E_{xy} = \frac{d}{dy} \left( \frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dw}{dy} \right).$$

Par ces changements de notation les équations (5) et (6) deviennent :

$$(8) \quad \frac{d}{dy} \left( \frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dQ}{dy} \right) = E_{xy}.$$

$$(9) \quad \frac{d}{dy} \left( \frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dQ}{dy} \right) = \frac{1}{T} \left( \frac{dT}{dy} \cdot \frac{dQ}{dx} - \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dQ}{dy} \right).$$

Ces deux équations sont les expressions analytiques des deux principes fondamentaux relatives à des modifications réversibles, pour le cas où l'état du corps est déterminé par deux variables arbitraires. De ces deux équations on en déduit immédiatement une troisième, qui est plus simple en ce qu'elle ne renferme que les coefficients différentiels du premier ordre de Q :

$$(10) \quad \frac{dT}{dy} \frac{dQ}{dx} - \frac{dT}{dx} \frac{dQ}{dy} = TE_{xy}.$$

§ 5.

Les trois équations précédentes deviennent surtout simples si l'on choisit la température du corps pour l'une des variables indépendantes. Dans ce but nous ferons  $y = T$ , de sorte que la quantité encore indéterminée  $x$  et la température  $T$  sont les variables indépendantes. De  $y = T$  résulte immédiatement que

$$\frac{dT}{dy} = 1.$$

Pour ce qui concerne la formation du coefficient différentiel  $\frac{dT}{dx}$ , il a été supposé que, tandis que  $x$  se change en  $x + dx$ , l'autre variable, qui était  $y$ , restait constante. Puisque cette autre variable est actuellement  $T$  elle-même, et qu'elle est supposée constante dans le coefficient différentiel, il en résulte que

$$\frac{dT}{dx} = 0.$$

La différence d'œuvre relative à  $xT$  sera :

$$(11) \quad E_{xT} = \frac{d}{dT} \left( \frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dw}{dT} \right),$$

et les équations (8), (9) et (10) deviendront par la substitution de ces valeurs :

$$(12) \quad \frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = E_{xT}.$$

$$(13) \quad \frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dx}$$

$$(14) \quad \frac{dQ}{dx} = TE_{xT}.$$

En remplaçant dans l'équation (12) le produit  $T \cdot E_{xT}$ , contenu dans (14), au lieu du coefficient différentiel  $\frac{dQ}{dx}$ , et effectuant la différentiation par rapport à  $T$ , indiquée dans (12), on obtiendra l'équation très-simple :

$$(15) \quad \frac{d}{dx} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = T \cdot \frac{dE_{xT}}{dT}.$$

§ 6.

Jusqu'à présent nous n'avons fait aucune hypothèse particulière sur les forces extérieures auxquelles le corps est soumis, et auxquelles se rapporte l'œuvre extérieure effectuée pendant les changements d'état. Étudions maintenant un cas qui se présente très-fréquemment, celui où la seule force extérieure qui agisse, ou du moins la seule assez importante pour qu'on y ait égard dans les calculs, est une pression normale et égale en tous les points de la surface du corps.

Dans ce cas, les changements de volume seuls du corps effectuent une œuvre extérieure. Soit  $p$  la pression rapportée à l'unité de surface, le travail extérieur qui est effectué tandis que le volume  $v$  s'accroît de  $dv$ , est :

$$dW = p dv,$$

et par suite l'œuvre extérieure, c'est-à-dire le travail extérieur mesuré en calories, sera :

$$(16) \quad dw = A p dv.$$

Imaginons maintenant que l'état du corps soit déterminé par deux variables arbitraires  $x$  et  $y$ , nous aurons à regarder

$p$  et  $v$  comme des fonctions de ces variables. Par suite nous pouvons écrire l'équation précédente sous la forme :

$$dw = Ap \left( \frac{dv}{dx} dx + \frac{dv}{dy} dy \right),$$

d'où il résulte :

$$(17) \quad \begin{cases} \frac{dw}{dx} = Ap \frac{dv}{dx} \\ \frac{dw}{dy} = Ap \frac{dv}{dy} \end{cases}$$

Si nous substituons ces valeurs de  $\frac{dw}{dx}$  et  $\frac{dw}{dy}$  dans l'expression (7) de  $E_{xy}$ , et que nous effectuons les différentiations indiquées, en nous rappelant que  $\frac{d^2v}{dx dy} = \frac{d^2v}{dy dx}$ , nous obtenons :

$$(18) \quad E_{xy} = A \left( \frac{dp}{dy} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dv}{dy} \right).$$

Nous aurons à substituer cette valeur de  $E_{xy}$  dans les équations (8) et (10).

Si nous choisissons  $x$  et  $T$  comme variables indépendantes, l'équation précédente deviendra :

$$(19) \quad E_{xT} = A \left( \frac{dp}{pT} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dv}{dT} \right);$$

et cette valeur devra être substituée dans les équations (12), (14) et (15).

L'expression (18) se met sous les formes les plus simples si l'on prend soit le volume, soit la pression pour l'une des variables indépendantes, ou si on les choisit à la fois comme les deux variables. Dans ces cas, on voit aisément que l'équation (18) se réduit à :

$$(20) \quad E_{vy} = A \frac{dp}{dy}$$

$$(21) \quad E_{py} = -A \frac{dv}{dy}$$

$$(22) \quad E_{vp} = A.$$

Veut-on enfin choisir la température comme seconde va-

riable indépendante dans le cas où le volume ou la pression joue déjà le rôle de la première, il suffira de remplacer  $y$  par  $T$  dans les équations (20) et (21).

## § 7.

Dans les circonstances indiquées ci-dessus, où la seule force extérieure qui agisse est une pression uniforme et normale à la surface, les variables indépendantes que l'on choisit d'habitude pour déterminer l'état des corps sont celles dont il est fait mention au paragraphe précédent, savoir, le volume et la température, la pression et la température, ou enfin le volume et la pression. Quoique les systèmes d'équations différentielles qui se rapportent à ces trois cas se déduisent aisément des systèmes précédents, la fréquence de leurs applications m'engage à les réunir en un tableau. Le premier système est celui que j'ai toujours employé dans mes Mémoires, lorsque j'ai étudié des cas particuliers.

Si l'on prend  $v$  et  $T$  comme variables indépendantes, on a :

$$(23) \quad \begin{cases} \frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = A \frac{dp}{dT} \\ \frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dv} \\ \frac{dQ}{dv} = AT \frac{dp}{dT} \\ \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = AT \frac{d^2p}{dT^2} \end{cases}$$

Si  $p$  et  $T$  sont les variables indépendantes :

$$(24) \quad \begin{cases} \frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dp} \right) - \frac{d}{dp} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = -A \frac{dv}{dT} \\ \frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dp} \right) - \frac{d}{dp} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dp} \\ \frac{dQ}{dp} = -AT \frac{dv}{dT} \\ \frac{d}{dp} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = -AT \frac{d^2v}{dT^2} \end{cases}$$

Enfin si les variables indépendantes sont  $v$  et  $p$  :

$$(25) \quad \begin{cases} \frac{d}{dp} \left( \frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dp} \right) = A \\ \frac{d}{dp} \left( \frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dp} \right) = \frac{1}{T} \left( \frac{dT}{dp} \cdot \frac{dQ}{dv} - \frac{dT}{dv} \cdot \frac{dQ}{dp} \right) \\ \frac{dT}{dp} \cdot \frac{dQ}{dv} - \frac{dT}{dv} \cdot \frac{dQ}{dp} = AT. \end{cases}$$

## § 8.

Parmi les cas auxquels s'appliquent les équations du paragraphe précédent, le plus simple est celui où le corps donné est un corps homogène, de température uniforme, supportant en tous ses points la même pression normale à sa surface, et qui peut changer de volume sous l'influence d'un changement de température et de pression, sans que son état d'agrégation se modifie.

Dans ce cas, le coefficient différentiel  $\frac{dQ}{dT}$  a une signification physique très-simple. Si nous supposons le poids du corps égal à l'unité, ce coefficient représente la chaleur spécifique sous volume constant ou sous pression constante, suivant que la première ou la seconde de ces quantités a été regardée comme constante dans la formation de ce coefficient.

Dans des cas où la nature du sujet exige que l'on change souvent de variables indépendantes, et où il se présente par suite des coefficients différentiels qui ne se distinguent l'un de l'autre qu'en ce que la quantité qui a été regardée comme constante dans la différentiation n'est pas la même, il est commode d'indiquer cette différence par une notation afin d'éviter des répétitions. A cet effet, je mettrai entre parenthèses le coefficient différentiel, et en indice sous un trait horizontal la quantité qui a été regardée comme constante dans la différentiation. Les deux coefficients différentiels qui expriment la chaleur spécifique sous volume constant et sous pression constante s'écriront donc :

$$\left( \frac{dQ}{dT} \right)_v \text{ et } \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p.$$

Comme chacune des trois quantités que nous avons à considérer dans le cas actuel pour la détermination de l'état du corps, la température, le volume et la pression, doit être considérée comme une fonction des deux autres, on pourra former les six coefficients différentiels suivants :

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_v, \left( \frac{dp}{dv} \right)_T; \left( \frac{dv}{dT} \right)_p, \left( \frac{dv}{dp} \right)_T; \left( \frac{dT}{dv} \right)_p, \left( \frac{dT}{dp} \right)_v.$$

Dans ces coefficients nous pourrions laisser de côté les indices qui indiquent la quantité constante, en convenant une fois pour toutes que des trois quantités  $T$ ,  $v$ ,  $p$ , c'est celle qui n'entre pas dans le coefficient qui est constante. Mais, pour plus de clarté, et parce qu'il se présentera dans la suite d'autres coefficients différentiels dans lesquels la quantité constante sera différente, nous conserverons les indices, au moins dans les premières équations suivantes.

Afin de faciliter les calculs à effectuer au moyen de ces six coefficients différentiels, nous commencerons par déterminer les relations qui existent entre eux.

D'abord, il est clair que ces six coefficients forment trois couples de valeurs réciproques. Si, par exemple, nous regardons la quantité  $v$  comme constante, les deux autres  $T$  et  $p$  seront telles que l'une devra être regardée simplement comme une fonction de l'autre. Il en est de même de  $T$  et de  $v$ , si  $p$  est regardé comme constant, et de  $v$  et de  $p$  si  $T$  est constant. Nous aurons donc :

$$(26) \quad \frac{1}{\left( \frac{dT}{dv} \right)_p} = \left( \frac{dp}{dT} \right)_v; \quad \frac{1}{\left( \frac{dT}{dv} \right)_p} = \left( \frac{dv}{dT} \right)_p; \quad \frac{1}{\left( \frac{dp}{dv} \right)_T} = \left( \frac{dv}{dp} \right)_T.$$

Pour obtenir les relations entre les trois couples de coefficients différentiels, nous regarderons par exemple  $p$  comme fonction de  $T$  et de  $v$ ; nous aurons dans ce cas l'équation différentielle totale :

$$dp = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dT + \left(\frac{dp}{dv}\right)_T dv.$$

Si nous voulons l'appliquer au cas où  $p$  est constant, nous devons poser :

$$dp = 0 \text{ et } dv = \left(\frac{dv}{dT}\right)_p dT,$$

ce qui donnera :

$$0 = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dT + \left(\frac{dp}{dv}\right)_T \cdot \left(\frac{dv}{dT}\right)_p dT,$$

ou en divisant par  $dT$  et par  $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$  :

$$(27) \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_T \cdot \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \cdot \left(\frac{dT}{dp}\right)_v = -1.$$

Au moyen de cette équation combinée avec les équations (26) on pourra exprimer chacun des six coefficients différentiels par un produit ou un quotient de deux d'entre eux.

### § 9.

Revenons maintenant à la quantité de chaleur reçue ou cédée par le corps considéré, et désignons respectivement par  $c$  et  $C$  sa chaleur spécifique sous volume constant, et sous pression constante : en prenant le poids du corps pour unité, nous aurons :

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_v = c; \quad \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = C.$$

En outre, en vertu des équations (23) et (24), il vient :

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right)_T = AT \left(\frac{dp}{dT}\right)_v; \quad \left(\frac{dQ}{dp}\right)_T = -AT \left(\frac{dv}{dT}\right)_p.$$

Par suite nous avons les équations différentielles totales :

$$(28) \quad dQ = cdT + AT \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dv.$$

$$(29) \quad dQ = CdT - AT \left(\frac{dv}{dT}\right)_p dp.$$

De la comparaison de ces deux valeurs de  $dQ$  résulte immédiatement la relation entre les deux chaleurs spécifiques  $c$  et  $C$ . En effet, de la dernière équation, dans laquelle  $T$  et  $p$  sont prises pour variables indépendantes, on peut en déduire une autre rapportée aux variables  $T$  et  $v$ . Pour cela il suffit de regarder  $p$  comme fonction de  $T$  et de  $v$ , et d'écrire en conséquence :

$$dp = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dT + \left(\frac{dp}{dv}\right)_T dv.$$

En substituant cette valeur dans l'équation (29), elle devient :

$$dQ = \left[ C - AT \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \cdot \left(\frac{dp}{dT}\right)_v \right] dT - AT \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \cdot \left(\frac{dp}{dv}\right)_T dv.$$

Mettons au lieu du produit des coefficients différentiels du dernier terme le coefficient qui lui est égal en vertu de (27), nous obtiendrons :

$$dQ = \left[ C - AT \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \cdot \left(\frac{dp}{dT}\right)_v \right] dT + AT \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dv.$$

Si l'on compare cette expression de  $dQ$  à celle qui est donnée par (28), et si l'on considère que le facteur de  $dT$  doit être le même dans toutes les deux, on obtiendra la relation suivante entre les deux chaleurs spécifiques :

$$(30) \quad c = C - AT \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \cdot \left(\frac{dp}{dT}\right)_v.$$

Le coefficient différentiel  $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$  représente la dilatation du corps due à une élévation de température, et doit être en général regardé comme connu. L'autre coefficient  $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$  n'est pas dans la règle immédiatement déterminé par l'ob-

servation dans les corps solides et liquides; mais en vertu de (27) on peut poser :

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = - \frac{\left(\frac{dv}{dT}\right)_p}{\left(\frac{dv}{dp}\right)_T}$$

où le numérateur est le coefficient précédent, tandis que le dénominateur, pris avec le signe —, représente la diminution de volume sous un accroissement de pression, ou la compressibilité, qui a déjà été mesurée directement pour un certain nombre de liquides, et que l'on peut déterminer approximativement dans les solides au moyen de leurs coefficients d'élasticité. Par la substitution de cette expression dans l'équation (30), celle-ci devient :

$$(31) \quad c = C + AT \frac{\left(\frac{dv}{dT}\right)_p^2}{\left(\frac{dv}{dp}\right)_T}$$

Pour appliquer cette équation à des calculs numériques, on doit se rappeler que l'unité de volume est le cube de l'unité de longueur qui a été employée dans la détermination de A, et l'unité de pression celle qu'exerce l'unité de poids répartie sur l'unité de surface. C'est à ces unités que l'on devra donc réduire les coefficients de dilatation et de compressibilité, s'ils sont rapportés à des unités différentes, ce qui est d'ordinaire le cas.

Comme le coefficient différentiel  $\left(\frac{dv}{dp}\right)_T$  est toujours négatif, il en résulte que la chaleur spécifique sous volume constant doit toujours être plus petite que celle sous pression constante. L'autre coefficient  $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$  est en général une quantité positive. Il est nul pour l'eau à la température du maximum de densité, et par suite à cette température les deux chaleurs spécifiques de l'eau sont égales. A toutes les autres températures, aussi bien au-dessous qu'au-dessus de celle du maximum de densité, la chaleur spécifique sous volume cons-

tant est plus petite que celle sous pression constante; car quoique la valeur du coefficient  $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$  soit négative en dessous de cette température, cela n'exerce aucune influence sur la formule, puisque le coefficient y entre au carré <sup>1)</sup>.

1) Pour donner un exemple de l'application de la formule (31), nous calculerons la différence des deux chaleurs spécifiques de l'eau à quelques températures déterminées.

D'après les expériences de Kopp, dont les résultats sont consignés entre autres dans le *Lehrbuch der Phys. und theor. Chemie*, p. 204, on a pour l'eau, en prenant son volume à 4° pour unité, les coefficients de dilatation suivants :

à 0°	— 0,000061
25°	+ 0,00025
50°	+ 0,00045.

D'après les expériences de Grassi (*Ann. de chim. et de phys.*, 3<sup>e</sup> sér., t. XXXI, p. 437, et *Krönig's Journal für die Physik des Auslandes*, t. II, p. 129), on a pour la compressibilité de l'eau les chiffres suivants qui représentent la diminution de volume produite par un accroissement de pression d'une atmosphère et exprimée en fraction du volume primitif :

à 0°	0,000050
25°	0,000046
50°	0,000044.

Effectuons le calcul pour la température de 25°.

Nous prendrons pour unité de longueur le mètre, et pour unité de poids le kilogramme. L'unité de volume sera le mètre cube, et comme un kilogramme d'eau à 4° occupe 0,001 de mètre cube, nous devons,

pour obtenir  $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$ , multiplier le coefficient donné par 0,001, d'où :

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = 0,0000025 = 25 \cdot 10^{-8}.$$

Quant à la compressibilité, on a choisi comme unité de volume celui qu'occupe l'eau à la température déterminée et sous la pression initiale que nous pouvons supposer d'une atmosphère. Ce volume est à 25° égal à 0,001003 mètre cube. En outre, la pression d'une atmosphère a été prise pour unité, tandis que nous devons prendre celle d'un kilogramme par mètre carré, de sorte que la pression d'une atmosphère sera représentée par 10333. D'après cela, nous aurons à poser :

$$\left(\frac{dv}{dp}\right)_T = - \frac{0,000046 \cdot 0,001003}{10333} = - 45 \cdot 10^{-13}.$$



On peut également déduire de (28) et (29) une équation différentielle totale qui exprime Q en fonction des variables indépendantes  $p$  et  $v$ . Il suffit pour cela de regarder T comme une fonction de  $p$  et de  $v$  et d'écrire :

$$dT = \left(\frac{dT}{dp}\right)_v dp + \left(\frac{dT}{dv}\right)_p dv.$$

Substituant cette valeur dans (29), on obtient :

$$\begin{aligned} dQ &= \left[ C \left(\frac{dT}{dp}\right)_v - AT \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \right] dp + C \left(\frac{dT}{dv}\right)_p dv \\ &= \left(\frac{dT}{dp}\right)_v \left[ C - AT \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \cdot \left(\frac{dp}{dT}\right)_v \right] dp + C \left(\frac{dT}{dv}\right)_p dv. \end{aligned}$$

La dernière expression entre parenthèses carrées est d'après (30) égale à  $c$ , et l'équation pourra donc s'écrire :

$$(32) \quad dQ = c \left(\frac{dT}{dp}\right)_v dp + C \left(\frac{dT}{dv}\right)_p dv.$$

En outre, à 25°, nous avons  $T = 273 + 25 = 298$ , et pour A, nous prendrons d'après Joule  $\frac{1}{424}$ . En substituant ces valeurs dans (31), nous obtiendrons :

$$C - c = \frac{298}{424} \cdot \frac{2,5 \cdot 10^{-16}}{45 \cdot 10^{-13}} = 0,0098.$$

De même, nous trouverions, au moyen des valeurs précédentes des coefficients de dilatation et de compressibilité à 0° et à 50° :

$$\begin{aligned} \text{à } 0^\circ \quad C - c &= 0,0005 \\ \text{à } 50^\circ \quad C - c &= 0,0358. \end{aligned}$$

Et si nous prenons pour C, qui est la chaleur spécifique sous pression constante, les valeurs trouvées expérimentalement par Regnault, nous aurons pour les deux chaleurs spécifiques les couples de nombres suivants :

$$\begin{aligned} \text{à } 0^\circ \quad & \left\{ \begin{array}{l} C = 1 \\ c = 0,9995 \end{array} \right. \\ \text{à } 25^\circ \quad & \left\{ \begin{array}{l} C = 1,0016 \\ c = 0,9918 \end{array} \right. \\ \text{à } 50^\circ \quad & \left\{ \begin{array}{l} C = 1,0042 \\ c = 0,9684. \end{array} \right. \end{aligned}$$

## § 10.

Les équations différentielles totales (28), (29) et (32) ne satisfont pas à la condition d'intégrabilité immédiate, comme on le voit, pour les deux premières, par l'inspection des équations posées plus haut. Si nous introduisons, en effet, dans les dernières des équations (23) et (24) les lettres  $c$  et  $C$ , elles deviennent :

$$(33) \quad \begin{cases} \left(\frac{dc}{dv}\right)_T = AT \left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v \\ \left(\frac{dC}{dp}\right)_T = -AT \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p \end{cases}$$

tandis que les conditions d'intégrabilité de (28) et (29) sont :

$$\begin{cases} \left(\frac{dc}{dv}\right)_T = A \left[ T \left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v + \left(\frac{dp}{dT}\right)_v \right] \\ \left(\frac{dC}{dp}\right)_T = -A \left[ T \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p + \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \right]. \end{cases}$$

Pour l'équation (32) la démonstration serait tout à fait analogue, quoique un peu plus longue ; il va de soi du reste qu'elle ne peut pas être intégrable, puisqu'elle résulte de (28) et (29).

Ces trois équations appartiennent donc à cette classe d'équations différentielles totales que j'ai traitées dans l'introduction, et qui ne peuvent s'intégrer que si l'on donne en outre une autre relation entre les variables, c'est-à-dire si l'on détermine la voie suivie par les modifications.

Je ne choisirai qu'un exemple parmi les nombreuses applications que l'on peut faire des équations (28), (29) et (32). Supposons que le volume du corps varie d'une manière réversible sous l'influence d'un changement de pression, sans recevoir et sans perdre de chaleur. Il s'agit de savoir quel est le changement de volume qui sera produit dans ces circonstances par une variation déterminée de pression, et quelle sera la variation simultanée de température ; ou, plus géné-

ralement, quelles sont les relations qui auront lieu dans ces circonstances entre la température, le volume et la pression.

On obtiendra immédiatement ces relations en posant  $dQ = 0$  dans les équations dont il s'agit. De cette manière (28) deviendra :

$$cdT + AT \left( \frac{dp}{dT} \right)_v dv = 0.$$

Si nous divisons par  $dv$ , la fraction  $\frac{dT}{dv}$  sera le coefficient différentiel de  $T$  par rapport à  $v$  qui est relatif à ce cas particulier, et que nous aurons à distinguer des autres dérivées de  $T$  par rapport à  $v$  en y ajoutant  $\bar{Q}$  en indice. Nous aurons donc :

$$(34) \quad \left( \frac{dT}{dv} \right)_{\bar{Q}} = - \frac{AT}{c} \left( \frac{dp}{dT} \right)_v.$$

De même nous tirerons de (29) :

$$(35) \quad \left( \frac{dT}{dp} \right)_{\bar{Q}} = \frac{AT}{C} \left( \frac{dv}{dT} \right)_p.$$

L'équation (32) donnera immédiatement :

$$\left( \frac{dv}{dp} \right)_{\bar{Q}} = - \frac{c}{C} \frac{\left( \frac{dT}{dp} \right)_v}{\left( \frac{dv}{dT} \right)_p},$$

qui, en vertu de (27), pourra s'écrire :

$$(36) \quad \left( \frac{dv}{dp} \right)_{\bar{Q}} = \frac{c}{C} \left( \frac{dv}{dp} \right)_{\bar{T}}.$$

Et substituant encore à  $c$  sa valeur (31), nous obtiendrons :

$$(37) \quad \left( \frac{dv}{dp} \right)_{\bar{Q}} = \left( \frac{dv}{dp} \right)_{\bar{T}} + \frac{AT}{C} \left( \frac{dv}{dT} \right)_p^2.$$

## § 11.

Les équations des deux paragraphes précédents, appliquées à un gaz parfait, prennent encore des formes plus définies et en même temps très-simples.

Dans ce cas on a entre les quantités  $T$ ,  $v$  et  $p$  la relation suivante, qui exprime les lois de Mariotte et de Gay-Lussac :

$$(38) \quad pv = RT,$$

où  $R$  est une constante. De là résulte :

$$(39) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{dp}{dT} \right)_v = \frac{R}{v}; \quad \left( \frac{dv}{dT} \right)_p = \frac{R}{p} \\ \left( \frac{d^2p}{dT^2} \right)_v = 0; \quad \left( \frac{d^2v}{dT^2} \right)_p = 0. \end{array} \right.$$

En combinant les équations (33) avec ces deux dernières, on en déduira :

$$(40) \quad \left( \frac{dc}{dv} \right)_{\bar{T}} = 0; \quad \left( \frac{dC}{dp} \right)_{\bar{T}} = 0.$$

Il suit de là que pour un gaz parfait les deux chaleurs spécifiques  $c$  et  $C$  ne peuvent être fonctions que de la température. D'autres raisons, fondées sur des considérations spéciales dans lesquelles je ne veux pas entrer ici, permettent de conclure que les deux chaleurs spécifiques sont aussi indépendantes de la température, et par suite sont constantes; ces résultats, en ce qui concerne la chaleur spécifique sous pression constante, sont confirmés par les recherches expérimentales de Regnault sur les gaz permanents.

Si l'on combine les deux premières des équations (39) avec l'équation (30) qui exprime la relation entre les deux chaleurs spécifiques, on obtient :

$$c = C - AT \frac{R}{p} \cdot \frac{R}{v},$$

ou, en vertu de (38) :

$$(41) \quad c = C - AR.$$

Au moyen des deux premières équations (39) on pourra donner à (28), (29) et (32) la forme suivante :

$$(42) \quad \begin{cases} dQ = c dT + AR \frac{T}{v} dv, \\ dQ = C dT - AR \frac{T}{p} dp, \\ dQ = \frac{c}{R} v dp + \frac{C}{R} p dv, \end{cases}$$

où l'on peut encore remplacer, en vertu de (41), AR par la différence  $C - c$ . Comme j'ai donné plusieurs exemples de l'application de ces équations dans le Mémoire I et dans l'Addition B au Mémoire VI, je ne m'y arrêterai pas davantage.

### § 12.

Un autre cas très-intéressant à cause de ses nombreuses applications est celui où un des changements d'état que le corps éprouve, est *une modification partielle de son état d'agrégation*.

Supposons qu'une partie du corps se trouve dans un état d'agrégation, et l'autre dans un autre état. On pourra s'imaginer, par exemple, que la première est à l'état liquide et la seconde à l'état gazeux, et que celle-ci a la densité que prend une vapeur en contact avec son liquide; toutefois nos équations s'appliqueront également au cas où l'une des parties serait solide et l'autre liquide, ou bien l'une solide et l'autre gazeuse. Pour plus de généralité nous ne désignerons pas les deux états d'agrégation dont il s'agit autrement que par les mots de *premier* et de *second* état.

Supposons donc qu'un vase d'un volume donné renferme une certaine masse du corps, en partie dans le premier, en partie dans le second état d'agrégation. Si les volumes spéci-

fiques de ce corps, à une température déterminée, sont différents dans les deux états, les deux parties qui se trouvent chacune dans l'un de ces états ne peuvent pas avoir des grandeurs arbitraires, mais sont au contraire complètement déterminées. En effet, si la partie qui a le volume spécifique le plus grand augmente, la pression exercée sur les parois du vase et la réaction opposée par celles-ci augmenteront également, et il arrivera un moment où la pression sera telle qu'elle empêchera un changement d'agrégation plus considérable. Ce point une fois atteint, les grandeurs respectives des deux parties du corps ne se modifieront plus aussi longtemps que la température de la masse et son volume, c'est-à-dire la capacité du vase, resteront les mêmes. Mais si cette capacité augmente tandis que la température reste constante, la partie dont le volume spécifique est le plus grand pourra encore s'accroître aux dépens de l'autre, jusqu'à ce que la pression précédente soit de nouveau atteinte, et empêche que le changement d'agrégation ne se continue.

C'est de là que résulte le caractère qui distingue ce cas des autres. En effet, si nous prenons la température et le volume de la masse pour les deux variables indépendantes qui déterminent son état, la pression n'est pas fonction de ces deux variables, mais de la température seule. Il en sera de même si, au lieu du volume, nous choisissons une autre quantité qui peut varier indépendamment de la température, et qui, avec celle-ci, détermine complètement l'état du corps : la pression sera également indépendante de cette autre variable. Dans ce cas la température et la pression ne peuvent pas être prises pour les deux variables qui déterminent l'état du corps.

Nous choisirons la température  $T$  pour l'une de celles-ci, et pour l'autre une quantité  $x$  que nous ne déterminons pas actuellement. Si nous reprenons l'expression (19) de la différence d'œuvre relative à  $xT$  :

$$E_{xT} = A \left( \frac{dp}{dT} \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \frac{dv}{dT} \right),$$

nous devons y faire, d'après ce qui précède,  $\frac{dp}{dx} = 0$ , et nous obtiendrons :

$$(43) \quad E_{xt} = A \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx}.$$

Par là les équations (12), (13) et (14) deviennent :

$$(44) \quad \frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = A \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx}.$$

$$(45) \quad \frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \frac{dQ}{dx}.$$

$$(46) \quad \frac{dQ}{dx} = AT \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx}.$$

### § 13.

Afin de donner à ces équations une forme plus caractéristique, nous appellerons  $M$  la masse totale du corps,  $m$  la partie de cette masse qui a passé dans le second état d'agrégation, de sorte que  $M - m$  est celle qui se trouve encore dans le premier. Nous prendrons  $m$  pour la seconde variable indépendante qui, avec la température absolue  $T$ , détermine l'état du corps.

Soient  $\sigma$  le volume spécifique (c'est-à-dire rapporté à l'unité de poids) du corps dans le premier état,  $s$  ce volume dans le second. Ces deux quantités se rapportent à la température  $T$  et à la pression correspondante, de sorte que, comme celle-ci, elles ne sont fonctions que de la température. Désignons en outre par  $v$  le volume de la masse totale, qui sera :

$$v = (M - m) \sigma + ms \\ = m'(s - \sigma) + M\sigma;$$

et représentons par  $u$  la différence  $s - \sigma$ , de sorte que :

$$(47) \quad v = mu + M\sigma,$$

d'où résulte

$$(48) \quad \frac{dv}{dm} = u.$$

Soit  $r$  la quantité de chaleur qu'il faut communiquer à l'unité de poids de la masse à la température  $T$  et sous la pression correspondante pour la faire passer du premier état d'agrégation au second; nous aurons :

$$(49) \quad \frac{dQ}{dm} = r.$$

Introduisons en outre dans les équations la chaleur spécifique du corps à ses deux états. La chaleur spécifique dont il s'agit ici n'est ni celle sous volume constant, ni celle sous pression constante; mais elle représente la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température du corps, lorsque la pression varie simultanément avec la température de la manière déterminée par les circonstances du cas actuel. Soit, dans les formules suivantes,  $c$  cette espèce de chaleur spécifique <sup>1)</sup> pour le premier état,  $h$  pour le second; nous aurons :

$$\frac{dQ}{dT} = (M - m) c + mh,$$

ou :

$$(50) \quad \frac{dQ}{dT} = m (h - c) + Mc.$$

De (49) et (50) résulte immédiatement :

$$(51) \quad \frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dm} \right) = \frac{dr}{dT}; \quad \frac{d}{dm} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = h - c.$$

En substituant les valeurs données par les formules (48) à (51) dans les équations (44), (45) et (46), après y avoir remplacé  $x$  par  $m$ , on obtient :

1) La lettre  $c$  a donc, dans les formules qui suivent, une autre signification que dans les précédentes, où elle représentait la chaleur spécifique sous volume constant.

$$(52) \quad \frac{dr}{dT} + c - h = Au \frac{dp}{dT}.$$

$$(53) \quad \frac{dr}{dT} + c - h = \frac{r}{T}.$$

$$(54) \quad r = ATu \frac{dp}{dT}.$$

Telles sont les équations que j'ai déjà données dans mon premier Mémoire comme les équations fondamentales relatives à la formation des vapeurs.

Dans les calculs numériques que j'ai effectués relativement à la vaporisation de l'eau en particulier, je n'ai pas distingué la chaleur spécifique de l'état d'agrégation liquide qui intervient dans ces équations, de celle de l'eau sous pression constante. Ce procédé se justifie en effet complètement, puisque dans ce cas la différence entre les deux espèces de chaleurs spécifiques est plus faible que les erreurs d'observation qui se présentent dans leur détermination expérimentale <sup>1)</sup>.

1) On peut aisément déduire des formules précédentes la relation qui existe entre la chaleur spécifique sous pression constante et celle que l'on trouve en supposant que la pression croisse avec la température, de telle sorte qu'elle soit toujours égale à la tension maxima de la vapeur qui se forme.

D'après l'équation (29), la quantité de chaleur que l'on doit communiquer à l'unité de poids du liquide, tandis que sa température s'accroît de  $dT$  et la pression de  $dp$ , est déterminée par :

$$dQ = CdT - AT \left( \frac{dv}{dT} \right)_p dp,$$

où  $C$  représente la chaleur spécifique sous pression constante. Imaginons que la pression augmente avec la température de manière à rester égale au maximum de la force élastique de la vapeur, et représentons par  $\frac{dp}{dT}$  l'accroissement de pression correspondant à l'accroissement de température  $dT$ ; la quantité de chaleur que l'on doit communiquer dans ces circonstances à l'unité de poids du liquide, pour élever sa température de  $dT$ , sera représentée par :

$$dQ = CdT - AT \left( \frac{dv}{dT} \right)_p \cdot \frac{dp}{dT} dT.$$

Si l'on forme l'équation différentielle totale :

$$dQ = \frac{dQ}{dm} dm + \frac{dQ}{dT} dT,$$

et que l'on y substitue les valeurs données par (49) et (50), on obtient :

$$dQ = rdm + [m(h-c) + Mc] dT.$$

Et en remplaçant  $h-c$  par sa valeur tirée de (53), on aura :

Si l'on divise cette équation par  $dT$ , la fraction  $\frac{dQ}{dT}$  sera la chaleur spécifique considérée, que nous avons désignée par  $c$  dans le texte. Nous aurons donc :

$$c = C - AT \left( \frac{dv}{dT} \right)_p \cdot \frac{dp}{dT}.$$

Appliquons ceci à l'eau à la température de 100°; d'après les expériences de Kopp, le coefficient de dilatation de l'eau à 100° est égal à 0,00080, en prenant pour unité son volume à 4°. Pour obtenir la valeur de  $\left( \frac{dv}{dT} \right)_p$  dans le cas où le mètre cube est l'unité de volume et le kilogramme l'unité de poids, il faut multiplier le coefficient par 0,001, ce qui donne :

$$\left( \frac{dv}{dT} \right)_p = 0,0000080.$$

De la série des tensions de Regnault l'on déduit, pour la température de 100°, en exprimant la pression en kilogrammes par mètre carré :

$$\frac{dp}{dT} = 370.$$

La température absolue  $T$  est à 100° approximativement égale à 373, et nous ferons avec Joule  $A = \frac{1}{424}$ ; nous aurons ainsi :

$$AT \left( \frac{dv}{dT} \right)_p \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{373}{424} \cdot 0,0000080 \cdot 370 = 0,00026.$$

D'où résulte :

$$c = C - 0,00026;$$

Si nous adoptons pour la chaleur spécifique de l'eau à 100°, sous pres-

$$dQ = r dm + \left[ m \left( \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} \right) + Mc \right] dT,$$

que l'on pourra écrire :

$$(35) \quad dQ = d(mr) - \frac{mr}{T} dT + Mc dT,$$

ou plus brièvement encore :

$$(36) \quad dQ = T d \left( \frac{mr}{T} \right) + Mc dT.$$

Je ne m'arrêterai pas aux applications de ces formules, parce

sion constante, celle qui résulte de la formule empirique de Regnault, nous obtiendrons pour les deux chaleurs spécifiques à comparer les deux valeurs correspondantes :

$$C = 1,013.$$

$$c = 1,01274.$$

On voit que les deux nombres diffèrent tellement peu l'un de l'autre, qu'il n'eût été d'aucune utilité de tenir compte de la différence dans les calculs numériques.

Il n'en est plus de même lorsque l'on étudie l'influence de la pression sur le point de congélation des liquides, parce qu'un changement considérable dans la pression n'en apporte qu'un très-faible dans le point de congélation, et que, par suite, le coefficient différentiel  $\frac{dp}{dT}$  a pour ce cas une valeur très-grande. Le procédé que j'ai employé dans ma note sur ce sujet (voir p. 99), en donnant à  $c$  et  $h$  les valeurs qui représentent les chaleurs spécifiques de l'eau et de la glace sous pression constante, n'est donc pas tout à fait rigoureux, comme je l'ai déjà fait remarquer dans l'Addition à cette note. Si l'on admet, conformément au calcul effectué dans celle-ci, que pour une augmentation de pression d'une atmosphère le point de congélation s'abaisse de  $0,00733$ , on devra poser :

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{10333}{0,00733}.$$

En combinant cette valeur, comme on l'a fait plus haut, avec les coefficients de dilatation de l'eau et de la glace à  $0^\circ$ , on obtiendra, au

que je les ai traitées en détail dans mes premiers Mémoires, ainsi que dans celui qui se rapporte aux machines à vapeur.

## § 14.

Toutes les considérations précédentes s'appliquaient à des modifications réversibles. Occupons-nous maintenant des modifications non réversibles, afin d'indiquer brièvement, au moins en principe, comment on doit les traiter.

Dans les recherches mathématiques sur les modifications non réversibles, il est surtout question de deux circonstances qui donnent lieu à des déterminations de grandeurs toutes particulières. D'abord les quantités de chaleur que l'on doit

lieu des nombres 1 et 0,48, qui sont les chaleurs spécifiques de l'eau et de la glace sous pression constante, les valeurs suivantes :

$$c = 1 - 0,05 = 0,95.$$

$$h = 0,48 + 0,14 = 0,62.$$

En substituant ces valeurs dans l'équation :

$$\frac{dr}{dT} = c - h + \frac{r}{T},$$

on trouvera, au lieu du résultat donné dans cette note et qui est :

$$\frac{dr}{dT} = 0,52 + 0,29 = 0,81,$$

le résultat suivant, qui en diffère sensiblement :

$$\frac{dr}{dT} = 0,33 + 0,29 = 0,62.$$

En ce qui concerne cette correction, dont l'occasion se présentait ici, il est à remarquer, du reste, qu'elle ne s'applique qu'au calcul numérique seul d'une équation dont j'ai dit moi-même dans cette note qu'elle n'a aucune importance pratique, et ne mérite d'être mentionnée qu'au point de vue théorique. L'équation elle-même, et les considérations théoriques qui s'y rapportent, ne sont nullement affectées par cette correction.

communiquer ou retirer à un corps variable ne sont pas les mêmes dans ce cas que quand les modifications sont réversibles. En second lieu toute modification non réversible est liée à une transformation non compensée dont la connaissance est importante dans certaines recherches.

Avant de donner les expressions analytiques relatives à ces deux circonstances, je commencerai par rappeler la signification de quelques quantités qui entrent dans les équations que j'ai établies.

L'une de ces quantités, qui se rapporte au premier principe, est celle dont il a déjà été question au commencement de ce Mémoire; c'est la quantité  $U$  renfermée dans les équations (I.) et ( $I_a.$ ), et qui représente le contenu de chaleur et d'œuvre, ou l'énergie du corps. Pour la déterminer, nous emploierons l'équation ( $I_a.$ ) qui peut s'écrire :

$$(57) \quad dU = dQ - dw,$$

ou, en la supposant intégrée :

$$(58) \quad U = U_0 + Q - w.$$

$U_0$  représente la valeur de l'énergie pour un état initial arbitraire du corps;  $Q$  et  $w$ , la quantité de chaleur que l'on doit communiquer au corps et l'œuvre qu'il effectue, pendant qu'il passe d'une manière quelconque de cet état initial à son état actuel. Le corps peut, comme nous l'avons dit plus haut, à supposer même que ses modifications doivent être réversibles, passer par une infinité de voies différentes d'un état à l'autre; et parmi ces voies nous pouvons choisir celle qui sera la plus commode pour le calcul.

La seconde quantité à considérer, et qui se rapporte au second principe, est contenue dans l'équation ( $II_a.$ ). Si, comme elle l'exprime, l'intégrale  $\int \frac{dQ}{T}$  doit être nulle chaque fois que le corps, en partant d'un état initial et en parcourant une série quelconque d'autres états, revient de nouveau

à celui-là, l'expression  $\frac{dQ}{T}$  qui se trouve sous le signe d'intégration doit être la différentielle totale d'une quantité qui ne dépend que de l'état actuel du corps, et non de la voie par laquelle il y arrive. Si nous représentons cette quantité par  $S$ , nous aurons :

$$(59) \quad dS = \frac{dQ}{T};$$

ou, si nous supposons l'équation intégrée pour une série de changements réversibles, par lesquels le corps passe de l'état initial à son état actuel, et que nous désignons par  $S_0$  la valeur de  $S$  pour l'état initial :

$$(60) \quad S = S_0 + \int \frac{dQ}{T}.$$

Cette équation servira à déterminer  $S$  tout à fait de la même manière que l'équation (58) à déterminer  $U$ .

J'ai traité avec détail dans le Mémoire VI de la signification physique de la quantité  $S$ . L'équation fondamentale (II.) de ce Mémoire, qui s'applique à tous les changements d'état réversibles d'un corps, s'écrira, en regardant comme positive, non la quantité de chaleur cédée par le corps, mais celle qu'il reçoit de l'extérieur :

$$(61) \quad \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dH}{T} + \int dz.$$

Les deux intégrales du second membre sont les valeurs, relatives au cas actuel, de deux quantités que j'ai introduites pour la première fois dans le Mémoire VI. Dans la première de ces intégrales,  $H$  représente la quantité de chaleur réellement existante dans le corps, et qui ne dépend, comme je l'ai fait voir, que de la température et non de l'arrangement de ses particules. Il en résulte que l'expression  $\frac{dH}{T}$  est une différentielle totale, et qu'en prenant son intégrale  $\int \frac{dH}{T}$  depuis

un état initial donné jusqu'à l'état actuel, on obtiendra une quantité qui sera complètement déterminée par celui-ci, sans qu'on ait besoin de connaître la manière dont s'est effectué le passage d'un état à l'autre. Par des raisons qui sont développées dans ce Mémoire, j'ai nommé cette quantité la *valeur de transformation* de la chaleur existante dans le corps.

Quant au choix de l'état initial à partir duquel on effectue l'intégration, il paraîtrait naturel de prendre celui pour lequel  $H = 0$ , c'est-à-dire le zéro absolu de température;

mais dans ce cas l'intégrale  $\int \frac{dH}{T}$  deviendrait infinie. On

doit donc, pour obtenir une valeur finie, partir d'un état initial pour lequel la température a déjà une valeur assignable. L'intégrale ne représente pas alors la valeur de transformation de toute la chaleur contenue dans le corps, mais celle de la chaleur qu'il contient en plus dans son état actuel que dans son état initial; c'est pourquoi j'ai nommé cette intégrale la *valeur de transformation de la chaleur du corps, comptée à partir d'un état initial donné*. Pour abrégé nous la représenterons par  $Y$ .

J'ai appelé la quantité  $Z$  qui entre dans la seconde intégrale la *disgrégation* du corps. Elle dépend de l'arrangement de ses particules; et la mesure d'un accroissement de disgrégation est la valeur d'équivalence de la transformation d'œuvre en chaleur qui est nécessaire pour anéantir l'accroissement de disgrégation par un décroissement égal, et qui peut par conséquent le remplacer. On peut donc dire que la disgrégation est la valeur de transformation de l'arrangement actuel des particules du corps. Comme il est nécessaire, pour déterminer la disgrégation, de partir également d'un état initial du corps, nous admettons que cet état est le même que celui d'où nous sommes parti dans la détermination de la valeur de transformation de la chaleur existant dans le corps.

En faisant la somme de ces deux quantités  $Y$  et  $Z$ , nous obtiendrons celle que nous avons désignée par  $S$ . Reprenons en effet l'équation (61), et admettons pour plus de généralité que l'état initial dont on parle dans les deux intégrales qui y

entrent ne soit pas le même que celui que nous avons adopté pour la détermination de  $Y$  et  $Z$ , mais qu'il s'agisse d'une modification dont l'état initial est tout à fait arbitraire, comme cela peut se présenter dans une recherche spéciale; nous pourrions alors écrire pour les intégrales du second membre :

$$\int \frac{dH}{T} = Y - Y_0; \quad \int dZ = Z - Z_0,$$

où  $Y_0$  et  $Z_0$  sont les valeurs de  $Y$  et  $Z$  qui répondent à l'état initial. Par là l'équation (61) devient :

$$(62) \quad \int \frac{dQ}{T} = Y + Z - (Y_0 + Z_0);$$

et en posant :

$$(63) \quad Y + Z = S,$$

ainsi que

$$Y_0 + Z_0 = S_0,$$

on obtiendra l'équation :

$$(64) \quad \int \frac{dQ}{T} = S - S_0,$$

qui est identiquement la même que l'équation (60) servant à déterminer la quantité  $S$ .

Si l'on cherche pour  $S$  un nom caractéristique, on pourrait lui donner celui de *contenu de transformation* du corps, de même qu'on a nommé  $U$  le *contenu de chaleur et d'œuvre*. Mais je préfère emprunter aux langues anciennes les noms de quantités scientifiques importantes, afin qu'ils puissent rester les mêmes dans toutes les langues vivantes; je proposerai donc d'appeler la quantité  $S$  l'*entropie* du corps, d'après le mot grec  $\tau\rho\omicron\upsilon\pi\eta$ , transformation. C'est à dessein que j'ai formé ce mot *entropie*, de manière qu'il se rapproche autant que possible du mot *énergie*; car ces deux quantités ont une telle analogie dans leur signification physique qu'une certaine analogie de dénomination m'a paru utile.

Avant d'aller plus loin jetons un coup d'œil d'ensemble sur



les différentes quantités dont il a été question dans ce Mémoire, et qui ont été introduites par la théorie mécanique de la chaleur, ou qui en ont reçu du moins une autre signification; ces quantités, qui ont toutes ceci de commun qu'elles sont déterminées par l'état actuel du corps, sans qu'on ait besoin de savoir de quelle manière il y est arrivé, sont au nombre de six : 1) le contenu de chaleur; 2) le contenu d'œuvre; 3) la somme de ces deux quantités ou le contenu de chaleur et d'œuvre ou l'énergie; — 4) la valeur de transformation du contenu de chaleur; 5) la disgrégation, qui peut être considérée comme la valeur de transformation de l'arrangement actuel des particules; 6) la somme des deux quantités précédentes, ou le contenu de transformation, ou l'entropie.

## § 15.

Pour déterminer l'énergie et l'entropie dans des cas particuliers, on fera usage des équations (37) et (39) ou (53) et (60), ainsi que des différentes expressions données plus haut pour  $dQ$ . Je ne choisirai ici comme exemples que quelques cas simples.

Considérons un corps homogène, d'une température uniforme, d'un poids égal à l'unité, soumis à une seule force étrangère, à savoir une pression égale et normale en tous points à sa surface; supposons que ce corps puisse changer de volume sous l'influence d'une variation de température et de pression, sans subir de modification partielle dans son état d'agrégation; nous pourrions employer à la détermination de  $dQ$  les équations (28), (29) et (32) du paragraphe 9. Dans ces équations entrent la chaleur spécifique sous volume constant  $c$ , et celle sous pression constante  $C$ ; comme c'est cette dernière qui est ordinairement déterminée par l'expérience, nous ferons usage de l'équation (29) dans laquelle elle entre :

$$dQ = CdT - AT \frac{dv}{dT} dp^1).$$

1) J'écris ici simplement  $\frac{dv}{dT}$  au lieu de  $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$  qui se trouve dans

Quant à l'œuvre extérieure, on a pour un changement d'état infiniment petit correspondant à la variation de volume  $dv$  :

$$dw = Apdv;$$

et, si l'on a pris  $T$  et  $p$  pour variables indépendantes, on pourra mettre cette équation sous la forme :

$$dw = Ap \left( \frac{dv}{dT} dT + \frac{dv}{dp} dp \right).$$

En substituant ces expressions de  $dQ$  et  $dw$  dans les équations (57) et (59), on obtient :

$$(65) \quad \begin{cases} dU = \left( C - Ap \frac{dv}{dT} \right) dT - A \left( T \frac{dv}{dT} + p \frac{dv}{dp} \right) dp. \\ dS = \frac{C}{T} dT - A \frac{dv}{dT} dp. \end{cases}$$

La dernière des équations (33)

$$\frac{dC}{dp} = -AT \frac{d^2v}{dT^2},$$

permet de reconnaître que les deux équations différentielles totales sont intégrables sans qu'il soit nécessaire d'admettre aucune autre relation entre les variables. L'intégration donnera pour  $U$  et  $S$  des valeurs qui ne renfermeront chacune qu'une constante indéterminée; celle-ci sera la valeur que prend  $U$  ou  $S$  pour l'état initial dont on est parti dans l'intégration.

Si le corps est un gaz parfait, ces équations prennent une forme plus simple. On peut les obtenir soit en combinant les équations (65) avec celle qui exprime les lois de Mariotte et de Gay-Lussac :  $pv = RT$ ; soit en reprenant les équations (57) et (59) et y substituant à  $dQ$  l'une des expressions (42)

(29), parce que, dans le cas où  $T$  et  $p$  sont pris d'avance comme les variables indépendantes, il va de soi que dans la différentiation, par rapport à  $T$ ,  $p$  est regardée comme constante.

trouvées pour les gaz parfaits, et à  $dw$  l'une des trois expressions  $AR \frac{T}{v} dv$ ;  $AR (dT - \frac{T}{p} dp)$ ;  $Ap dv$ . Si l'on choisit la première des équations (42) qui est la plus commode dans le cas actuel, on aura :

$$(66) \quad \begin{cases} dU = c dT. \\ dS = c \frac{dT}{T} + AR \frac{dv}{v}. \end{cases}$$

L'intégration de ces équations s'effectue immédiatement, puisque  $c$  et  $AR$  sont des constantes, et donne, en représentant par  $U_0$  et  $S_0$  les valeurs initiales de  $U$  et  $S$  correspondantes à  $T = T_0$  et  $v = v_0$  :

$$(67) \quad \begin{cases} U = U_0 + c(T - T_0) \\ S = S_0 + c \ln \frac{T}{T_0} + AR \ln \frac{v}{v_0}. \end{cases}$$

Comme dernier cas particulier, nous choisirons celui qui a été traité dans les paragraphes 12 et 13; dans ce cas le corps considéré est une masse  $M$ , dont la partie  $M - m$  et la partie  $m$  se trouvent dans des états d'agrégation différents; et la pression qui agit sur toute la masse ne dépend que de la température.

Supposons que toute la masse  $M$  se trouve d'abord dans le premier état d'agrégation à la température  $T_0$  et sous la pression correspondante à cette température. Soient  $U_0$  et  $S_0$  les valeurs de l'énergie et de l'entropie pour cet état initial. Imaginons que le corps passe de la manière suivante de cet état à son état final : il sera porté de la température  $T_0$  à la température  $T$ , tandis que sa masse restera toujours dans le premier état, et la pression se modifiera de telle sorte qu'elle ait à chaque instant la valeur correspondante à la température. Ensuite, à la température  $T$ , la partie  $m$  de la masse passera du premier état au second. Considérons isolément chacune de ces modifications, et appliquons-y la notation employée au paragraphe 13.

Pour le changement de température mentionné d'abord on a l'équation :

$$dQ = McdT.$$

$c$  est la chaleur spécifique du corps dans le premier état d'agrégation, pour le cas où la pression varie avec la température de la manière indiquée. Il a été question de cette quantité dans la note du paragraphe 13, et on y a fait voir que pour le cas où le premier état est l'état solide ou liquide et le second l'état gazeux, on peut remplacer sans scrupule, dans les calculs numériques,  $c$  par la chaleur spécifique du solide ou du liquide sous pression constante. Ce n'est qu'à des températures très-élevées, où la tension de la vapeur croît très-rapidement avec la température, que la différence entre la chaleur spécifique  $c$  et la chaleur spécifique sous pression constante devient assez importante pour qu'on doive y avoir égard. Si l'on se rappelle qu'un accroissement de température  $dT$  produit un accroissement de volume  $M \frac{d\sigma}{dT} dT$  et par suite une œuvre extérieure  $MAp \frac{d\sigma}{dT} dT$ , on déduira de l'équation précédente

$$dU = M \left( c - Ap \frac{d\sigma}{dT} \right) dT.$$

$$dS = M \frac{c}{T} dT.$$

Pour le changement d'agrégation qui a lieu à la température  $T$  on a :

$$dQ = r dm.$$

De là résulte, puisque l'accroissement  $dm$  de la partie qui se trouve dans le second état produit un accroissement de volume  $u dm$ , et par suite une œuvre extérieure  $Ap u dm$  :

$$dU = (r - Apu) dm.$$

Remplaçons  $u$  en fonction d'autres quantités mieux déterminées par l'expérience, au moyen de (54) :

$$Au = \frac{r}{T} \frac{dp}{dT}$$

nous aurons :

$$dU = r \left( 1 - \frac{p}{T} \frac{dp}{dT} \right) dm.$$

En même temps cette expression de  $dQ$  donne immédiatement :

$$dS = \frac{r}{T} dm.$$

Les deux équations différentielles relatives au premier phénomène doivent être intégrées entre  $T_0$  et  $T$ , et celles qui se rapportent au second entre 0 et  $m$ ; ce qui donnera en faisant la somme :

$$(68) \begin{cases} U = U_0 + M \int_{T_0}^T \left( c - Ap \frac{dp}{dT} \right) dT + mr \left( 1 - \frac{p}{T} \frac{dp}{dT} \right) \\ S = S_0 + M \int_{T_0}^T \frac{c}{T} dT + \frac{mr}{T} \cdot 1 \end{cases}$$

§ 16.

Supposons maintenant que les quantités  $U$  et  $S$  aient été déterminées de l'une des manières précédentes pour un corps à ses différents états, nous pourrions écrire immédiatement les équations relatives à des changements non réversibles.

La première équation (1<sub>a</sub>) et celle (38) qui s'en déduit par l'intégration, et que nous écrirons :

$$(69) \quad Q = U - U_0 + w,$$

sont applicables aux changements non réversibles tout aussi

1) Je donnerai dans une Addition quelques développements un peu plus complets sur l'énergie et l'entropie.]

bien qu'aux réversibles. La différence ne consiste qu'en ce que, parmi les quantités du second membre, l'œuvre extérieure  $w$  a une autre valeur dans le cas où un changement n'est pas réversible que dans celui où il l'est. Cette différence n'a pas lieu relativement à la quantité  $U - U_0$ , qui ne dépend que de l'état initial et de l'état final, et non de la manière dont le passage de l'un à l'autre s'est effectué. On n'a donc besoin de connaître le mode de passage que pour la détermination de l'œuvre extérieure; et en ajoutant celle-ci à la différence  $U - U_0$ , on obtiendra la quantité de chaleur cherchée  $Q$  que le corps doit recevoir pour passer d'un état à l'autre.

Quant à la *transformation non compensée* qui se produit dans tout changement non réversible, elle se détermine de la manière suivante.

J'ai donné dans l'équation (11) du Mémoire IV, p. 150, l'expression de la transformation non compensée qui peut se produire dans un *cycle fermé*. En donnant à la différentielle  $dQ$  un signe contraire dans cette équation, parce que nous y avons regardé comme positive une quantité de chaleur cédée, ici au contraire une quantité de chaleur reçue par le corps, cette équation s'écrira :

$$(70) \quad N = - \int \frac{dQ}{T}.$$

Maissi le corps a subi un changement ou une série de changements qui ne forment pas un cycle fermé, et par lesquels il arrive au contraire à un état final différent de son état initial, on peut former au moyen de cette série de changements un cycle fermé, en y ajoutant ceux qui sont nécessaires pour ramener le corps à son premier état. Nous admettrons que ces derniers changements, qui ramènent le corps à son état initial, sont réversibles.

Si nous appliquons à ce cycle fermé l'équation (70), nous pourrions décomposer l'intégrale en deux parties, dont l'une se rapporte au passage du corps de l'état initial à l'état final, et l'autre à son retour de ce second état au premier. Nous écrirons ces deux intégrales séparément, et nous distinguerons

rons la dernière par la lettre  $r$  placée en indice. De cette manière l'équation (70) s'écrira :

$$N = - \int \frac{dQ}{T} - \int_r \frac{dQ}{T}.$$

Mais comme le retour doit s'effectuer d'une manière réversible, nous pourrions appliquer à la seconde intégrale l'équation (64), avec cette différence toutefois que si  $S_0$  représente l'entropie à l'état initial, et  $S$  à l'état final, au lieu de  $S - S_0$  nous devrions écrire  $S_0 - S$ , parce que l'intégrale doit être prise depuis l'état final jusqu'à l'état initial. Nous aurons donc :

$$\int_r \frac{dQ}{T} = S_0 - S;$$

et en substituant dans l'équation précédente :

$$(71) \quad N = S - S_0 - \int \frac{dQ}{T}.$$

La quantité  $N$  déterminée de cette manière représente tout d'abord la transformation non compensée qui s'est produite dans le cycle fermé. Mais comme, pour les changements réversibles, la somme des transformations est nulle, et que par suite il ne peut pas s'y produire de transformation non compensée, le retour supposé réversible n'a pas pu contribuer à l'accroissement de celle-ci; la quantité  $N$  représente par conséquent aussi la transformation non compensée qui s'est produite dans le passage du corps de l'état initial à l'état final. Si ceux-ci sont donnés, la différence  $S - S_0$  qui entre dans son expression est complètement déterminée, et ce n'est que pour la formation de l'intégrale  $\int \frac{dQ}{T}$  que l'on doit avoir égard à la manière dont s'est effectué le passage d'un état à l'autre.

#### § 17.

Qu'il me soit permis, pour terminer, de dire quelques mots

sur un sujet que je ne pourrais pas traiter ici complètement, parce que les développements qu'il comporte sont trop étendus. Je crois que ce court exposé ne sera pas dépourvu d'intérêt et pourra contribuer à faire reconnaître l'importance générale des quantités que j'ai introduites en formulant le second principe de la théorie mécanique de la chaleur.

Ce principe, sous la forme que je lui ai donnée, exprime que toutes les transformations qui s'effectuent dans la nature, peuvent avoir lieu d'elles-mêmes, c'est-à-dire sans compensation, dans un sens déterminé, que j'ai regardé comme positif; mais qu'elles ne peuvent avoir lieu dans le sens contraire, ou négatif, à moins qu'elles ne soient compensées par des transformations positives simultanées. L'application de ce principe à l'univers entier conduit à une conclusion sur laquelle W. Thomson a appelé l'attention <sup>1)</sup>, et dont j'ai déjà parlé dans le Mémoire VIII. Si, en effet, dans tous les changements d'état qui ont lieu dans l'univers, les transformations d'un certain sens l'emportent sur celles de sens contraire, l'état de l'univers doit se modifier de plus en plus dans le premier sens, et l'univers doit se rapprocher sans cesse d'un état limite.

Il s'agit de savoir comment on pourra caractériser cet état d'une manière simple et cependant déterminée. Ce sera possible en considérant, comme je l'ai fait, les transformations comme des quantités mathématiques dont les valeurs d'équivalence peuvent se calculer et se sommer algébriquement.

J'ai effectué des calculs analogues dans mes Mémoires précédents relativement à la quantité de chaleur existante dans les corps et à l'arrangement de leurs particules. Il en est résulté pour chaque corps deux quantités, la valeur de transformation de son contenu de chaleur, et sa disgrégation, dont la somme constitue son entropie. Mais le sujet n'est pas épuisé par là, et il reste à considérer encore la chaleur rayonnante, ou, en d'autres termes, la chaleur qui se trouve répandue dans l'espace sous la forme des vibrations de l'éther,

1) *Phil. Mag.*, 4<sup>e</sup> sér., vol. IV, p. 304.

et en outre d'autres mouvements que l'on ne peut pas comprendre sous le nom de *chaleur*.

Ces derniers seraient faciles à traiter, en tant qu'il ne s'agit que de masses pondérables, puisque des considérations très-simples conduisent à la conclusion suivante : Lorsqu'une masse, à côté de laquelle un atome peut être considéré comme infiniment petit, se meut d'une seule pièce, la valeur de transformation de ce mouvement peut de même être considérée comme infiniment petite relativement à sa force vive; d'où il résulte que si un tel mouvement se transforme en chaleur par l'effet d'une résistance passive, la valeur d'équivalence de la transformation non compensée qui se produit sera simplement représentée par la valeur de transformation de la chaleur produite. On ne peut pas traiter d'une manière aussi simple la chaleur rayonnante, parce qu'il faut encore certaines considérations particulières pour pouvoir déterminer sa valeur de transformation. Quoique dans le Mémoire VIII j'aie parlé de la chaleur rayonnante dans ses rapports avec la théorie mécanique de la chaleur, je n'y ai cependant pas traité cette question, parce qu'il ne s'agissait pour moi que de montrer qu'il n'y a aucune contradiction entre les lois de la chaleur rayonnante et un axiome que j'ai admis dans cette théorie. Je me réserve d'appliquer plus tard à la chaleur rayonnante la théorie mécanique de la chaleur, et en particulier le théorème de l'équivalence des transformations.

Je me bornerai pour le moment à indiquer le résultat suivant : si l'on imagine que l'on ait formé d'une manière conséquente pour l'univers entier, en tenant compte de toutes les circonstances, la quantité que j'ai nommée *entropie* pour un corps particulier, ainsi que la quantité désignée sous le nom d'*énergie* et dont le sens est plus facile à saisir, on pourra exprimer très-simplement, sous la forme suivante, les lois fondamentales de l'univers qui correspondent aux deux principes essentiels de la théorie mécanique de la chaleur :

- 1) *L'énergie de l'univers est constante.*
- 2) *L'entropie de l'univers tend vers un maximum.*

## ADDITION AU MÉMOIRE IX (1866).

### SUR LA DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE ET DE L'ENTROPIE D'UN CORPS <sup>1)</sup>.

Il ne sera peut-être pas inutile d'ajouter au Mémoire précédent quelques développements destinés à montrer comment on peut déduire immédiatement des équations fondamentales de la théorie mécanique de la chaleur, celles qui servent à la détermination de l'énergie et de l'entropie.

#### § 1.

Nous emploierons la première équation fondamentale sous la forme (Ia.) du Mémoire précédent, et la seconde sous la forme (59) un peu modifiée. Nous avons ainsi :

$$\begin{aligned} \text{(A)} \quad & dQ = dU + dw. \\ \text{(B)} \quad & dQ = TdS. \end{aligned}$$

La première est également applicable à des changements réversibles ou non réversibles ; la seconde, à des changements réversibles seulement. Afin de pouvoir les combiner, nous supposons qu'elles se rapportent toutes deux à un seul et même changement réversible. Dans ce cas, l'élément de chaleur  $dQ$  est le même dans les deux équations, et nous pourrons donc l'éliminer, ce qui donnera :

$$\text{(a)} \quad TdS = dU + dw.$$

Admettons que l'état du corps soit déterminé par deux variables quelconques, que nous désignerons d'une manière générale par  $x$  et  $y$ .

---

1) Le fond de cette Addition est emprunté à une notice que j'ai publiée dans la Revue : *Schlömilch's Zeitschrift für Mathematik und Physik*, t. XI, p. 31.

Nous pourrions, par la suite, introduire, au lieu de ces variables jusqu'à présent indéterminées, des quantités déterminées comme la température, le volume, la pression, ou d'autres quantités qui conviendront le mieux aux recherches que nous aurons en vue. Si l'état du corps est déterminé par les variables  $x$  et  $y$ , toutes les quantités qui sont déterminées par cet état, sans qu'il soit nécessaire de connaître de quelle manière le corps  $y$  est arrivé, pourront se représenter par des fonctions de ces deux variables regardées comme indépendantes entre elles. D'après cela, l'entropie  $S$  et l'énergie  $U$  doivent être considérées comme fonctions des deux variables indépendantes  $x$  et  $y$ . Mais l'œuvre extérieure  $w$  se comporte sous ce rapport d'une façon toute différente, comme il a été dit plusieurs fois dans le Mémoire précédent. Les coefficients différentiels de  $w$  peuvent bien, en tant qu'il ne s'agit que de changements réversibles, être traités comme des fonctions déterminées de  $x$  et  $y$ ; mais  $w$  lui-même ne peut pas se représenter par une telle fonction; il ne pourra être déterminé que si l'on connaît, non-seulement l'état initial et l'état final du corps, mais encore la voie par laquelle il a passé de l'un à l'autre.

Si l'on pose dans l'équation (a) :

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dS}{dx} dx + \frac{dS}{dy} dy, \\ dU &= \frac{dU}{dx} dx + \frac{dU}{dy} dy, \\ dw &= \frac{dw}{dx} dx + \frac{dw}{dy} dy, \end{aligned}$$

cette équation devient :

$$T \frac{dS}{dx} dx + T \frac{dS}{dy} dy = \left( \frac{dU}{dx} + \frac{dw}{dx} \right) dx + \left( \frac{dU}{dy} + \frac{dw}{dy} \right) dy.$$

Comme cette équation subsiste pour des valeurs arbitraires de  $dx$  et  $dy$ , et, par suite, dans le cas même où l'une de ces différentielles est nulle, nous pourrions la décomposer en deux :

$$(b) \quad \begin{cases} T \frac{dS}{dx} = \frac{dU}{dx} + \frac{dw}{dx}, \\ T \frac{dS}{dy} = \frac{dU}{dy} + \frac{dw}{dy}. \end{cases}$$

Au moyen d'une seconde différentiation, on pourra éliminer entre ces deux équations l'une des quantités  $S$  et  $U$ .

## § 2.

Nous opérerons d'abord l'élimination de  $U$ , parce que c'est celle qui donne le résultat le plus simple.

Pour cela, différencions la première des équations (b) par rapport à  $y$ , et la seconde par rapport à  $x$ . Pour les coefficients différentiels du second ordre de  $S$  et de  $U$ , nous emploierons la notation habituelle; mais nous écrivons ceux de  $\frac{dw}{dx}$  et  $\frac{dw}{dy}$  sous la forme  $\frac{d}{dy} \left( \frac{dw}{dx} \right)$  et  $\frac{d}{dx} \left( \frac{dw}{dy} \right)$ , afin d'indiquer que ce ne sont pas des coefficients différentiels du second ordre d'une fonction de  $x$  et  $y$ . Enfin, on doit remarquer que la température absolue  $T$  du corps, que nous supposons égale en tous ses points, doit être également considérée comme une fonction de  $x$  et  $y$ . Nous obtiendrons ainsi :

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dy} \cdot \frac{dS}{dx} + T \frac{d^2S}{dxdy} &= \frac{d^2U}{dxdy} + \frac{d}{dy} \left( \frac{dw}{dx} \right), \\ \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dS}{dy} + T \frac{d^2S}{dydx} &= \frac{d^2U}{dydx} + \frac{d}{dx} \left( \frac{dw}{dy} \right). \end{aligned}$$

Retranchant la seconde de ces équations de la première, et remarquant que :

$$\frac{d^2S}{dxdy} = \frac{d^2S}{dydx}, \quad \frac{d^2U}{dxdy} = \frac{d^2U}{dydx},$$

nous aurions :

$$\frac{dT}{dy} \cdot \frac{dS}{dx} - \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dS}{dy} = \frac{d}{dy} \left( \frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dw}{dy} \right).$$

J'ai donné dans le Mémoire précédent au second membre le nom de *différence d'œuvre relative à  $xy$* , et je l'ai désigné par  $E_{xy}$ , de telle sorte que :

$$(c) \quad E_{xy} = \frac{d}{dy} \left( \frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dw}{dy} \right).$$

L'équation précédente devient ainsi :

$$(d) \quad \frac{dT}{dy} \cdot \frac{dS}{dx} - \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dS}{dy} = E_{xy}.$$

Telle est l'équation différentielle qui résulte de (a) pour la détermination de S.

Pour éliminer S entre les équations (b), nous les mettrons sous la forme :

$$\begin{aligned}\frac{dS}{dx} &= \frac{1}{T} \cdot \frac{dU}{dx} + \frac{1}{T} \cdot \frac{dw}{dx}, \\ \frac{dS}{dy} &= \frac{1}{T} \cdot \frac{dU}{dy} + \frac{1}{T} \cdot \frac{dw}{dy},\end{aligned}$$

et nous différencierons la première par rapport à y, et la seconde par rapport à x; nous aurons ainsi :

$$\begin{aligned}\frac{d^2S}{dx dy} &= \frac{1}{T} \cdot \frac{d^2U}{dx dy} - \frac{1}{T^2} \cdot \frac{dT}{dy} \cdot \frac{dU}{dx} + \frac{d}{dy} \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dw}{dx} \right), \\ \frac{d^2S}{dy dx} &= \frac{1}{T} \cdot \frac{d^2U}{dy dx} - \frac{1}{T^2} \cdot \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dU}{dy} + \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dw}{dy} \right).\end{aligned}$$

En retranchant ces deux équations l'une de l'autre, faisant passer U dans le premier membre et multipliant par T<sup>2</sup>, il viendra :

$$\frac{dT}{dy} \cdot \frac{dU}{dx} - \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dU}{dy} = T^2 \left[ \frac{d}{dy} \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dw}{dy} \right) \right].$$

Nous représenterons ce second membre par une seule lettre en posant :

$$(e) \quad E'_{xy} = T^2 \left[ \frac{d}{dy} \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dw}{dy} \right) \right],$$

ce qui donnera :

$$(f) \quad \frac{dT}{dy} \cdot \frac{dU}{dx} - \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dU}{dy} = E'_{xy}.$$

Telle est l'équation différentielle qui résulte de (a) pour la détermination de U.

### § 3.

Avant de développer les équations différentielles (d) et (f), il sera bon de fixer un instant notre attention sur les quantités E<sub>xy</sub> et E'<sub>xy</sub> qui y entrent.

Entre ces deux quantités existe la relation suivante, qui se déduit aisément de (c) et (e) :

$$(g) \quad E'_{xy} = TE_{xy} - \frac{dT}{dy} \cdot \frac{dw}{dx} + \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dw}{dy}.$$

E<sub>xy</sub> et E'<sub>xy</sub> sont fonctions de x et y. Si, au lieu de ces variables, on choisit, pour déterminer l'état du corps, deux autres variables quelconques ξ et η, et qu'on forme les quantités correspondantes E<sub>ξη</sub> et E'<sub>ξη</sub> :

$$(h) \quad \begin{cases} E_{\xi\eta} = \frac{d}{d\eta} \left( \frac{dw}{d\xi} \right) - \frac{d}{d\xi} \left( \frac{dw}{d\eta} \right), \\ E'_{\xi\eta} = T^2 \left[ \frac{d}{d\eta} \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dw}{d\xi} \right) - \frac{d}{d\xi} \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dw}{d\eta} \right) \right], \end{cases}$$

ces quantités seront naturellement fonctions de ξ et η, comme les précédentes le sont de x et y. Mais si l'on compare entre elles deux de ces expressions, par exemple celle de E<sub>ξη</sub> avec celle de E<sub>xy</sub>, on trouve qu'elles ne sont pas les expressions d'une seule et même quantité rapportées à des variables différentes, mais qu'elles représentent, en réalité, des quantités différentes. C'est pourquoi je n'ai pas nommé E<sub>xy</sub> simplement la différence d'œuvre, mais la différence d'œuvre relative à xy, ce qui la distingue de E<sub>ξη</sub>, qui est la différence d'œuvre relative à ξη. Il en est de même de E'<sub>xy</sub> et E'<sub>ξη</sub>, qu'on doit aussi regarder comme deux quantités différentes.

On déterminera de la manière suivante la relation qui existe entre E<sub>xy</sub> et E<sub>ξη</sub>. Les coefficients différentiels qui entrent dans l'expression (h) de E<sub>ξη</sub> peuvent se déduire des coefficients différentiels par rapport à x et y, en regardant ces deux variables comme fonctions de ξ et η. On obtiendra de cette manière :

$$\begin{aligned}\frac{dw}{d\xi} &= \frac{dw}{dx} \cdot \frac{dx}{d\xi} + \frac{dw}{dy} \cdot \frac{dy}{d\xi}, \\ \frac{dw}{d\eta} &= \frac{dw}{dx} \cdot \frac{dx}{d\eta} + \frac{dw}{dy} \cdot \frac{dy}{d\eta}.\end{aligned}$$

En différenciant de même la première par rapport à η, et la seconde par rapport à ξ, on aura :

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\eta} \left( \frac{dw}{d\xi} \right) &= \left\{ \begin{aligned} &\frac{d}{dx} \left( \frac{dw}{dx} \right) \cdot \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dx}{d\eta} + \frac{d}{dy} \left( \frac{dw}{dx} \right) \cdot \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} + \frac{dw}{dx} \cdot \frac{d^2x}{d\xi d\eta} \\ &+ \frac{d}{dx} \left( \frac{dw}{dy} \right) \cdot \frac{dx}{d\eta} \cdot \frac{dx}{d\xi} + \frac{d}{dy} \left( \frac{dw}{dy} \right) \cdot \frac{dy}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} + \frac{dw}{dy} \cdot \frac{d^2y}{d\xi d\eta} \end{aligned} \right\}, \\ \frac{d}{d\xi} \left( \frac{dw}{d\eta} \right) &= \left\{ \begin{aligned} &\frac{d}{dx} \left( \frac{dw}{dx} \right) \cdot \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dx}{d\eta} + \frac{d}{dy} \left( \frac{dw}{dx} \right) \cdot \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} + \frac{dw}{dx} \cdot \frac{d^2x}{d\xi d\eta} \\ &+ \frac{d}{dx} \left( \frac{dw}{dy} \right) \cdot \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} + \frac{d}{dy} \left( \frac{dw}{dy} \right) \cdot \frac{dy}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} + \frac{dw}{dy} \cdot \frac{d^2y}{d\xi d\eta} \end{aligned} \right\}.\end{aligned}$$

En retranchant ces deux équations l'une de l'autre, la plupart des

termes du second membre disparaissent, et il n'en reste que quatre qui peuvent se convertir en un produit de deux facteurs :

$$\frac{d}{d\eta} \left( \frac{dw}{d\xi} \right) - \frac{d}{d\xi} \left( \frac{dw}{d\eta} \right) = \left( \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} - \frac{dx}{d\eta} \cdot \frac{dy}{d\xi} \right) \left[ \frac{d}{dy} \left( \frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dw}{dy} \right) \right].$$

Le premier membre est  $E\xi\eta$  et le binôme du second membre entre parenthèses carrées est  $E_{xy}$ , de sorte que :

$$(i) \quad E\xi\eta = \left( \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} - \frac{dx}{d\eta} \cdot \frac{dy}{d\xi} \right) E_{xy}.$$

On trouvera de même :

$$(i') \quad E\xi\eta = \left( \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d} - \frac{dx}{d\eta} \cdot \frac{dy}{d\xi} \right) E'_{xy}.$$

Si l'on ne change que l'une des variables indépendantes; ainsi, par exemple, si l'on garde  $x$ , tandis qu'on prend  $\eta$  au lieu de  $y$ , on devra poser dans les deux relations précédentes  $x = \xi$ , et, par suite,  $\frac{dx}{d\xi} = 1$ ,

$\frac{dx}{d\eta} = 0$ , ce qui les change en :

$$(k) \quad E_{x\eta} = \frac{dy}{d\eta} E_{xy}; \quad E'_{x\eta} = \frac{dy}{d\eta} E'_{xy}.$$

Si l'on veut conserver les mêmes variables en en changeant l'ordre, ces quantités changeront de signe, comme on le voit à l'inspection seule de (c) et (e); ainsi :

$$(l) \quad E_{yx} = -E_{xy}; \quad E'_{yx} = -E'_{xy}.$$

#### § 4.

Revenons maintenant aux équations différentielles (d) et (f) trouvées pour  $S$  et  $U$ .

Elles prendront des formes particulièrement simples, si nous y choisissons la température  $T$  comme l'une des variables indépendantes.

Si nous faisons donc  $y = T$ , d'où  $\frac{dT}{dy} = 1$  et  $\frac{dT}{dx} = 0$ , elles deviendront :

$$(m) \quad \begin{cases} \frac{dS}{dx} = E_{xT}, \\ \frac{dU}{dx} = E'_{xT}. \end{cases}$$

Celles-ci peuvent s'intégrer immédiatement par rapport à  $x$ , et donnent :

$$(n) \quad \begin{cases} S = \int E_{xT} dx + \varphi(T), \\ U = \int E'_{xT} dx + \psi(T), \end{cases}$$

où  $\varphi(T)$  et  $\psi(T)$  sont deux fonctions arbitraires de  $T$ .

On peut aisément transformer ces deux dernières équations en introduisant, au lieu de  $T$ , une autre variable quelconque  $y$ . Pour cela, il suffit de remplacer  $T$  par la fonction de  $x$  et  $y$  qui la représente. On arrivera ainsi aux mêmes équations qu'en partant des équations différentielles plus générales (d) et (f), et en les intégrant par le procédé ordinaire, en égard à ce que l'on peut poser, en vertu de (k) :

$$\frac{dy}{dT} E_{xy} = E_{xT} \quad \text{et} \quad \frac{dy}{dT} E'_{xy} = E'_{xT}.$$

Au moyen des équations différentielles déduites de (a), nous avons donc trouvé des expressions de  $S$  et  $U$  renfermant encore chacune une fonction arbitraire de  $T$ . Pour déterminer ces fonctions, nous devons revenir aux équations (A) et (B), d'où (a) a été déduite par l'élimination de  $dQ$ .

#### § 5.

Supposons que l'état du corps soit déterminé par sa température  $T$  et une autre variable arbitraire  $x$ , nous pourrions mettre les équations (B) et (A) sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dT} dT + \frac{dS}{dx} dx &= \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT} dT + \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dx} dx, \\ \frac{dU}{dT} dT + \frac{dU}{dx} dx &= \left( \frac{dQ}{dT} - \frac{dw}{dT} \right) dT + \left( \frac{dQ}{dx} - \frac{dw}{dx} \right) dx. \end{aligned}$$

Puisque ces deux équations subsistent pour des valeurs arbitraires de  $dT$  et  $dx$ , elles se décomposent chacune en deux autres; parmi celles-ci, nous n'emploierons que celle qui peut servir à déterminer  $\frac{dS}{dT}$  ou  $\frac{dU}{dT}$ , savoir :

$$(o) \quad \begin{cases} \frac{dS}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT}, \\ \frac{dU}{dT} = \frac{dQ}{dT} - \frac{dw}{dT}. \end{cases}$$



Pour la détermination des deux autres coefficients différentiels  $\frac{dS}{dx}$  et  $\frac{dU}{dx}$ , nous nous servirons des équations (m) trouvées plus haut. Au moyen des expressions de ces quatre coefficients, nous pourrions former les différentielles totales de  $dS$  et  $dU$  :

$$(p) \quad \begin{cases} dS = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT} dT + E_{xT} dx, \\ dU = \left( \frac{dQ}{dT} - \frac{dw}{dT} \right) dT + E'_{xT} dx. \end{cases}$$

Comme  $S$  et  $U$  doivent pouvoir se représenter par des fonctions de  $T$  et  $x$ , dans lesquelles ces deux variables peuvent être regardées comme indépendantes, la condition connue d'intégrabilité doit être satisfaite pour ces deux équations. Elle est, pour la première :

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{dE_{xT}}{dT},$$

ou bien :

$$(q) \quad \frac{d}{dx} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = T \frac{dE_{xT}}{dT},$$

qui est l'équation (15) du Mémoire précédent. Pour la seconde, la condition d'intégrabilité est :

$$(r) \quad \frac{d}{dx} \left( \frac{dQ}{dT} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dw}{dT} \right) = \frac{dE'_{xT}}{dT}.$$

Ces deux conditions sont reliées entre elles de telle sorte que l'une se déduit nécessairement de l'autre. En effet, entre les quantités  $E_{xT}$  et  $E'_{xT}$  qui y entrent, on a la relation suivante qui se déduit de (g) en y faisant  $y = T$  :

$$(s) \quad E'_{xT} = TE_{xT} - \frac{dw}{dx}.$$

En la différentiant par rapport à  $T$ , il vient :

$$\frac{dE'_{xT}}{dT} = T \frac{dE_{xT}}{dT} + E_{xT} - \frac{d}{dT} \left( \frac{dw}{dx} \right).$$

Or, en se rappelant que

$$E_{xT} = \frac{d}{dT} \left( \frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dw}{dT} \right),$$

l'équation précédente devient :

$$(t) \quad \frac{dE'_{xT}}{dT} = T \frac{dE_{xT}}{dT} - \frac{d}{dx} \left( \frac{dw}{dT} \right),$$

au moyen de laquelle les équations (g) et (r) se ramènent immédiatement l'une à l'autre.

En intégrant les équations différentielles totales (p), on pourra déterminer, à une constante arbitraire près, chacune des quantités  $S$  et  $U$ .

On pourra naturellement, si on le juge utile dans des cas particuliers, introduire dans ces équations au lieu de la variable  $T$  une autre variable quelconque  $y$ , ce qui ne présente aucune difficulté, si l'on suppose  $T$  donné en fonction de  $x$  et  $y$ ; nous ne nous y arrêtons donc pas davantage.

### § 6.

Toutes les équations précédentes ont été développées sans qu'il ait été établi aucune condition restrictive relativement aux forces extérieures qui agissent sur le corps, et auxquelles se rapporte l'œuvre extérieure. Examinons en détail le cas particulier où la seule force étrangère qui agisse dans les changements d'état du corps comme résistance ou comme puissance, et occasionne, par suite, une œuvre extérieure positive ou négative, est une pression uniforme et normale à la surface du corps.

Dans ce cas, si l'on représente par  $p$  la pression et par  $v$  le volume, on aura, en vertu des équations (17) du Mémoire précédent :

$$\frac{dw}{dx} = Ap \frac{dv}{dx},$$

$$\frac{dw}{dy} = Ap \frac{dv}{dy}.$$

En substituant ces valeurs dans (c) et (e), on obtient :

$$E_{xy} = A \left[ \frac{d}{dy} \left( p \frac{dv}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( p \frac{dv}{dy} \right) \right],$$

$$E'_{xy} = AT^2 \left[ \frac{d}{dy} \left( \frac{p}{T} \cdot \frac{dv}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{p}{T} \cdot \frac{dv}{dy} \right) \right].$$

Posons, pour abrégé :

$$(u) \quad \pi = \frac{p}{T},$$

l'équation précédente deviendra :

$$E'_{xy} = AT^2 \left[ \frac{d}{dy} \left( \pi \frac{dv}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \pi \frac{dv}{dy} \right) \right].$$

Effectuant les différentiations et se rappelant que  $\frac{d^2v}{dxdy} = \frac{d^2v}{dydx}$ , on aura :

$$(v) \quad \begin{cases} E_{xy} = A \left( \frac{dp}{dy} \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \frac{dv}{dy} \right), \\ E'_{xy} = AT^2 \left( \frac{d\pi}{dy} \frac{dv}{dx} - \frac{d\pi}{dx} \frac{dv}{dy} \right). \end{cases}$$

Si l'on suppose que l'une des variables qui servent à déterminer l'état du corps soit sa température, on n'aura qu'à poser  $y = T$ ; donc :

$$(w) \quad \begin{cases} E_{xT} = A \left( \frac{dp}{dT} \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \frac{dv}{dT} \right), \\ E'_{xT} = AT^2 \left( \frac{d\pi}{dT} \frac{dv}{dx} - \frac{d\pi}{dx} \frac{dv}{dT} \right). \end{cases}$$

Substituant ces expressions dans les équations (p), et posant en même temps  $\frac{dv}{dT} = Ap \frac{dv}{dT}$ , il vient :

$$(x) \quad \begin{cases} dS = \frac{1}{T} \frac{dQ}{dT} dT + A \left( \frac{dp}{dT} \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \frac{dv}{dT} \right) dx, \\ dU = \left( \frac{dQ}{dT} - Ap \frac{dv}{dT} \right) dT + AT^2 \left( \frac{d\pi}{dT} \frac{dv}{dx} - \frac{d\pi}{dx} \frac{dv}{dT} \right) dx. \end{cases}$$

Dans les §§ 12 et 13 et à la fin du § 15 du Mémoire précédent, nous avons traité le cas où le corps considéré se trouve en partie dans un état, en partie dans un autre état d'agrégation, et où les changements qu'il peut subir à une température constante consistent en ce que les grandeurs respectives de ces deux parties se modifient, ce qui produit un changement dans le volume, mais non dans la pression. Comme dans ce cas la pression  $p$  ne dépend que de la température, et par suite aussi la fraction  $\frac{p}{T}$ , que nous avons représentée par  $\pi$ , il en résulte :

$$\frac{dp}{dx} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d\pi}{dx} = 0.$$

D'après cela, les équations (x) deviennent pour ce cas particulier :

$$(y) \quad \begin{cases} dS = \frac{1}{T} \frac{dQ}{dT} dT + A \frac{dp}{dT} \frac{dv}{dx} dx, \\ dU = \left( \frac{dQ}{dT} - Ap \frac{dv}{dT} \right) dT + AT^2 \frac{d\pi}{dT} \frac{dv}{dx} dx, \end{cases}$$

Si l'on choisit outre la température  $T$  le volume  $v$  comme variable indépendante, en faisant :

$$x = v, \quad \text{d'où} \quad \frac{dv}{dx} = 1 \quad \text{et} \quad \frac{dv}{dT} = 0,$$

les équations (x), de même que les équations plus particulières (y) prendront la forme commune :

$$(z) \quad \begin{cases} dS = \frac{1}{T} \frac{dQ}{dT} dT + A \frac{dp}{dT} dv, \\ dU = \frac{dQ}{dT} dT + AT^2 \frac{d\pi}{dT} dv. \end{cases}$$

J'espère que l'ensemble des équations différentielles relatives à l'entropie et à l'énergie, que j'ai exposé dans cette Addition, pourra contribuer à familiariser les mathématiciens et les physiciens avec ces deux quantités qui jouent un rôle si important dans la théorie mécanique de la chaleur, et à leur en faciliter l'usage.

FIN

# TABLE DES MATIÈRES

---

## INTRODUCTION MATHÉMATIQUE.

SUR LA MANIÈRE DE TRAITER LES ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES QUI NE SONT PAS INTÉGRABLES DANS LE SENS ORDINAIRE.....	1 à 16
Notations .....	1
Conditions d'intégrabilité immédiate, et manière de traiter l'équation différentielle dans le cas où cette condition n'est pas remplie.....	5
Exemple tiré de la mécanique rationnelle.....	8
Différence essentielle entre les résultats que l'on obtient dans ces deux cas.....	10
Généralisation relativement à la forme de l'équation et à la manière de la traiter.....	12
Équations différentielles entre plus de trois variables.....	13

## MÉMOIRE I.

SUR LA FORCE MOTRICE DE LA CHALEUR ET LES LOIS QUI S'EN DÉDUISSENT POUR LA THÉORIE DE LA CHALEUR.....	17 à 84
Exposé historique.....	17

### PREMIER PRINCIPE FONDAMENTAL DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

Énoncé du principe et considérations générales.....	21
Déduction de l'expression analytique du principe, et forme particulière de cette expression pour des gaz parfaits.....	26
Déduction de la forme de cette expression relativement aux vapeurs.....	36
Conséquence de la forme que prend cette expression dans le cas des vapeurs ; condensation de la vapeur pendant la dilatation.....	42
Hypothèse relative aux gaz parfaits.....	45

Chaleur spécifique des gaz.....	47
De la manière dont se comportent les gaz en changeant de volume.....	50

SECOND PRINCIPE FONDAMENTAL DE LA THÉORIE  
MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

Ancienne forme du principe.....	52
Modification et fondement nouveau du principe.....	53
Expression analytique du principe, particulièrement pour les gaz et les vapeurs.....	55
Combinaison de l'équation déduite de ce principe relativement aux gaz avec les résultats du premier principe et de l'hypothèse précédente. Détermination de la fonction de Carnot.....	60
Confirmation de la conclusion relative à la fonction de Carnot.....	61
Conséquences de l'équation fondamentale relative aux vapeurs..	63
Critique de la formule de Roché pour les tensions des vapeurs..	64
De la manière dont se comportent les vapeurs saturées relativement aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac.....	65
Formule empirique pour le volume de la vapeur.....	71
Comparaison entre la manière d'être de la vapeur et celle de l'acide carbonique.....	74
Calcul de la densité de la vapeur saturée à différentes températures.....	75
Equation pour la détermination de la chaleur spécifique de la vapeur saturée.....	79
Détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur.....	81

ADDITIONS AU MÉMOIRE I.

ADDITION A. — <i>Déduction de l'équation (3)</i> .....	85 à 90
Équation différentielle plus générale pour la chaleur reçue....	85
Application à deux espèces différentes de changements de volume.	87
Expression de la chaleur consommée.....	90
ADDITION B. — <i>Intégration de l'équation différentielle (II)</i> ..	90 à 93
Différence entre l'équation (II) et les équations différentielles ordinaires du second ordre. Méthode d'intégration.....	90
Forme commode donnée à l'intégrale par l'introduction de la fonction U.....	92
ADDITION C. — <i>Sur la densité de la vapeur d'eau saturée</i> ...	93 à 96

Modification de la formule empirique relative au volume de la vapeur.....	94
Comparaison avec les expériences de Fairbairn et Tate.....	95

NOTE SUR L'INFLUENCE DE LA PRESSION ET DE LA  
CONGÉLATION DES LIQUIDES.

Considérations théoriques et expériences de J. et W. Thomson.	97 à 100
Application du second principe de la théorie mécanique de la chaleur à la congélation.....	97
Application du premier principe.....	99
Autre variation du point de congélation.....	100

ADDITION A LA NOTE PRÉCÉDENTE.

<i>Sur la différence entre l'abaissement du point de congélation qui est dû à un changement de pression, et celui qui peut survenir sans changement de pression</i> .....	101 à 106
Déduction de l'équation relative à la congélation à différentes températures, quand la pression reste constante.....	104
Déduction de l'équation relative à la congélation à différentes températures, quand la pression varie d'une manière correspondante.....	104
Remarque sur un changement que subit la chaleur de fusion dans le voisinage de 0°.....	106

MÉMOIRE II.

SUR LES DIFFÉRENTES MANIÈRES DONT SE COMPORTE LA VAPEUR EN SE DILATANT DANS DIFFÉRENTES CIRCONSTANCES.....	107 à 119
Remarque de W. Thomson sur l'écoulement de la vapeur....	107
Distinction des différents cas que présente la dilatation.....	108
Analyse du premier cas.....	108
Analyse du second cas.....	110
Analyse du troisième cas.....	116

ADDITION AU MÉMOIRE II.

<i>Sur les différences de pression qui se présentent dans l'écoulement d'un gaz</i> .....	120 à 122
Observation de la différence de pression; sa cause.....	120
Manière de voir de Thomson relativement à ce phénomène....	121

## MÉMOIRE III.

SUR LA DÉPENDANCE THÉORIQUE QUI EXISTE ENTRE DEUX LOIS EMPIRIQUES RELATIVES A LA TENSION ET A LA CHALEUR LATENTE DE DIFFÉRENTES VAPEURS.....	123 à 120
Relation entre les différentes séries de tensions, et manières de voir de Dalton et de Faraday à ce sujet.....	123
Équation de M. Gresham.....	125
Loi empirique relative à la chaleur de vaporisation.....	127
Dépendance mutuelle des deux lois.....	127
Conclusion tirée de la chaleur de vaporisation d'un liquide relativement à la série des tensions de sa vapeur, et <i>vice versa</i> ....	129

## MÉMOIRE IV.

SUR UNE NOUVELLE FORME DU SECOND PRINCIPE DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.....	131 à 160
Objet de ce Mémoire.....	131
Récapitulation succincte du premier principe et des équations fondamentales qui s'en déduisent.....	132
Forme qui a été donnée au second principe dans le Mémoire I, et raison pour laquelle cette forme est encore incomplète....	137
Axiome sur lequel repose la démonstration.....	138
Description d'un cycle fermé complété.....	140
Relation entre les deux transformations qui se présentent dans le cycle fermé. Introduction de la valeur d'équivalence des transformations. Détermination du sens positif ou négatif de celles-ci.....	143
Expressions mathématiques des valeurs d'équivalence.....	145
Principe de l'équivalence des transformations.....	148
Expression de la valeur d'équivalence de toutes les transformations dans un cycle fermé quelconque.....	150
Pour tout cycle fermé réversible la somme de toutes les transformations est nulle. Équation fondamentale qui exprime ce principe.....	150
Forme particulière de l'équation fondamentale, et comparaison de la fonction de la température qui y entre avec la fonction de Carnot.....	154
Pour les cycles fermés non réversibles la somme de toutes les transformations ne peut être que positive.....	157
Détermination de la fonction de la température qui entre dans les relations précédentes.....	158

## MEMOIRE V.

SUR L'APPLICATION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR A LA MACHINE A VAPEUR.....	161 à 245
Raisons de la nécessité d'une nouvelle étude de la machine à vapeur.....	161
Différentes espèces de machines à mouvement périodique.....	164
Réduction des phénomènes intérieurs à un cycle fermé.....	165
Équations fondamentales relatives aux cycles fermés.....	167
Modifications non réversibles.....	169
Application générale, aux machines thermodynamiques, des équations relatives aux cycles fermés.....	172
Développement des équations fondamentales relatives aux vapeurs à leur maximum de densité.....	174
Changements de volume d'une masse composée de vapeur et de liquide dans une enveloppe impénétrable à la chaleur. Détermination de la quantité de vapeur, du volume, et du travail effectué en fonction de la température.....	180
Exposé général de la marche d'une machine à vapeur, et introduction de quelques conditions destinées à le simplifier.....	186
Détermination du travail effectué pendant une période.....	189
Formes particulières de l'expression du travail pour des machines sans détente et pour des machines à détente complète....	191
Procédé inverse pour la détermination du travail.....	193
Comparaison de la machine à vapeur avec une machine thermodynamique parfaite.....	195
Exposé des imperfections qui sont particulièrement dignes de considération.....	197
Analyse succincte de la méthode de Pambour pour le calcul du travail d'une machine à vapeur.....	198
Détermination du changement qui subit une masse composée de vapeur et de liquide qui s'écoule de la chaudière dans le cylindre, lorsqu'il y a un espace nuisible, et que la pression n'est pas la même dans le cylindre que dans la chaudière....	204
Grandeur de la transformation non compensée qui survient pendant ce phénomène.....	209
Détermination du travail pendant une période en ayant égard aux imperfections précédentes.....	210
Détermination du travail par le procédé inverse.....	212
Sur la pression qui règne dans le cylindre pendant les différentes phases de la marche; simplifications s'y rapportant dans les équations.....	214

Transformation des équations pour le cas où, au lieu de certaines températures, on suppose connus les volumes correspondants.	216
Réduction de la valeur du travail à l'unité de poids de vapeur.	218
Résolution numérique des équations.	219
Valeurs de la chaleur spécifique et de la chaleur de vaporisation de l'eau employées dans les calculs.	226
Calcul numérique du travail d'une machine à vapeur sans détente.	228
Calcul numérique du travail d'une machine à vapeur à détente.	234
Réduction de la valeur du travail à une calorie consommée.	238
Manière d'avoir égard au frottement.	239
Tableau renfermant, pour la vapeur d'eau, les valeurs de la pression $p$ , de son coefficient différentiel $\frac{dp}{dt}$ , et du produit $T \frac{dp}{dt}$ .	241

## ADDITION AU MÉMOIRE V.

<i>Sur quelques formules d'approximation employées pour faciliter les calculs.</i>	246 à 251
Quantité de chaleur qui doit être communiquée à la vapeur qui se détend en effectuant tout le travail dont elle est capable, pour qu'elle ne se condense pas en partie.	246
Condensation et travail effectué par la détente dans une enveloppe impénétrable à la chaleur.	248
Différents modes de dilatation de la vapeur.	250

## MÉMOIRE VI.

SUR L'APPLICATION DU PRINCIPE DE L'ÉQUIVALENCE DES TRANSFORMATIONS AU TRAVAIL INTÉRIEUR.	252 à 293
Objet du Mémoire.	252
Expression du second principe fondamental dans sa forme actuelle.	254
Loi sur la dépendance mutuelle entre la force agissante de la chaleur et la température. Introduction de l'idée de « disgrégation ».	256
Distinction entre les modifications réversibles et non réversibles.	261
Expression mathématique de la loi précédente.	263
Équation différentielle semblable à la précédente qui se déduit des équations déjà connues; manière dont Rankine a transformé cette équation.	268

Principe sur la quantité de chaleur réellement contenue dans un corps.	276
Ancienne manière de voir à ce sujet.	279
Application du principe aux combinaisons chimiques.	281
Principe de l'équivalence des transformations dans sa forme étendue.	283
Considération des modifications non réversibles et des transformations non compensées qui s'y présentent.	286
Valeur de transformation de la chaleur d'un corps. Changements de température qui sont produits par des changements de disgrégation. Impossibilité d'atteindre le zéro absolu de température.	291

## ADDITION AU MÉMOIRE VI.

ADDITION A. — <i>Sur quelques dénominations.</i>	294 à 299
Différents noms qui ont été proposés pour la fonction $U$ .	294
Énergie du corps.	295
Contenu de chaleur du corps.	296
Proposition de nommer « œuvre » le travail mesuré en calories.	296
Œuvre intérieure et œuvre extérieure. Contenu d'œuvre du corps.	297
Chaleur d'œuvre au lieu de chaleur latente.	298
ADDITION B. — <i>Sur la chaleur spécifique des gaz sous volume constant.</i>	299 à 309
Jusqu'à quel point la chaleur spécifique des gaz sous volume constant peut servir de mesure approchée pour la vraie capacité calorifique.	299
Unités qui sont commodes pour l'expression de la chaleur spécifique des gaz.	300
Récapitulation des équations fondamentales relatives aux gaz parfaits.	302
Calcul de la chaleur spécifique sous volume constant au moyen de la chaleur spécifique sous pression constante.	304
Tableau.	308

## MÉMOIRE VII.

SUR UN AXIOME DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.	310 à 335
Aperçu historique sur les conditions dans lesquelles a été posé l'axiome que la chaleur ne peut passer d'elle-même d'un corps froid à un corps plus chaud.	310

Manière dont Zeuner a compris cet axiome.....	314
Manière dont Rankine traite, dans ses Mémoires, le second principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur.....	316
Exposé succinct des différentes propositions des Mémoires précédents qui sont liées au second principe fondamental.....	321
Objection de Hirn contre l'axiome.....	324
Démonstration de la concordance entre l'opération imaginée par Hirn et cet axiome.....	329
Application au même sujet de la valeur de transformation de la chaleur contenue dans le corps.....	330

## MÉMOIRE VIII.

SUR LA CONCENTRATION DE RAYONS DE CHALEUR ET DE LUMIÈRE ET LES LIMITES DE SON EFFET.....	336 à 376
Manière de voir de Rankine relativement à la concentration de rayons de chaleur; cette manière de voir contredit l'axiome que la chaleur ne peut passer d'elle-même d'un corps froid à un corps plus chaud, et a ainsi donné lieu à ce Mémoire.....	326
Raison pour laquelle la détermination déjà connue du rayonnement mutuel entre deux surfaces ne suffit pas dans ce cas...	339
Détermination de points corrélatifs et de surfaces corrélatives dans trois plans coupés par les rayons.....	344
Détermination du rayonnement mutuel dans le cas où il n'y a pas de concentration de rayons.....	353
Détermination du rayonnement mutuel de deux éléments de surface dans le cas où l'un est l'image optique de l'autre....	360
Relation entre le grossissement et le rapport des deux ouvertures de cône d'un faisceau élémentaire.....	365
Détermination générale du rayonnement mutuel entre deux surfaces, dans lesquelles peuvent avoir lieu des concentrations quelconques.....	368
Récapitulation des résultats.....	376

## MEMOIRE IX.

SUR DIFFÉRENTES FORMES DES ÉQUATIONS FONDAMENTALES DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR QUI SONT COMMUNES DANS L'APPLICATION.....	377 à 420
Équations qui expriment les deux principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur, et manière d'être différente des quantités qui y interviennent.....	377

Équations différentielles partielles qui se déduisent des précédentes, lorsque l'état du corps est déterminé par deux variables.....	382
Formes plus particulières des équations, pour le cas où la seule force extérieure qui agisse est une pression normale à la surface.....	387
Cas d'un corps homogène.....	390
Cas d'un gaz parfait.....	399
Cas d'un corps composé de deux parties qui se trouvent dans des états d'agrégation différents.....	400
Considérations sur l'énergie et sur une quantité analogue désignée sous le nom d'entropie.....	407
Équations pour la détermination de l'énergie et de l'entropie dans des cas particuliers.....	412
Changements d'état d'un corps, qui ne s'effectuent pas d'une manière réversible.....	416
Application des deux principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur à l'état général de l'univers.....	418

## ADDITION AU MÉMOIRE IX.

Sur la détermination de l'énergie et de l'entropie d'un corps. 421 à 431	
Déduction des équations différentielles qui servent à déterminer l'énergie et l'entropie.....	421
Propriétés de la quantité, désignée sous le nom de <i>différence d'œuvre</i> , qui intervient dans les équations.....	424
Analyse plus complète des équations différentielles partielles, et formation des équations différentielles totales.....	426
Formes particulières des équations, pour le cas où la seule force extérieure qui agisse est une pression normale à la surface...	429

FIN DE LA TABLE.

EXTRAIT DU CATALOGUE  
DE LA LIBRAIRIE EUG. LACROIX

**Études sur l'Exposition de 1867**, ou Annales et Archives de l'Industrie au XIX<sup>e</sup> siècle, description générale, encyclopédique, méthodique et raisonnée de l'état actuel des Arts, des Sciences, de l'Industrie et de l'Agriculture chez toutes les nations. Recueil de travaux techniques, théoriques, pratiques et historiques, par MM. les Rédacteurs des *Annales du Génie civil*, avec la collaboration de savants, d'ingénieurs et de professeurs français et étrangers. — Eug. LACROIX, membre de l'Institut des ingénieurs hollandais et de la Société industrielle de Mulhouse, directeur de la Publication.

MÔDE DE SOUSCRIPTION AUX ÉTUDES SUR L'EXPOSITION

L'ensemble de ces articles, véritable rapport non officiel de l'**Exposition de 1867**, devra, d'après le plan adopté et les prévisions du *Comité de Rédaction*, se composer de vingt livraisons ou fascicules. — Cinq fascicules forment une série.

Chaque fascicule comprend environ cent pages de texte compacte grand in-8, avec figures intercalées et 6 ou 7 planches, soit, pour les quatre séries, un ensemble de quatre forts volumes d'environ 500 p. chacun, illustrés de 100 à 200 bois et accompagnés d'un atlas d'environ 150 planches.

Prix d'abonnement aux quatre séries, à partir du 1<sup>er</sup> septembre 1867 :

France et Algérie, 60 francs. — Étranger, 70 francs.

Chaque fascicule séparé : France et Algérie, 4 fr. — Étranger, 5 fr.

On s'abonne par l'envoi d'un mandat-poste ou d'une valeur à vue sur Paris, adressée à M. Eugène LACROIX, directeur de la publication, quai Malaquais, à Paris.

**Théorie et pratique de l'Art de l'Ingénieur**, du constructeur de machines et de l'Entrepreneur de travaux publics ; ouvrage comprenant, sous le titre d'*Introductions*, les connaissances théoriques qui constituent la science de l'Ingénieur, et sous le titre de *Projets*, dépendant de ces Introductions, leurs applications directes à toutes les branches de l'industrie et des travaux publics, par L. VIGREUX, ingénieur civil, répétiteur du cours de construction des machines à l'École impériale centrale des Arts et Manufactures, ancien élève de cette École et de l'École impériale des Arts et Métiers de Châlons-sur-Marne, et A. RAUX, ingénieur civil, précédé d'une lettre aux auteurs, par M. Ch. CALLON, ingénieur civil, professeur à l'École impériale centrale des Arts et Manufactures.

EXTRAIT DU CATALOGUE DE LA LIBRAIRIE EUG. LACROIX.

Mode de souscription :

L'ouvrage complet devra approximativement se composer de :

PARTIE DIDACTIQUE	
20 Introductions à 2 francs.....	40 »
30 Projets à 3 francs.....	90 »
APPLICATIONS DE LA PARTIE DIDACTIQUE	
30 Projets à 5 francs.....	150 »
Total.....	280 »

Ce prix de 280 francs sera réduit à 250 francs pour tous les souscripteurs, soit qu'au moment de la souscription ils versent ce prix réduit à 250 francs, soit qu'en souscrivant, ils versent seulement 50 francs, en prenant l'engagement de payer la somme complémentaire (200 fr.) en quatre paiements égaux, échelonnés de trois en trois mois d'intervalle.

Le prix des fascicules achetés isolément est fixé à :

2 francs pour chaque Introduction.

3 francs pour chaque Projet de la partie didactique (mémoire et planches).

5 francs pour chaque Projet de la partie d'application (mémoire et planches).

BÉLANGER (J.-B.). **De l'équivalent mécanique de la chaleur**. Br. in-8. 50 c.

BLAVIER (E.-E.). **Nouveau traité de télégraphie électrique**. Cours théorique et pratique.

Cet ouvrage est sans contredit le plus recommandable et le seul complet qui ait été publié sur la matière. Il a été adopté dès son début par tous les employés des lignes télégraphiques.

Il forme 2 vol. grand in-8 d'environ 500 pages chacun, illustrés de près de 6,000 bois. Prix des 2 vol. 20 fr.

CALLAUD. **Essai sur les piles servant au développement de l'électricité**. In-8, 58 p. et pl. 1 fr. 50

DU MONCEL (le comte T.-H.). **Exposé des applications de l'électricité**. 5 vol. in-8. Deuxième édition. 46 fr.

Tome I, NOTIONS TECHNOLOGIQUES. 8 fr.

Tome II, APPLICATIONS MÉCANIQUES DE L'ÉLECTRICITÉ. 10 fr.

Tome III, APPLICATIONS MÉCANIQUES, PHYSIQUES ET PHYSIOLOGIQUES. 8 fr.

Tome IV, Revue des découvertes faites en 1857 et 1858. 10 fr.



Tome V, Revue des découvertes faites en 1859, 1860, 1861 et 1862.

10 fr.

M. du Moncel s'est attaché à écarter de son exposé toutes les questions théoriques pour insister plus particulièrement sur les détails pratiques et d'exécution. Son ouvrage est écrit principalement en vue des mécaniciens, des industriels et surtout des inventeurs.

LABOULAYE (Ch.). **De la production de la chaleur** par les affinités chimiques, et des équivalents mécaniques des corps. In-8, 15 p. 1 fr.

— **Essai sur l'équivalent mécanique de la chaleur.** In-8, 128 p. et bois dans le texte. 5 fr.

LIEBIG. Guide pour l'**Introduction à l'étude de la chimie**, contenant les principes généraux de cette science, les proportions chimiques, la théorie atomique, le rapport des poids atomiques avec le volume des corps, l'isomorphisme, les usages des poids atomiques et des formules chimiques, les combinaisons isomériques des corps catalytiques, etc., accompagné de considérations détaillées sur les acides, les bases et les sels; traduit de l'allemand par Ch. Ghérard, augmenté d'une table alphabétique des matières présentant les définitions techniques et les relations des corps. 1 vol., 248 pages. 2 fr. 50

LOVE (G. H.). Essai sur l'identité des agents qui produisent le **son**, la **chaleur**, la **lumière**, l'**électricité**, etc. 1 vol. in-8, 296 p. 6 fr.

NICKLÈS (J.), professeur de chimie à la Faculté des sciences de Nancy. **Les Electro-aimants et l'adhérence magnétique.** 1 vol. in-8, 10 p. et 5 pl. in-8. 5 fr.

PÉCLET. **Traité de la chaleur** considérée dans ses applications. 2<sup>e</sup> édit. 2 vol. in-4 et atlas in-folio. (*Rare.*) 60 fr.

POURIAU (A.-F.), docteur ès sciences. **Éléments des sciences physiques** appliquées à l'agriculture.

*Chimie inorganique*, suivie de l'étude des marnes, des eaux, etc. 1 vol. in-12 de 512 p. et 153 figures dans le texte. 6 fr.

*Chimie organique*, comprenant: 1<sup>o</sup> l'étude des éléments constitutifs des végétaux et des animaux; 2<sup>o</sup> des notions de physiologie végétale et animale; 3<sup>o</sup> l'alimentation du bétail, la production du fumier, etc. 1 vol. in-12 de 541 pages, avec bon nombre de figures dans le texte. 6 fr.

VIOLETTE et ARCHAMBAULT (P.-J.), professeur. **Dictionnaire des analyses chimiques**, ou Répertoire alphabétique des analyses de tous les corps naturels et artificiels. Second tirage, augmenté de 400 analyses nouvelles. 2 vol. in-8, ensemble 1032 p. 12 fr.

L'auteur et l'éditeur se réservent le droit de traduire ou de faire traduire cet ouvrage en toutes langues. Il poursuivront conformément à la loi et en vertu des traités internationaux toute contrefaçon ou traduction faite au mépris de leurs droits.

Le dépôt légal de cet ouvrage a été fait à Paris à l'époque de février 1869, et toutes les formalités prescrites par les traités sont remplies dans les divers États avec lesquels il existe des conventions littéraires.

Tout exemplaire du présent ouvrage qui ne porterait pas, comme ci-dessous, ma griffe, sera réputé contrefait, et les fabricants et débitants de ces exemplaires seront poursuivis conformément à la loi.



CORBEIL, TYP. ET STÉR. DE CHÉFÉ.

BIBLIOTHÈQUE DES PROFESSIONS INDUSTRIELLES ET AGRICOLES  
SÉRIE B, N° 2.

THÉORIE MÉCANIQUE  
DE  
**LA CHALEUR**

PAR

**R. CLAUDIUS**

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE WURZBOURG  
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT

Traduite de l'allemand

**PAR F. FOLIE**

Docteur ès sciences, professeur à l'École industrielle de Liège

DEUXIÈME PARTIE

MÉMOIRES SUR L'APPLICATION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE  
DE LA CHALEUR AUX PHÉNOMÈNES ÉLECTRIQUES  
ET SUR LES MOUVEMENTS MOLÉCULAIRES ADMIS POUR L'EXPLICATION DE LA CHALEUR

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE, INDUSTRIELLE ET AGRICOLE

**EUGÈNE LACROIX, ÉDITEUR**

LIBRAIRE DE LA SOCIÉTÉ DES INGÉNIEURS CIVILS

54, RUE DES SAINTS-PÈRES

1869



## PRÉFACE DU TRADUCTEUR

---

Cette seconde partie des Mémoires de M. Clausius se compose de deux séries.

La première série (*Introduction et Mémoires X, XI, XII, XIII*) traite de l'application de la théorie mécanique de la chaleur aux phénomènes électriques.

La seconde série (*Mémoires XIV, XV, XVI, XVII*) a pour objet l'explication des phénomènes calorifiques au moyen d'une hypothèse sur les mouvements moléculaires qui constituent la chaleur.

Tous ces Mémoires, comme ceux du premier volume, sont la reproduction des Mémoires originaux insérés, pour la plus grande partie, dans les *Annales* de Pogendorff. Les additions et les notes nouvelles dont M. Clausius a augmenté ces Mémoires sont toutes datées et renfermées entre parenthèses carrées.

Les sujets traités dans ces deux séries sont tout neufs pour les lecteurs français; il n'existe à notre connaissance aucune traduction française des mémoires allemands ou anglais dans lesquels on s'est occupé de ces questions, à part celle d'une partie du *Mémoire XIV* et du *Mémoire XVII*, qui a paru dans les *Archives des sciences physiques et naturelles de Genève*, et celle que nous

avons donnée de l'*Introduction à la théorie mathématique de l'électricité* dans les *Annales du Génie civil*.

L'une des bases principales sur lesquelles s'appuie la théorie mathématique de l'électricité, est l'étude du potentiel et de la fonction potentielle. M. Clausius en a résumé les propriétés fondamentales dans son *Introduction*; toutefois il en existe un grand nombre d'autres qui ont été exposées par lui dans un traité ex professo. Nous avons l'intention de traduire cet ouvrage pour contribuer à remettre en honneur en France cette théorie qui y paraît abandonnée depuis les travaux de Laplace, de Poisson et de Lamé.

Comme nous l'avons fait dans notre préface du premier volume de ces Mémoires, nous nous bornerons à résumer brièvement les points les plus saillants de celui-ci.

L'application du principe de Mayer aux phénomènes électriques conduit à des résultats remarquables et complètement d'accord avec l'expérience, et elle sert souvent à donner la démonstration théorique de lois trouvées empiriquement, soit dans les effets dus à l'électricité statique, soit dans ceux qui sont produits par un courant stationnaire. En outre on trouvera, sur la formation du résidu dans la décharge, une théorie très-intéressante qui peut s'appliquer également à deux hypothèses différentes sur l'état moléculaire de la couche isolante.

Passant aux phénomènes thermo-électriques, M. Clausius démontre que la chaleur elle-même doit intervenir dans la production du courant, et que celui-ci ne peut pas s'expliquer par la seule hypothèse de la différence

des actions exercées sur l'électricité par des substances chimiques différentes. Outre le principe de Mayer, M. Clausius a appliqué également à ces phénomènes le second principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur, auquel il a conservé le nom de Carnot, malgré la modification essentielle qu'il a dû apporter, comme nous l'avons vu dans le premier volume, au principe de ce savant, pour le mettre en harmonie avec le premier principe fondamental.

Les formules relatives aux conducteurs non électrolytiques sont applicables également aux conducteurs électrolytiques; mais il se présente ici une difficulté particulière relativement à la manière dont l'électricité se propage.

M. Clausius commence par prouver que les décompositions ne peuvent pas avoir lieu, comme on l'avait admis assez généralement, par simple voie de décompositions et de recombinaisons successives dans les différentes couches, de telle sorte, par exemple, qu'une *molécule totale* du liquide électrolytique étant séparée à l'*anode* en ses deux *molécules partielles*, l'anode retiendrait la molécule partielle négative, tandis que la positive décomposerait la molécule totale suivante et se recombinaisonnerait avec la molécule partielle négative de celle-ci, rendant ainsi libre la molécule partielle positive, qui agirait de même sur la molécule totale suivante, etc. Cette hypothèse en effet conduirait à cette conséquence qu'il existe un excès d'électricité positive *séparée*, ce qui est contradictoire avec la supposition d'un courant stationnaire.

De même il est impossible que les molécules par-

donner un résumé assez succinct pour le cadre de cette Préface, et nous nous bornerons à le signaler tout spécialement à l'attention du lecteur.

L'ouvrage allemand se termine par un XVIII<sup>e</sup> Mémoire ; nous l'avons supprimé sur la proposition de l'auteur, parce qu'il ne contient que le développement de la théorie dont la partie essentielle est exposée dans le Mémoire XVII. On trouvera quelques remarques qui semblaient nécessaires pour compléter cette théorie dans une brève Addition à ce Mémoire XVII.

M. Clausius a eu l'obligeance de revoir toute la traduction de ce second volume, comme il l'avait déjà fait pour celle du premier ; il a bien voulu nous indiquer soit des corrections utiles, soit des modifications heureuses dans le choix d'expressions sur lesquelles malheureusement les savants ne sont pas encore bien arrêtés, enfin il a ajouté quelques notes nouvelles.

Nous lui réitérons ici l'expression de notre vive gratitude pour la bienveillance dont il nous a honoré.

F. FOLIE.

LIÈGE, décembre 1868.

# MÉMOIRES

SUR

L'APPLICATION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE

DE LA CHALEUR

AUX

PHÉNOMÈNES ÉLECTRIQUES

---

## INTRODUCTION

### A LA THÉORIE MATHÉMATIQUE DE L'ÉLECTRICITÉ

---

§ 1. Dans l'étude mathématique de l'électricité, il s'agit d'abord de déterminer de quelle manière une quantité d'électricité, que l'on communique à un corps conducteur, se distribue dans l'intérieur de ce corps ou à sa surface, soit que celui-ci soit assez éloigné d'autres corps conducteurs pour que des forces électriques étrangères ne puissent pas agir sur lui, soit qu'il se trouve dans le voisinage d'autres corps conducteurs, qui sont ou isolés et chargés de quantités données d'électricité comme lui, ou mis en communication avec la terre. Cette détermination, de même que tous les calculs relatifs à l'électricité, est considérablement simplifiée par l'introduction d'une certaine fonction, déjà employée par différents géomètres, comme Laplace et Poisson, et qui a été traitée d'une manière spéciale, en 1828, par George Green, sous le nom de *fonction potentielle* <sup>1)</sup>; Gauss en a fait également plus tard l'objet de développements mathématiques très-remarquables <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> An Essay on the Application of mathematical Analysis to the theories of Electricity and Magnetism; by George Green. Nottingham, 1828. Réimprimé dans le journal de Crelle, t. XLIV et XLVII.

<sup>2)</sup> Allgemeine Lehrsätze in Beziehung auf die im verkehrten Verhältnisse des Quadrats der Entfernung wirkenden Anziehungs- und Abstosungskräfte. Resultate aus den Beobachtungen des magnetischen Vereins im Jahre 1839.

J'ai publié sur cette fonction, qui est d'une importance capitale en physique mathématique, un ouvrage dont il vient de paraître une nouvelle édition, augmentée en différents endroits <sup>1)</sup>. J'ai développé dans cet ouvrage les propriétés principales de cette fonction, ainsi que celles d'une quantité que l'on en déduit par l'intégration et que l'on nomme le *potentiel*. Je puis donc me borner ici à rappeler brièvement quelques théorèmes qui sont nécessaires à l'intelligence de cette Introduction et des Mémoires qui suivent, et je renverrai à cet ouvrage pour la démonstration de ces théorèmes et pour leurs développements ultérieurs.

Pour plus de simplicité, je rapporterai toujours spécialement à l'électricité les considérations qui suivent, quoique, comme on le verra facilement, elles puissent aisément s'étendre, avec de légères modifications, à d'autres agents qui exercent des attractions ou des répulsions en raison inverse du carré de la distance.

§ 2. Les recherches mathématiques sur l'électrostatique partent en général de l'hypothèse qu'il existe deux électricités différentes, de telle nature que deux quantités d'électricités de même sens se repoussent, et que deux quantités d'électricités de sens contraires s'attirent. Ce n'est pas à dire que les résultats de ces recherches soient liés à cette hypothèse, de telle sorte qu'ils doivent subsister ou tomber avec elle; on peut même affirmer que ces résultats doivent encore rester valables, quant à leur essence, si cette hypothèse vient à être remplacée par une autre également propre à expliquer les forces électriques que nous connaissons par l'expérience. C'est pour cette raison que les mathématiciens n'ont pas hésité à se servir de cette hypothèse, en laissant à l'avenir de décider si elle doit être regardée comme exacte dans le sens littéral.

Soient donc données deux quantités d'électricité que nous

<sup>1)</sup> Die Potentialfunction und das Potential, ein Beitrag zur mathematischen Physik. Leipzig, bei J. A. Barth.

représenterons par  $q$  et  $q'$ , ces grandeurs étant positives ou négatives suivant que les quantités d'électricité appartiendront à l'une ou à l'autre des deux espèces. Imaginons que ces deux quantités d'électricité soient concentrées en deux points : la force qu'elles exercent l'une sur l'autre devra d'abord être proportionnelle à chacune des deux quantités, et par suite à leur produit; en second lieu, elle doit être considérée comme inversement proportionnelle au carré de la distance, ainsi que l'expérience l'a suffisamment établi. Nous pouvons donc, si  $r$  désigne la distance des deux points, représenter la force par l'expression suivante :

$$= \frac{qq'}{r^2},$$

où  $\epsilon$  désigne un facteur constant qui dépend de l'unité qui servira de mesure aux quantités d'électricité.

Nous adopterons la mesure suivante. L'unité d'électricité sera pour nous la quantité d'électricité qui exerce sur une quantité égale, à l'unité de distance, une action égale à l'unité de force. Dans ce cas, le facteur constant sera, en valeur absolue, égal à 1. Mais il reste encore à décider si nous le ferons égal à  $+1$  ou à  $-1$ . A cet effet, nous devons faire intervenir la différence entre la force attractive et la force répulsive, et les faire entrer dans le calcul l'une comme positive, l'autre comme négative. Nous conviendrons de regarder une attraction comme positive et une répulsion comme négative. Dans l'étude de l'électricité, nous devons donc rendre le facteur constant négatif, puisque des électricités de même sens se repoussent, et nous le ferons égal à  $-1$ , en vertu de la détermination précédente de sa valeur absolue. L'expression de la force que les quantités d'électricité  $q$  et  $q'$  exercent l'une sur l'autre deviendra ainsi :

$$= -\frac{qq'}{r^2}.$$

§ 3. Supposons maintenant que la quantité d'électricité  $q'$ ,

concentrée en un point, n'agisse pas seule sur la quantité  $q$ , mais qu'il y ait des quantités d'électricité  $q'$ ,  $q'_1$ ,  $q'_2$ , etc., en nombre arbitraire, concentrées en différents points, et qui agissent toutes sur  $q$ ; ou bien que l'électricité qui exerce son action, au lieu d'être concentrée en des points isolés, soit répandue sur une ligne, sur une surface ou dans un espace solide. Pour déterminer dans ce cas, d'une manière aussi simple que possible, la force cherchée en grandeur et en direction, commençons par former une grandeur que nous définirons de la manière suivante.

Désignons par  $p$  le point où se trouve la quantité d'électricité  $q$  soumise à l'action des autres quantités;  $r$ ,  $r_1$ ,  $r_2$ , etc., les distances de ce point aux points où sont concentrées les quantités d'électricité  $q'$ ,  $q'_1$ ,  $q'_2$ , etc. La grandeur dont il vient d'être question, et que l'on a coutume de représenter par  $V$ , sera déterminée par l'équation :

$$(1) \quad V = - \left( \frac{q'}{r} + \frac{q'_1}{r_1} + \frac{q'_2}{r_2} + \text{etc.} \right),$$

ou, en employant le signe sommatoire :

$$(2) \quad V = - \sum \frac{q'}{r}.$$

Si l'électricité qui exerce son action n'est pas concentrée en des points isolés, mais répandue en tous les points d'une ligne, d'une surface ou d'un espace solide, on se la représentera comme décomposée en éléments  $dq'$ ; on désignera par  $r$  la distance d'un élément au point  $p$ , et l'on emploiera, au lieu du signe sommatoire précédent, le signe de l'intégration; on aura ainsi :

$$(3) \quad V = - \int \frac{dq'}{r}$$

Cette dernière expression de  $V$  est la plus générale, et elle renferme la précédente; car on peut évidemment effectuer l'intégration, même dans le cas où des quantités finies d'électricité sont concentrées en des points isolés.

D'après ce qui précède, il va de soi que l'on peut former une expression de cette espèce non-seulement pour l'électricité, mais pour tout autre agent qui attire ou repousse en raison inverse du carré de la distance; on conservera seulement, pour plus de généralité, le coefficient  $\epsilon$  de la formule générale, dont la valeur dépend de l'unité de mesure de l'agent, et que nous avons remplacé par  $-1$  pour l'électricité.

C'est cette quantité  $V$  que Green a nommée *fonction potentielle*. Gauss l'a ensuite appelée *potentiel*; toutefois cette dernière dénomination est sujette à quelque inconvénient. Il y a, en effet, encore une autre grandeur très-importante, et dont il sera question plus bas, que l'on appelle, suivant les circonstances, le *potentiel d'une quantité sur une autre*, ou le *potentiel d'une quantité sur elle-même*. En adoptant la dénomination de Gauss, on emploierait donc le même mot *potentiel* pour deux notions qui ont sans doute de l'analogie entre elles, mais qui ne sont pas identiques. C'est pourquoi, dans mes Mémoires sur l'électricité et dans l'ouvrage cité plus haut, j'ai repris le nom de *fonction potentielle*, proposé par Green pour la quantité définie par l'équation (3), et réservé celui de *potentiel* pour la quantité qui se déduit, par l'intégration, de la fonction potentielle.

§ 4. On peut, à l'aide de la fonction dont nous avons parlé dans le paragraphe précédent, déterminer de la manière suivante la force qui agit en un point quelconque  $p$ .

Commençons par supposer que la quantité d'électricité qui se trouve au point  $p$ , et qui reçoit l'action de cette force, soit une *unité d'électricité positive*; nous l'avons désignée plus haut par  $q$ . Décomposons la force exercée sur cette unité d'électricité en trois dirigées suivant trois axes rectangulaires, et désignons les composantes par  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ . En regardant  $V$  (la fonction potentielle de l'électricité qui agit sur le point considéré) comme fonction des coordonnées  $x$ ,  $y$ ,  $z$  du point, nous aurons :

$$(4) \quad X = \frac{dV}{dx}; \quad Y = \frac{dV}{dy}; \quad Z = \frac{dV}{dz}.$$



On peut également exprimer la composante de la force suivant une direction quelconque, tout aussi simplement que ces composantes suivant les axes des coordonnées. Imaginons une ligne quelconque passant par le point  $p$ , et désignons par  $s$  la distance du point  $p$  comptée sur cette ligne à partir d'un autre point pris pour origine; par suite, désignons par  $\frac{dV}{ds}$  l'accroissement infiniment petit que prend  $V$ , lorsque le point considéré  $p$  parcourt sur cette ligne le chemin élémentaire  $ds$ ; la composante de la force suivant la direction de cette ligne, composante que nous nommerons  $S$ , sera déterminée par l'équation

$$(5) \quad S = \frac{dV}{ds}.$$

Si ce n'est pas une *unité*, mais une quantité quelconque d'électricité qui se trouve en  $p$  et reçoit l'action de la force, nous la représenterons, comme plus haut, par  $q$ , qui peut être positif ou négatif; et les expressions des composantes de la force, dont cette quantité d'électricité reçoit l'action, suivant les axes des coordonnées  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , et suivant la direction quelconque  $s$ , seront :

$$q \frac{dV}{dx}, \quad q \frac{dV}{dy}, \quad q \frac{dV}{dz} \text{ et } q \frac{dV}{ds}.$$

Lorsque l'on aura exprimé de cette manière les composantes de la force suivant les trois axes, on pourra en déduire aisément la force elle-même en grandeur et en direction.

§ 5. Une équation de la forme

$$V = A,$$

où  $A$  désigne une constante, est celle d'une surface qui jouit de cette propriété, que, pour tout point qui s'y trouve, la force qui serait exercée sur une quantité d'électricité concentrée en ce point est normale à cette surface. Celle-ci a donc, relativement à la force électrique considérée, la même propriété que celle dont jouit la surface libre d'un fluide en repos, re-

lativement à la pesanteur; c'est pour cette raison qu'elle s'appelle *surface de niveau*.

Si l'on donne à la fonction potentielle une autre valeur constante, en posant par exemple :

$$V = B,$$

on déterminera ainsi une autre surface de niveau, et, de cette manière, on peut en obtenir une infinité. En conséquence, nous donnerons à la valeur que prend la fonction potentielle en un point quelconque de l'espace, et qui détermine la surface de niveau passant par ce point, le nom de *niveau potentiel* de ce point.

Pour l'électricité (de même que pour tout autre agent qui exerce des actions soit attractives, soit répulsives), les niveaux potentiels peuvent être ou positifs ou négatifs; et les espaces dans lesquels l'un ou l'autre cas se présente sont séparés entre eux par une surface de niveau dont le niveau potentiel est nul.

Imaginons maintenant une unité d'électricité positive, concentrée en un point quelconque de l'espace, et considérons la force qui agit sur elle, en déterminant la composante de cette force suivant chacune des directions qui partent de ce point; nous pourrions en général affirmer ce qui suit. Dans les directions suivant lesquelles le niveau potentiel augmente, la composante de la force est positive; elle est négative dans celles suivant lesquelles il diminue; et elle est d'autant plus grande en valeur absolue, que le niveau potentiel varie plus rapidement dans la direction considérée, puisque, d'après ce qui précède, la composante de la force est représentée par le coefficient différentiel du niveau potentiel relatif à cette direction.

§ 6. Outre la propriété de représenter les composantes de la force d'une manière si simple, la fonction potentielle jouit encore d'une autre propriété très-importante; nous l'exprimerons d'abord pour un agent quelconque, qui exerce des

actions attractives ou répulsives en raison inverse du carré de la distance, et nous l'appliquerons ensuite immédiatement à l'électricité.

Si le point  $p$  est situé dans un espace dans lequel il ne se trouve rien de l'agent dont la fonction potentielle est représentée par  $V$ , on a l'équation :

$$(6) \quad \frac{d^2V}{dx^2} + \frac{d^2V}{dy^2} + \frac{d^2V}{dz^2} = 0.$$

Si, au contraire, le point  $p$  se trouve dans un espace qui est rempli par l'agent actif ou par une partie de celui-ci, l'équation prend une autre forme. En représentant la densité de l'agent au point considéré de cet espace par  $k$  (de sorte que la quantité de l'agent qui se trouve dans un élément d'espace  $dv$  est représentée par  $kdv$ ), on aura alors l'équation :

$$(7) \quad \frac{d^2V}{dx^2} + \frac{d^2V}{dy^2} + \frac{d^2V}{dz^2} = -4\pi k.$$

Cette dernière équation est la plus générale, et elle embrasse la précédente; car si le point  $p$  se trouve en dehors de l'espace rempli par l'agent actif, on a  $k = 0$ , ce qui change l'équation (7) en (6). Il résulte de l'équation (7), qu'au moyen de la fonction potentielle on peut déterminer non-seulement les forces qu'exerce l'agent actif, mais encore la distribution elle-même de cet agent.

Si l'on donne au coefficient  $k$  la valeur  $-1$  que nous avons adoptée pour l'électricité, conformément à l'unité choisie, l'équation (7) devient :

$$(8) \quad \frac{d^2V}{dx^2} + \frac{d^2V}{dy^2} + \frac{d^2V}{dz^2} = 4\pi k.$$

§ 7. Considérons maintenant, comme nous l'avons dit au commencement de cette Introduction, un corps formé d'une substance conductrice, mais entouré de corps non conducteurs; et supposons qu'on lui communique une quantité quelconque

d'électricité qui doit se mettre en équilibre soit par elle-même, soit sous l'influence de quantités d'électricité étrangères répandues sur d'autres corps. Il s'agit de savoir comment on exprimera mathématiquement, de la manière la plus simple, la condition nécessaire à cet équilibre, et où se trouvera alors l'électricité qui existera comme électricité décomposée. On remarquera à ce sujet que l'on suppose qu'un corps à l'état neutre renferme, dans chacun de ses éléments, des quantités égales d'électricité positive et d'électricité négative, tandis qu'à l'état électrique, il se trouve dans l'intérieur du corps ou à sa surface des lieux où il y a un excès d'électricité positive ou négative. C'est cet excès, quelque part qu'il se trouve, que nous nommons électricité décomposée, comme nous l'avons déjà fait plus haut.

S'il doit y avoir équilibre dans le corps conducteur, les forces exercées dans l'intérieur de celui-ci par les différentes quantités d'électricité décomposée doivent se détruire mutuellement en chaque point, de telle sorte que leur résultante soit nulle; car, s'il y avait en un certain point une résultante d'une valeur appréciable, l'électricité positive y existante se mouvrait dans la direction de la résultante, et l'électricité négative en sens contraire; ce qui serait contradictoire avec l'hypothèse qu'il doit y avoir équilibre. De la condition que la résultante doit être nulle, il suit que ses composantes suivant trois axes rectangulaires doivent l'être séparément. Pour tout point pris à l'intérieur du corps conducteur, on doit donc avoir les trois équations suivantes :

$$\frac{dV}{dx} = 0; \quad \frac{dV}{dy} = 0; \quad \frac{dV}{dz} = 0;$$

et de là résulte, comme condition d'équilibre, que la fonction potentielle doit avoir à l'intérieur du corps conducteur une valeur constante.

D'après ce que nous venons de dire, nous pourrions également écrire les trois équations suivantes :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = 0; \quad \frac{d^2V}{dy^2} = 0; \quad \frac{d^2V}{dz^2} = 0;$$

et si l'on tient compte de ces équations, on déduira de l'équation (8), qu'en tout point de l'intérieur du corps on doit avoir :

$$k = 0.$$

On arrive ainsi à cette conséquence importante que, dans l'état d'équilibre, il ne peut se trouver nulle part dans l'intérieur du corps, pour autant qu'il soit conducteur, de l'électricité décomposée; mais que ce n'est qu'à sa surface, là où il est limité par des corps non conducteurs, que de l'électricité décomposée peut être accumulée.

On doit donc imaginer à la surface une couche très-mince comme remplie d'électricité décomposée. Il serait difficile de déterminer exactement l'épaisseur de cette couche, sans pénétrer d'une manière plus approfondie l'essence de l'électricité et la nature des milieux conducteurs et non conducteurs, à la limite desquels l'électricité est accumulée. Aussi se contente-t-on ordinairement de ce résultat, que l'épaisseur de cette couche doit être très-faible; et, dans la plus grande partie des développements, on en fait abstraction et l'on regarde simplement l'électricité comme accumulée sur une surface.

§ 8. Puisque, comme nous venons de le dire, on a affaire, dans la théorie de l'électricité, à un cas où l'on admet, du moins pour les recherches mathématiques, que l'agent actif (c'est-à-dire l'électricité décomposée) ne remplit pas un espace solide, mais se trouve répandu sur une surface, nous aurons encore à établir un théorème important qui se rapporte à ce cas.

Par un point de la surface qui renferme l'agent, imaginons une normale à cette surface, et sur cette droite un point mobile  $p$  auquel se rapporte la fonction potentielle. Soit  $n$  la distance du point  $p$  à la surface, distance qui sera comptée comme positive d'un côté de celle-ci et comme négative de l'autre. Si nous formons le coefficient différentiel  $\frac{dV}{dn}$  par rapport à cette droite, lequel représente la compo-

sante normale de la force, ce coefficient aura des valeurs différentes des deux côtés de la surface, tandis qu'il éprouvera un changement brusque de valeur au moment où le point traverse la surface, changement dont la grandeur dépend de la densité qui règne en ce lieu de la surface. Soit désignée par  $h$  la densité superficielle en ce lieu (de sorte qu'un élément de surface  $d\omega$  y renferme une quantité  $hd\omega$  de l'agent); soient, en outre,  $\left(\frac{dV}{dn}\right)_{+0}$  et  $\left(\frac{dV}{dn}\right)_{-0}$  les deux valeurs que prend le coefficient différentiel  $\frac{dV}{dn}$ , lorsque le point  $p$  s'approche du côté positif et du côté négatif jusqu'à la surface même; on aura l'équation :

$$(9) \quad \left(\frac{dV}{dn}\right)_{+0} - \left(\frac{dV}{dn}\right)_{-0} = -4\pi\epsilon h.$$

Si l'on applique cette équation à l'électricité, on devra poser, comme plus haut,  $\epsilon = -1$ , ce qui donne :

$$(10) \quad \left(\frac{dV}{dn}\right)_{+0} - \left(\frac{dV}{dn}\right)_{-0} = 4\pi h.$$

Si la surface considérée est celle d'un corps conducteur, on sait que dans l'intérieur de celui-ci la fonction potentielle  $V$  est constante jusqu'à la surface même. D'après cela, si l'on compte la normale comme positive vers l'extérieur et comme négative vers l'intérieur, ou aura :

$$\left(\frac{dV}{dn}\right)_{-0} = 0,$$

et l'équation précédente deviendra, par suite :

$$(11) \quad \left(\frac{dV}{dn}\right)_{+0} = 4\pi h.$$

On connaît ainsi la relation qui existe entre la force normale qui agit à la surface d'un corps conducteur, et la densité électrique qui règne au même lieu.

§ 9. Recherchons maintenant dans quelques cas particuliers, de quelle manière l'électricité se distribue sur la surface d'un corps conducteur <sup>1)</sup>.

La condition au moyen de laquelle on devra déterminer cette distribution est toujours que la fonction potentielle de la quantité totale d'électricité doit être constante dans chaque corps-conducteur, d'où il suit que la résultante de toutes les forces électriques est nulle.

Considérons d'abord le cas suivant comme étant le plus simple. Soit donné un corps conducteur de la forme d'une sphère; communiquons-lui une certaine quantité d'électricité  $Q$ , qui peut être positive ou négative, et supposons qu'il n'y ait dans le voisinage aucune quantité d'électricité décomposée qui puisse agir sur la première.

Dans ce cas, on peut conclure immédiatement de la symétrie de la sphère en tous sens que l'électricité doit se répartir uniformément sur sa surface. La grandeur de celle-ci étant  $4\pi a^2$ ,  $a$  désignant le rayon, nous obtiendrons l'équation suivante, pour la densité superficielle que nous avons représentée par  $h$ :

$$(12) \quad h = \frac{Q}{4\pi a^2}.$$

Un second cas un peu plus général, qui renferme le précédent comme cas particulier et qui conduit également à un résultat fort simple, est celui où le corps conducteur a la forme d'un *ellipsoïde*. Poisson a donné dans ce cas, pour la détermination de la densité électrique aux différents points de la surface, la règle suivante dont il est facile de démontrer l'exactitude.

Si l'on imagine autour de l'ellipsoïde donné un second

<sup>1)</sup> Plusieurs des équations développées dans les pages qui suivent se trouvent déjà, quoiqu'en partie sous une forme un peu différente, dans un Mémoire que j'ai publié, en 1852, « Sur la distribution de l'électricité sur un seul plateau très-mince et sur les deux armatures du carreau de Franklin. » *Ann. de Pogg.*, t. LXXXVI, p. 161.

ellipsoïde semblable, concentrique et dont les axes aient même direction et ne diffèrent que très-peu des premiers en grandeur, de sorte qu'entre les deux ellipsoïdes se trouve renfermée une couche très-mince; et si l'on s'imagine cette couche comme uniformément remplie d'électricité; la quantité d'électricité qui se trouvera dans ces circonstances répandue sur un élément de surface sera égale à celle qui doit y exister dans l'état d'équilibre.

Il est aisé de déduire de cette règle l'expression mathématique de la densité superficielle en un lieu quelconque de la surface. Considérons un élément de surface  $d\omega$  de l'ellipsoïde donné, et nommons  $\gamma$  l'épaisseur de la couche en ce lieu;  $\gamma d\omega$  sera la partie infiniment mince de la couche qui se trouve au-dessus de cet élément de surface. Désignons en outre par  $h$  la densité en volume que l'on obtient en regardant la couche comme uniformément remplie de la quantité donnée d'électricité. La quantité d'électricité qui se trouve au-dessus de l'élément  $d\omega$  sera  $h\gamma d\omega$ . D'un autre côté, en désignant par  $h$  la densité superficielle d'électricité en ce lieu, la quantité d'électricité qui se trouve sur l'élément de surface  $d\omega$  sera représentée par  $hd\omega$ . De la comparaison de ces deux expressions résulte :

$$h = h\gamma.$$

Soient maintenant  $a$ ,  $b$ ,  $c$  les demi-axes de l'ellipsoïde donné;  $a(1 + \delta)$ ,  $b(1 + \delta)$ ,  $c(1 + \delta)$ , où  $\delta$  est une quantité très-petite, ceux de l'ellipsoïde concentrique. Du centre, menons un rayon vers le point considéré de la surface, et désignons par  $u$  sa longueur; prolongeons-le jusqu'à l'ellipsoïde concentrique; sa longueur jusqu'au point d'intersection avec cette surface sera  $u(1 + \delta)$ . La partie du rayon comprise entre les deux surfaces a donc pour longueur  $\delta \cdot u$ . En multipliant cette longueur par le cosinus de l'angle que le rayon fait avec la normale à la surface au point considéré, on obtiendra l'épaisseur de la couche qui sera donc, en désignant cet angle par  $\varphi$  :

$$\gamma = \delta \cdot u \cos \varphi.$$

En remplaçant dans l'équation précédente, on aura :

$$(13) \quad h = k\delta \cdot u \cos \varphi.$$

Commençons par déterminer le produit  $k\delta$ . Le volume de l'ellipsoïde donné est  $\frac{4}{3}\pi abc$ . De même celui de l'ellipsoïde concentrique est  $\frac{4}{3}\pi abc(1+\delta)^3$ , qu'on peut remplacer, puisque  $\delta$  est supposé très-petit, par  $\frac{4}{3}\pi abc(1+3\delta)$ . Retranchant le premier volume du second, on obtiendra le volume de la couche comprise entre les deux surfaces :

$$4\pi abc \cdot \delta.$$

Comme la densité en volume, à l'intérieur de cette couche, a été représentée par  $k$ , on peut écrire, en nommant  $Q$  la quantité d'électricité communiquée à notre ellipsoïde :

$$Q = 4\pi abc \cdot \delta \cdot k,$$

d'où résulte :

$$k\delta = \frac{Q}{4\pi abc}.$$

En substituant cette expression dans (13), on aura :

$$(14) \quad h = \frac{Q}{4\pi abc} u \cos \varphi.$$

Il reste encore à exprimer le produit  $u \cos \varphi$ . Soient  $x, y, z$  les coordonnées du point de la surface où l'on veut déterminer la densité; les cosinus des angles que le rayon fait avec les axes coordonnés seront :

$$\frac{x}{u}, \quad \frac{y}{u}, \quad \frac{z}{u}.$$

Les cosinus des angles que la normale fait avec les axes coordonnés sont exprimés par :

$$\frac{\frac{x}{a^2}}{\sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4}}}; \quad \frac{\frac{y}{b^2}}{\sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4}}},$$

$$\frac{\frac{z}{c^2}}{\sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4}}},$$

d'où résulte l'expression suivante du cosinus de l'angle  $\varphi$  que le rayon fait avec la normale :

$$\cos \varphi = \frac{\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2}}{u \sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4}}}.$$

Le numérateur de cette fraction a une valeur très-simple. En effet, pour un point de la surface d'un ellipsoïde de demi-axes  $a, b, c$ , on a l'équation :

$$(15) \quad \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1.$$

En substituant cette valeur dans l'équation précédente et multipliant les deux membres par  $u$ , on aura :

$$u \cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4}}}.$$

En remplaçant cette valeur dans l'équation (14), on obtiendra l'expression cherchée de la densité superficielle  $h$  :

$$(16) \quad h = \frac{Q}{4\pi abc} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4}}}.$$

l'axe des  $z$  soit la normale en ce point (comptée comme positive vers l'extérieur), et dont les axes des  $x$  et des  $y$  soient deux droites rectangulaires quelconques situées dans le plan tangent. Comme cette origine appartient encore au corps  $K_1$ , la fonction potentielle  $y$  conserve la valeur  $V_1$  qu'elle a dans le corps  $K_1$  jusqu'à la surface. Mais si nous partons de ce point dans la direction de l'axe des  $z$ , la fonction potentielle variera; et au point où l'axe des  $z$  coupera la surface du corps  $K_2$ , elle aura la valeur  $V_2$ . Nous pourrons donc, en désignant par  $c$  la distance des deux surfaces, écrire d'après la formule de Taylor :

$$V_2 = V_1 + \frac{dV}{dz} c + \frac{d^2V}{dz^2} \cdot \frac{c^2}{1.2} + \frac{d^3V}{dz^3} \cdot \frac{c^3}{1.2.3} + \text{etc.}$$

Or, comme par hypothèse, la distance  $c$  est une quantité très-petite si on la rapporte à une unité comparable aux dimensions du corps, nous pourrons nous borner aux premiers termes de cette série ordonnée suivant les puissances croissantes de  $c$ ; nous conviendrons de négliger les termes supérieurs au second ordre, et nous ne prendrons, en conséquence, que les trois premiers du second membre. En faisant passer  $V_1$  dans le premier, nous pourrons donc écrire :

$$(22) \quad V_2 - V_1 = \frac{dV}{dz} c + \frac{d^2V}{dz^2} \frac{c^2}{2}.$$

En nous servant de l'équation

$$(23) \quad \frac{d^2V}{dx^2} + \frac{d^2V}{dy^2} + \frac{d^2V}{dz^2} = 0,$$

qui a lieu pour tout l'espace situé entre les deux corps, nous pourrons réduire à un seul les deux coefficients différentiels du second membre. Je développerai cette analyse d'une manière un peu différente de celle de Green, et, me semble-t-il, un peu plus commode.

Imaginons que nous avançons de l'origine des coordonnées qui est située à la surface du corps  $K_1$ , dans le plan des  $xz$ ,

vers un autre point infiniment voisin situé à l'extérieur du corps ou à sa surface, et dont les coordonnées sont  $dx$  et  $dz$ . La variation infiniment petite qui en résultera pour la fonction potentielle  $V$  sera représentée par :

$$dV = \frac{dV}{dx} dx + \frac{dV}{dz} dz + \frac{d^2V}{dx^2} \cdot \frac{dx^2}{2} + \frac{d^2V}{dx dz} dx dz + \frac{d^2V}{dz^2} \cdot \frac{dz^2}{2} + \text{etc.}$$

Pour particulariser davantage, admettons que cet autre point soit, comme l'origine des coordonnées, sur la surface du corps  $K_1$ ; la fonction potentielle aura alors également la valeur  $V_1$ , et la différentielle  $dV$  du premier membre sera nulle. En même temps on peut, dans ce cas, déduire de la forme de la courbe suivant laquelle le plan des  $xz$  coupe la surface du corps, une relation entre les différentielles  $dx$  et  $dz$ . Comme l'axe des  $x$  est la tangente à la courbe au point considéré, nous obtiendrons, en désignant par  $R$  le rayon de courbure de celle-ci en ce point, l'équation suivante :

$$dz = \mp \frac{1}{2R} dx^2 + \text{etc.}$$

dans laquelle on devra prendre le signe supérieur ou inférieur suivant que la courbe est convexe ou concave du côté des  $z$  positifs, c'est-à-dire du côté extérieur du corps. En substituant cette valeur de  $dz$  dans l'équation qui précède, et posant en même temps le premier membre égal à zéro, nous aurons :

$$0 = \frac{dV}{dx} dx + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2V}{dx^2} \mp \frac{1}{R} \cdot \frac{dV}{dz} \right) dx^2 + \text{etc.}$$

Comme cette équation doit être vraie pour toutes les valeurs  $dx$ , il en résulte que les coefficients des différentes puissances de  $dx$  doivent être séparément nuls, ce qui donne :

$$\frac{dV}{dx} = 0; \quad \frac{d^2V}{dx^2} \mp \frac{1}{R} \cdot \frac{dV}{dz} = 0.$$

Nous mettrons la seconde de ces équations sous la forme :

$$(24) \quad \frac{d^2V}{dx^2} = \pm \frac{1}{R} \cdot \frac{dV}{dz}.$$

On obtiendra de même pour le plan des  $yz$ , en appelant  $R'$  le rayon de courbure de la courbe suivant laquelle il coupe la surface :

$$(25) \quad \frac{d^2V}{dy^2} = \pm \frac{1}{R'} \cdot \frac{dV}{dz}.$$

En substituant dans l'équation (23) ces valeurs de  $\frac{d^2V}{dx^2}$  et  $\frac{d^2V}{dy^2}$ , on aura :

$$\left( \pm \frac{1}{R} \pm \frac{1}{R'} \right) \frac{dV}{dz} + \frac{d^2V}{dz^2} = 0$$

ou :

$$(26) \quad \frac{d^2V}{dz^2} = \left( \mp \frac{1}{R} \mp \frac{1}{R'} \right) \frac{dV}{dz}.$$

Cette valeur de  $\frac{d^2V}{dz^2}$ , substituée dans l'équation (22), donnera :

$$(27) \quad V_2 - V_1 = \frac{dV}{dz} c \left[ 1 + \frac{c}{2} \left( \mp \frac{1}{R} \mp \frac{1}{R'} \right) \right].$$

On peut encore donner dans cette équation une autre expression au coefficient différentiel  $\frac{dV}{dz}$ . En effet, en désignant par  $h_1$  la densité de l'électricité au point considéré de la surface du corps  $K_1$ , on peut poser d'après (11) :

$$\frac{dV}{dz} = 4\pi h_1,$$

ce qui transformera l'équation précédente en :

$$(28) \quad V_2 - V_1 = 4\pi h_1 c \left[ 1 + \frac{c}{2} \left( \mp \frac{1}{R} \mp \frac{1}{R'} \right) \right].$$

§ 12. On trouvera une équation tout à fait analogue si, en partant d'un point de la surface du corps  $K_2$ , on s'avance sur la normale élevée en ce point, jusqu'à la surface du corps  $K_1$ .

On aura alors à écrire la différence  $V_1 - V_2$  au lieu de  $V_2 - V_1$ , et  $h_2$  au lieu de  $h_1$ , en désignant par  $h_2$  la densité de l'électricité à la surface du corps  $K_2$ .

En outre, on devra mettre au lieu de  $c$  dans cette nouvelle équation la distance à parcourir sur la normale, à la surface du corps  $K_2$ , pour arriver à la surface du corps  $K_1$ . Si les deux surfaces sont exactement parallèles dans le lieu considéré, la normale à l'une le sera aussi à l'autre, et l'on pourra ne considérer qu'une seule et même normale. Mais si les surfaces ne sont pas exactement parallèles entre elles dans le lieu considéré, les deux normales élevées vis-à-vis l'une de l'autre ne coïncideront pas, et les distances comptées sur ces deux normales ne seront pas parfaitement égales. Si l'on suppose toutefois que le défaut de parallélisme soit tellement faible que l'angle des deux normales soit une quantité du même ordre que  $c$ , on verra aisément que la différence des distances mesurées sur les deux normales sera telle, que si l'une est désignée par  $c$ , l'autre pourra se représenter par une expression de la forme  $c + mc^3$ . Cette différence est donc une quantité du troisième ordre par rapport à  $c$ , et peut être négligée dans nos équations où nous nous arrêtons aux termes du second ordre.

Enfin, au lieu des rayons de courbure de la surface du corps  $K_1$ , nous aurons à faire entrer dans la nouvelle équation ceux de la surface du corps  $K_2$ . Si les deux surfaces sont parallèles dans tous les points considérés, ou du moins si, comme nous l'avons supposé plus haut, le défaut de parallélisme est très-faible, les rayons de courbure de la seconde surface ne différeront de ceux de la première (au point opposé et dans des plans correspondants), que de quantités du même ordre que  $c$ ; et comme le terme de la formule qui dépend de ces rayons est déjà affecté du facteur  $c^2$ , les différences entre les rayons ne donneront que des termes du troisième ordre, que nous pourrions aussi négliger. Mais il y a une autre différence dont nous aurons à tenir compte. Les deux courbes suivant lesquelles un plan normal coupe les deux surfaces sont telles que si l'une est convexe vers l'extérieur, l'autre doit être con-

cave, et réciproquement. Si donc nous pouvons employer, dans la seconde équation, les mêmes valeurs que dans la première, pour les rayons de courbure, nous devons leur donner des signes différents.

De ces considérations résulte que la seconde équation s'écrira :

$$(29) \quad V_1 - V_2 = 4\pi h_2 c \left[ 1 + \frac{c}{2} \left( \pm \frac{1}{R} \mp \frac{1}{R'} \right) \right].$$

Les équations (28) et (29) peuvent aussi s'écrire, en négligeant les termes d'ordre supérieur :

$$(30) \quad h_1 = \frac{V_2 - V_1}{4\pi c} \left[ 1 + \frac{c}{2} \left( \pm \frac{1}{R} \mp \frac{1}{R'} \right) \right];$$

$$(31) \quad h_2 = \frac{V_1 - V_2}{4\pi c} \left[ 1 + \frac{c}{2} \left( \mp \frac{1}{R} \mp \frac{1}{R'} \right) \right].$$

On voit par là que la densité électrique sur chacune des deux surfaces ne dépend, quant à son terme le plus important, que de la différence des deux valeurs de la fonction potentielle (ou plus simplement de la *différence de niveau potentiel* des deux corps), ainsi que de la distance des surfaces. Il s'ensuit que si une partie de l'une des surfaces est parallèle à la partie opposée de l'autre, et si par suite  $c$  a une valeur constante, la densité électrique sera aussi approximativement constante sur ces deux portions de surface. On voit, en outre, que les densités sur les deux portions de surface opposées sont à peu près égales et contraires, et que l'écart de l'égalité est, par rapport aux valeurs totales, une quantité du même ordre que  $c$ . On peut en effet (en négligeant toujours les termes d'ordre supérieur) déduire des deux équations précédentes celle qui suit :

$$(32) \quad h_2 = -h_1 \left[ 1 + c \left( \mp \frac{1}{R} \mp \frac{1}{R'} \right) \right].$$

La coïncidence devient encore plus grande si l'on établit la comparaison d'une manière un peu différente. Considérons à la surface du corps  $K_1$  un élément de surface  $d\omega_1$ . Imaginons un nombre infini de normales élevées, le long de son péri-

mètre, à la surface; ces normales détermineront sur la surface du corps  $K_2$  un élément que nous regarderons comme correspondant, et que nous désignerons par  $d\omega_2$ . Les quantités d'électricité qui se trouvent sur ces deux éléments sont  $h_1 d\omega_1$  et  $h_2 d\omega_2$ . On sait par l'analyse que ces deux éléments de surface ont entre eux la relation suivante, en négligeant les termes d'ordre supérieur :

$$(33) \quad d\omega_2 = d\omega_1 \left[ 1 + c \left( \pm \frac{1}{R} \mp \frac{1}{R'} \right) \right].$$

Si l'on multiplie entre elles les équations (32) et (33), et que l'on néglige le terme affecté du facteur  $c^2$ , on aura :

$$(34) \quad h_2 d\omega_2 = -h_1 d\omega_1,$$

c'est-à-dire que les quantités d'électricité qui se trouvent sur deux éléments de surface correspondants sont, abstraction faite du signe, égales entre elles à une quantité près, qui est de l'ordre de  $c^2$ , relativement à la valeur totale.

Ce qui est vrai pour deux éléments de surface correspondants doit l'être aussi pour deux portions finies de surface qui sont telles, que les normales élevées sur le contour de l'une déterminent celui de l'autre. Les quantités d'électricité qui se trouvent sur ces portions finies de surface doivent aussi être égales entre elles à une quantité près, dont le rapport à la quantité totale n'est que du second ordre relativement à  $c$ .

§ 13. Les équations développées dans les deux paragraphes précédents sont celles que Green a déduites et appliquées à la bouteille de Leyde, en considérant les deux armatures de la bouteille comme les deux corps, dont les surfaces vis-à-vis l'une de l'autre sont à peu près parallèles et fort peu distantes entre elles. Mais en considérant la chose de plus près, on trouve que ces équations ne contiennent pas encore tout ce à quoi on doit avoir égard dans la bouteille de Leyde, de même que dans le carreau de Franklin et dans le condensateur.

Dans la suite, nous ne parlerons que de la *bouteille de Leyde*, parce que ce que nous en dirons s'appliquera également au car-



reau de Franklin et au condensateur, et deviendra même plus simple si, dans ces deux derniers, les deux plateaux métalliques sont supposés plans, parallèles, égaux, et exactement situés l'un vis-à-vis de l'autre sur une perpendiculaire commune.

Il s'agit surtout, dans l'analyse mathématique de ces appareils, de déterminer les quantités d'électricité qui se trouvent sur les armatures lorsque l'on donne leurs niveaux potentiels (c'est-à-dire les valeurs de la fonction potentielle pour ces armatures); ou, d'une manière plus générale, il s'agit de trouver les équations qui ont lieu entre les deux niveaux potentiels et les deux quantités d'électricité.

Les équations (30) et (31) de Green nous donnent les densités électriques  $h_1$  et  $h_2$  sur les deux faces des armatures tournées l'une vers l'autre; et si l'on forme au moyen de ces valeurs les produits  $h_1 d\omega_1$  et  $h_2 d\omega_2$ , où  $d\omega_1$  et  $d\omega_2$  représentent les éléments des deux surfaces, et que l'on intègre ces expressions pour des portions finies de surface, on obtiendra les quantités d'électricité qui se trouvent sur celles-ci. Mais il est à remarquer que les équations (30) et (31) ne sont pas tout à fait générales. Nous avons déjà dit plus haut que ces équations ne sont applicables que si la distance des deux surfaces dans l'endroit considéré est très-faible relativement aux dimensions du corps, puisque nous y avons négligé les termes d'ordres supérieurs relativement à  $c$ . Dans le cas actuel, on doit encore tenir compte d'une autre circonstance. Les armatures d'une bouteille de Leyde sont de minces feuilles de métal terminées par des bords aigus. Sur ces bords, l'électricité se comporte d'une manière particulière, en ce que, pour une même valeur de la fonction potentielle, elle s'accumule beaucoup plus sur les bords que sur les portions de surface qui en sont éloignées. On ne peut donc appliquer ces équations qu'aux parties des faces des armatures tournées l'une vers l'autre, qui sont assez éloignées des bords de celles-ci pour qu'on puisse regarder l'éloignement du bord comme considérable vis-à-vis de la distance des armatures, ou vis-à-vis de l'épaisseur du verre, comme nous pouvons le dire plus simplement dans le cas de la bouteille de Leyde. On pourra

considérer la densité électrique comme constante sur ces parties, pour autant que l'épaisseur du verre soit supposée constante. Mais dans le voisinage des bords, la densité électrique aura des valeurs plus grandes.

On voit par là que les intégrales que l'on obtient en employant pour  $h_1$  et  $h_2$  simplement les valeurs (30) et (31), et en effectuant l'intégration pour les surfaces totales des armatures, que ces intégrales, disons-nous, doivent être affectées d'une inexactitude dont la grandeur dépend de l'étendue, de la forme et de la position des bords. En outre il faut encore remarquer qu'en effectuant l'intégration pour les surfaces des armatures, on suppose tacitement que ces deux armatures s'étendent également loin, de telle sorte que leurs bords se trouvent perpendiculairement l'un vis-à-vis de l'autre. Mais, en réalité, cette condition n'est pas toujours exactement remplie, et par suite de cette circonstance, il y aura également une erreur (à la vérité généralement assez faible) dans le résultat.

Green a commis une autre négligence importante. Il ne considère que les quantités d'électricité qui sont répandues sur les faces des deux armatures qui se trouvent l'une vis-à-vis de l'autre, et il ne tient pas compte des quantités d'électricité répandues sur les autres faces. Dans la charge ordinaire, ces dernières quantités sont, à la vérité, beaucoup moindres que les premières; toutefois, dans certains cas, elles ont de l'importance, en ce que ce sont elles surtout qui occasionnent la différence des quantités d'électricité répandues sur les deux armatures.

Les valeurs déduites des équations de Green devront donc être complétées par d'autres valeurs relatives aux circonstances précédentes, si l'on veut représenter exactement les quantités d'électricité répandues sur les armatures.

Dans mon Mémoire cité plus haut, « sur la distribution de l'électricité sur un seul plateau très-mince et sur les deux armatures du carreau de Franklin <sup>1)</sup>, » j'ai essayé de déterminer aussi exactement que possible, pour un carreau circu-

<sup>1)</sup> Annales de Pogg., t. LXXXVI, p. 161.

laire, non-seulement la grandeur des quantités d'électricité répandues sur les deux armatures, mais encore la distribution de l'électricité, c'est-à-dire la manière dont la densité augmente vers le bord. Je ne m'arrêterai pas ici à ces recherches particulières; mais j'envisagerai la question à un point de vue plus général; il en résultera sinon les valeurs déterminées de chacune des corrections, du moins certaines relations qui existent entre elles, et qui contribueront à simplifier les formules.

§ 14. Dans les recherches dont il s'agit, j'appliquerai un théorème que j'ai déduit il y a quelque temps, en m'occupant du développement mathématique de cette Introduction, d'un théorème connu de géométrie, mais qui doit déjà avoir été énoncé auparavant par Riemann, comme je l'ai vu dans un ouvrage tout récent de Betti <sup>1)</sup>. Il ne dit pas où Riemann a énoncé ce théorème, et je n'ai pu le trouver dans les écrits de ce dernier. En voici l'énoncé :

*Soient donnés deux corps conducteurs A et B, qui peuvent être isolés ou mis en communication avec la terre par un conducteur; dans le voisinage de ceux-ci peuvent se trouver un nombre quelconque d'autres corps conducteurs mis en communication avec la terre au moyen de conducteurs. Tandis que B est en communication avec le sol et que A est isolé, ce dernier corps est chargé d'électricité jusqu'à un certain niveau potentiel K. Soit  $Q_b$  la quantité d'électricité accumulée par influence sur B dans ces circonstances. A est ensuite mis en communication avec le sol, tandis que B est isolé et chargé d'électricité jusqu'au même niveau potentiel K. Soit  $Q_a$  la quantité d'électricité accumulée par influence sur A dans ces circonstances. On devra avoir :  $Q_a = Q_b$ .*

Afin de ne pas interrompre la marche des recherches que j'ai en vue, je ne donnerai la démonstration de ce théorème qu'à la fin de cette Introduction, § 20. Je ne doute pas que le fond de cette démonstration ne repose sur les mêmes consi-

<sup>1)</sup> Teorica delle forze che agiscono secondo la legge di Newton. Pisa, 1865, p. 83.

dérations que celles par lesquelles Riemann est arrivé au théorème, de même qu'elle concorde avec les développements donnés sous une autre forme par Betti.

Nous commencerons par appliquer ce théorème d'une manière générale à deux corps de forme quelconque, afin d'établir les équations qui ont lieu entre leurs niveaux potentiels et les quantités d'électricité répandue sur eux. Nous pourrions donner ensuite à ces équations les formes particulières qu'elles doivent prendre pour les deux armatures d'une bouteille de Leyde.

§ 15. Des deux corps conducteurs A et B (dans le voisinage desquels, comme il a été dit, peuvent se trouver un nombre quelconque d'autres corps conducteurs en communication avec la terre), mettons l'un A en communication avec le sol, et isolons l'autre B; dans ces circonstances, chargeons B d'électricité jusqu'au niveau potentiel K. Sur le corps A, dont le niveau potentiel doit rester nul à cause de sa communication avec le sol, il s'accumulera par influence une certaine quantité d'électricité qui sera dans tous les cas proportionnelle au niveau potentiel K, et que nous désignerons en conséquence par  $aK$ . Nous représenterons par  $-bK$  la quantité d'électricité qui se trouve simultanément sur B, et qui doit être proportionnelle également au niveau potentiel K, et de signe contraire. Les facteurs  $a$  et  $b$ , qui entrent dans ces deux expressions, sont des constantes positives qui dépendent de la grandeur et de la forme des corps A et B, ainsi que de la position que chacun occupe par rapport à l'autre, et par rapport aux autres corps conducteurs (en communication avec le sol) qui se trouvent dans la sphère d'influence.

Après que cette charge est effectuée, qu'on s'imagine que la communication entre le corps A et le sol soit interrompue, de sorte que les deux corps A et B sont maintenant isolés. Dans ces circonstances, communiquons aux deux corps autant d'électricité de même nature qu'il est nécessaire pour que le niveau potentiel varie d'une quantité  $K'$  sur les deux corps. Ces quantités d'électricité sont les mêmes que celles

que l'on devrait employer si les deux corps isolés n'avaient pas été d'abord électrisés, et si l'on voulait les porter au même niveau potentiel  $K'$ . Comme ces quantités d'électricité sont proportionnelles au niveau potentiel  $K'$  et ont un signe contraire au sien, nous les représenterons par  $-\alpha K'$  et  $-\beta K'$ , où  $\alpha$  et  $\beta$  sont de nouveaux deux constantes positives dépendant de la grandeur, de la forme et de la position des corps.

Les états des deux corps, résultant de ces deux opérations consécutives, peuvent s'exprimer de la manière suivante :

$$\begin{array}{l} \text{Corps A} \left\{ \begin{array}{l} \text{Niveau potentiel : } K' \\ \text{Quantité d'électricité : } \alpha K - \alpha K'. \end{array} \right. \\ \text{Corps B} \left\{ \begin{array}{l} \text{Niveau potentiel : } K + K' \\ \text{Quantité d'électricité : } -\beta K - \beta K'. \end{array} \right. \end{array}$$

Admettons, comme cas particulier, que

$$K + K' = 0,$$

d'où :

$$K' = -K;$$

alors les états des corps, après les deux opérations, seront les mêmes que ceux qu'ils auraient pris, si le corps B avait été simplement mis en communication avec la terre, et maintenu ainsi au niveau potentiel zéro, tandis que l'on aurait isolé le corps A et qu'on l'aurait chargé d'électricité jusqu'au niveau potentiel  $-K$ . D'après le théorème précédent, la quantité d'électricité accumulée par influence, dans ces circonstances, sur B, doit être égale et de signe contraire à la quantité d'électricité  $\alpha K$ , que prend le corps A lorsqu'il est en communication avec la terre, tandis que B est chargé jusqu'au niveau potentiel  $K$ . Nous pouvons donc, en remplaçant dans l'expression de la quantité d'électricité qui se trouve sur B, la quantité  $K'$  par  $-K$ , former l'équation suivante :

$$-\beta K + \beta K = -\alpha K,$$

d'où résulte

$$(35) \quad b = \alpha + \beta.$$

Nous avons ainsi déterminé l'une des quatre constantes introduites plus haut, et nous pouvons retourner maintenant au cas plus général, dans lequel  $K'$  n'est pas égal à  $-K$ , et remplacer  $b$  par la valeur trouvée, dans les expressions qui représentent les états des deux corps. Nous obtiendrons ainsi :

$$\begin{array}{l} \text{Corps A} \left\{ \begin{array}{l} \text{Niveau potentiel : } K'; \\ \text{Quantité d'électricité : } \alpha K - \alpha K'. \end{array} \right. \\ \text{Corps B} \left\{ \begin{array}{l} \text{Niveau potentiel : } K + K'; \\ \text{Quantité d'électricité : } -\alpha K - \beta (K + K'). \end{array} \right. \end{array}$$

Nous allons mettre sous une autre forme un peu plus commode le résultat des considérations précédentes, qui se trouve consigné dans ces expressions. Au lieu de conserver dans les formules les niveaux potentiels relatifs aux deux opérations successives, nous représenterons par une lettre le niveau potentiel final de chacun des deux corps. Soient  $F$  celui de A, et  $G$  celui de B. Nous aurons à poser :

$$K' = F,$$

$$K + K' = G,$$

et par suite :

$$K = G - F.$$

Désignons en outre par  $M$  et  $N$  les quantités d'électricité qui se trouvent définitivement sur les deux corps. Nous pourrons alors, d'après ce qui précède, former les deux équations suivantes, qui sont valables pour chaque couple de deux corps conducteurs soumis à leur influence mutuelle, tandis que tous les autres corps conducteurs, qui se trouvent dans la sphère d'influence, sont en communication avec la terre :

$$(36) \quad \begin{cases} M = \alpha (G - F) - \alpha F. \\ N = \alpha (F - G) - \beta G. \end{cases}$$

§ 16. Si nous appliquons ces équations aux deux armatures d'une bouteille de Leyde, nous pourrons déterminer, d'une

manière plus précise, les quantités  $a$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ . Nous considérons l'armature intérieure comme étant le corps A, et l'extérieure comme étant le corps B.

Admettons d'abord que l'armature extérieure soit chargée jusqu'au niveau potentiel G, tandis que l'intérieure est en communication avec la terre. La quantité d'électricité qui se trouve, dans ces circonstances, sur l'armature intérieure, se trouvera par la première des équations (36), en y faisant  $F = 0$ ; on aura donc :

$$(37) \quad M = aG.$$

En outre, on peut déterminer dans ce cas, par des considérations directes, la quantité d'électricité M avec un certain degré d'exactitude.

En effet, il n'y a sur l'armature intérieure que la quantité d'électricité qui est retenue par l'attraction de celle qui charge l'armature extérieure; on peut donc en conclure que l'électricité qui se trouve sur l'armature intérieure est concentrée tout entière sur la surface de celle-ci qui est tournée vers l'armature extérieure. On peut déterminer la densité de l'électricité sur cette surface au moyen de l'équation (30), en y faisant  $V_2 = G$ , et  $V_1 = 0$ . En même temps, nous écrirons simplement  $h$  au lieu de  $h_1$ . Cette équation deviendra ainsi :

$$h = \frac{G}{4\pi c} \left[ 1 + \frac{c}{2} \left( \pm \frac{1}{R} \pm \frac{1}{R'} \right) \right].$$

Soit maintenant  $d\omega$  un élément de la surface externe de l'armature intérieure, ou, pour nous exprimer plus simplement, un élément de surface de l'armature intérieure, en considérant comme égales entre elles, la surface interne et la surface externe d'une même armature. Multiplions les deux membres de l'équation précédente par cet élément de surface, et formons les intégrales, qui doivent être étendues à toute la surface de l'armature intérieure; nous obtiendrons ainsi l'équation :

$$(38) \quad \int hd\omega = \frac{G}{4\pi} \left[ \int \frac{d\omega}{c} + \frac{1}{2} \int \left( \pm \frac{1}{R} \pm \frac{1}{R'} \right) d\omega \right].$$

On peut déterminer immédiatement la première des intégrales du second membre, dans le cas où l'épaisseur  $c$  du verre est constante. Si l'on représente par  $s$  la surface de l'armature intérieure, on aura :

$$(39) \quad \int \frac{d\omega}{c} = \frac{s}{c}.$$

Si l'épaisseur  $c$  du verre n'est pas constante, nous introduirons une valeur moyenne  $c_m$ , déterminée par l'équation :

$$(40) \quad \int \frac{d\omega}{c} = \frac{s}{c_m}.$$

En substituant cette valeur dans l'équation (38), celle-ci devient :

$$\int hd\omega = \frac{G}{4\pi} \left[ \frac{s}{c_m} + \frac{1}{2} \int \left( \pm \frac{1}{R} \pm \frac{1}{R'} \right) d\omega \right].$$

ou bien :

$$(41) \quad \int hd\omega = G \frac{s}{4\pi c_m} \left[ 1 + \frac{c_m}{2s} \int \left( \pm \frac{1}{R} \pm \frac{1}{R'} \right) d\omega \right].$$

Cette expression de l'intégrale  $\int hd\omega$  n'est pas complètement identique à la quantité d'électricité M qui se trouve dans les circonstances mentionnées sur l'armature intérieure; elle s'en écarte un peu, parce que, dans le voisinage du bord, la densité électrique est plus grande que celle qui est donnée par l'expression de  $h$ . Mais, d'après ce qui a été dit au paragraphe 13, cet écart est une quantité telle, que, si on l'exprime comme une fraction de l'intégrale, elle décroît avec l'épaisseur de verre, de telle sorte qu'elle devient infiniment petite pour une épaisseur de verre infiniment mince (à supposer que le verre puisse s'amincir à ce point, sans perdre son pouvoir isolant). Comme il existe dans la pa-

renthèse carrée de l'équation précédente un terme qui est affecté du facteur  $c_m$ , et qui jouit donc aussi de la propriété de diminuer et de devenir infiniment petit en même temps que l'épaisseur du verre, nous pourrions renfermer ce terme, ainsi que l'écart précédent, sous un seul signe, et nous représenterons par  $\delta$  la quantité résultante qui devra être ajoutée à 1, à l'intérieur de la parenthèse. Nous aurons ainsi :

$$(42) \quad M = G \frac{s}{4\pi c_m} (1 + \delta).$$

Ou en mettant, d'après (37), le produit  $aG$  au lieu de  $M$  :

$$aG = G \frac{s}{4\pi c_m} (1 + \delta),$$

et en divisant les deux membres par  $G$  :

$$(43) \quad a = \frac{s}{4\pi c_m} (1 + \delta).$$

Le coefficient  $a$  est ainsi déterminé à la quantité  $\delta$  près, qui est très-faible relativement à 1.

§ 17. Voyons maintenant jusqu'à quel point on peut déterminer les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$ .

Conformément à ce que nous avons dit de ces deux coefficients, nous pouvons les définir de la manière suivante, pour une bouteille de Leyde : *Si l'on veut charger les deux armatures de la bouteille, de telle sorte que la fonction potentielle ait pour toutes les deux la valeur commune  $-1$ , les quantités d'électricité nécessaires seront  $\alpha$  et  $\beta$ .*

Imaginons maintenant qu'après que cette charge des deux armatures à un niveau potentiel commun est effectuée, on les mette en communication par un conducteur, par exemple au moyen d'un fil très-fin traversant la couche isolante ; cela n'occasionnera aucune différence, ni dans la distribution de l'électricité, ni dans le niveau potentiel. Imaginons en outre que les plateaux métalliques qui forment les deux armatures se rapprochent de plus en plus, de sorte qu'ils arrivent enfin

au contact, et peuvent être considérés comme un simple plateau métallique de la forme d'une des armatures ; de cette manière, le niveau potentiel commun ne pourra varier que

d'une quantité, qui est de l'ordre  $\frac{c}{\sqrt{s}}$  par rapport à sa valeur primitive  $-1$ , c'est-à-dire de l'ordre du rapport de la distance des plateaux à leurs dimensions. Si le niveau potentiel devait rester constamment égal à  $-1$ , tandis que les plateaux se rapprochent jusqu'au contact, la quantité totale d'électricité  $\alpha + \beta$  devrait subir une petite variation qui serait également de l'ordre  $\frac{c}{\sqrt{s}}$  par rapport à la valeur primitive de cette quantité. Mais comme la quantité  $\alpha + \beta$  est déjà faible relativement à  $a$ , puisque son expression ne renferme pas, comme celle de  $a$ , la distance  $c$  au dénominateur, nous négligerons une variation qui est de l'ordre  $\frac{c}{\sqrt{s}}$ , relativement à la va-

leur totale de  $\alpha + \beta$ , et nous pourrions énoncer la proposition suivante comme approximativement vraie : *Si l'on imagine que l'une seulement des deux armatures existe, la quantité  $\alpha + \beta$  sera approximativement égale à la quantité d'électricité que l'on devrait communiquer à cette seule armature pour la charger jusqu'au niveau potentiel  $-1$ .*

De cette manière, la somme des deux coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  est sinon réellement déterminée, du moins ramenée à un cas plus simple, au moyen duquel on peut se faire une idée de la grandeur dont il s'agit, à supposer même qu'on ne pousse pas plus loin le calcul.

Pour ce qui regarde le rapport des deux coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  entre eux, il dépend surtout de la courbure des deux armatures. Si elles sont planes comme dans le carreau de Franklin, et si en outre elles sont parfaitement égales entre elles, et que leurs bords se trouvent partout perpendiculairement l'un vis-à-vis de l'autre, les deux coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  seront égaux entre eux. Si les deux armatures sont courbées de telle sorte que l'une renferme entièrement l'autre, le coefficient  $\alpha$ , relatif à

l'armature intérieure, sera égal à zéro, et le coefficient  $\beta$ , relatif à l'extérieure, aura la valeur déterminée précédemment pour la somme. Si enfin, comme c'est le cas dans les bouteilles de Leyde ordinaires, l'une des armatures entoure l'autre en partie seulement, il est aisé de voir, en comparant ce cas aux deux autres, que le coefficient  $\alpha$ , relatif à l'armature intérieure, doit être plus petit que le coefficient  $\beta$  relatif à l'extérieure.

§ 18. Revenons maintenant aux équations (36). Remplaçons le coefficient  $\alpha$  par l'expression (43), et écrivons simplement  $c$  au lieu de  $c_m$ , en entendant par  $c$  l'épaisseur moyenne du verre, déterminée par l'équation (40). Nous ne changerons rien aux coefficients  $\alpha$  et  $\beta$ . Nous aurons alors les deux équations suivantes, relatives à une bouteille de Leyde chargée :

$$(44) \quad \begin{cases} M = \frac{s}{4\pi c} (1 + \delta) (G - F) - \alpha F; \\ N = \frac{s}{4\pi c} (1 + \delta) (F - G) - \beta G. \end{cases}$$

Nous poserons, pour abrégé :

$$(45) \quad x = \frac{4\pi c}{1 + \delta},$$

d'où il résulte que cette quantité  $x$  dépend surtout de l'épaisseur du verre, et est approximativement égale à  $4\pi c$ . Nos deux équations prendront ainsi une forme plus simple :

$$(46) \quad \begin{cases} M = \frac{s}{x} (G - F) - \alpha F; \\ N = \frac{s}{x} (F - G) - \beta G. \end{cases}$$

Quand on fait usage des bouteilles de Leyde, l'armature extérieure est généralement en communication avec la terre. Dans ce cas, on doit poser  $G = 0$ , et les deux équations deviennent ainsi :

$$(47) \quad \begin{cases} M = - \left( \frac{s}{x} + \alpha \right) F; \\ N = \frac{s}{x} F. \end{cases}$$

Comme, dans ce dernier cas, il est utile de pouvoir comparer aussi simplement que possible la quantité d'électricité  $M$ , qui se trouve sur l'armature intérieure, avec la valeur  $F$  du niveau potentiel pour cette même armature, nous introduisons encore la lettre  $k$ , déterminée par l'expression suivante :

$$(48) \quad k = \frac{4\pi c}{1 + \delta + \alpha \frac{4\pi c}{s}} = \frac{x}{1 + \alpha \frac{x}{s}},$$

d'où résulte que  $k$ , comme  $x$ , est peu différent de  $4\pi c$ . En vertu de cette relation, on peut poser :

$$\frac{s}{x} = \frac{s}{k} - \alpha;$$

les équations générales (46) deviendront par là :

$$(49) \quad \begin{cases} M = \frac{s}{k} (G - F) - \alpha G, \\ N = \left( \frac{s}{k} - \alpha \right) (F - G) - \beta G, \end{cases}$$

et les équations plus particulières (47) :

$$(50) \quad \begin{cases} M = - \frac{s}{k} F, \\ N = \left( \frac{s}{k} - \alpha \right) F. \end{cases}$$

A l'aide des équations (46) ou des équations (49), qui n'en diffèrent que par la forme, on pourra, étant données deux des quatre quantités  $M$ ,  $N$ ,  $F$  et  $G$ , déterminer les deux autres. De même, dans le cas particulier où l'armature extérieure est en communication avec la terre, on pourra,

l'aide des équations (47) ou (50), déterminer deux des quantités M, N et F en fonction de la troisième.

§ 19. Dans toutes les considérations qui précèdent, on doit supposer tacitement que la couche de verre qui se trouve entre les deux armatures n'agit que comme isolant, mais comme un isolant parfait. La même hypothèse subsiste dans le Mémoire suivant.

Mais il est probable que dans la charge d'une bouteille de Leyde, il se passe également dans l'état électrique de l'intérieur du verre certaines modifications qui exercent une réaction sur les armatures. Nous rechercherons, dans une Addition au Mémoire suivant, jusqu'à quel point cette circonstance modifiera les résultats qui ont été obtenus en la négligeant. On verra que les modifications qui ont lieu dans le verre peuvent fort bien être introduites postérieurement dans le calcul, de sorte que les équations que nous avons déduites, sans y avoir égard, conservent toute leur validité, malgré cette circonstance.

§ 20. Pour terminer cette Introduction, démontrons le théorème que nous avons énoncé, au paragraphe 14, de la manière suivante :

*Soient donnés deux corps conducteurs A et B, qui peuvent être isolés ou mis en communication avec la terre par un conducteur; dans le voisinage de ceux-ci peuvent se trouver un nombre quelconque d'autres corps conducteurs mis en communication avec la terre au moyen de conducteurs. Tandis que B est en communication avec le sol et que A est isolé, ce dernier corps est chargé d'électricité jusqu'à un certain niveau potentiel K. Soit  $Q_b$  la quantité d'électricité accumulée par influence sur B dans ces circonstances. A est ensuite mis en communication avec le sol, tandis que B est isolé et chargé d'électricité jusqu'au même niveau potentiel K. Soit  $Q_a$  la quantité d'électricité accumulée par influence sur A dans ces circonstances. On devra avoir :  $Q_a = Q_b$ .*

La démonstration de ce théorème repose sur une équation

bien connue par les recherches de Green et dont je n'ai pas besoin de prouver l'exactitude. Je me contenterai de donner cette équation avec les éclaircissements nécessaires. La voici :

$$(51) \quad \int U \cdot \Delta V d\tau + \int U \frac{dV}{dn} d\omega = \int V \cdot \Delta U d\tau + \int V \frac{dU}{dn} d\omega.$$

U et V représentent deux fonctions des coordonnées, et nous supposerons, parce que c'est sans influence sur le but que nous nous proposons, qu'à l'intérieur d'un espace fermé que nous considérerons, ni ces fonctions, ni leurs coefficients différentiels du premier et du second ordre, ne deviennent infiniment grands.  $\Delta U$  et  $\Delta V$  désignent abrégativement des expressions différentielles de la forme de celles du paragraphe 6, savoir :

$$\Delta U = \frac{d^2 U}{dx^2} + \frac{d^2 U}{dy^2} + \frac{d^2 U}{dz^2}.$$

$$\Delta V = \frac{d^2 V}{dx^2} + \frac{d^2 V}{dy^2} + \frac{d^2 V}{dz^2}.$$

$d\tau$  désigne un élément de l'espace, et les deux intégrales qui renferment  $d\tau$  s'étendent à tout l'espace considéré.  $d\omega$  est un élément de la surface de cet espace, et  $n$  représente la normale élevée à cet élément. On la comptera comme positive vers l'intérieur de la surface, et l'on prendra pour  $\frac{dU}{dn}$  et  $\frac{dV}{dn}$  les valeurs du coefficient différentiel de U et V par rapport à  $n$ , que ces coefficients prennent près de la surface, vers l'intérieur de celle-ci. Les intégrales qui renferment  $d\omega$  s'étendent à toute la surface de l'espace donné.

Nous allons appliquer cette équation de la manière suivante : Outre les deux corps conducteurs que nous avons nommés A et B dans l'énoncé précédent, et les autres corps conducteurs (en communication avec la terre) qui peuvent se trouver dans leur voisinage, imaginons une sphère décrite avec un très-grand rayon R, d'un point voisin de ces corps pris comme centre, et regardons l'espace compris entre cette

sphère et ces corps conducteurs comme l'espace considéré, de telle sorte que celui-ci soit limité par les surfaces de ces corps et par celle de la sphère.

$U$  représente la fonction potentielle que l'on obtient lorsque le corps A est chargé d'électricité jusqu'au niveau potentiel K, tandis que tous les autres corps conducteurs sont en communication avec la terre, et  $V$  représente la fonction potentielle que l'on obtiendrait en chargeant le corps B jusqu'au niveau potentiel K, tandis que tous les autres seraient en communication avec la terre.

Ensuite de ces définitions et de ce qui a été dit au paragraphe 6, on peut immédiatement conclure que dans tout l'espace que nous considérons, nous aurons en chaque point :

$$\Delta U = 0 \text{ et } \Delta V = 0,$$

puisque dans les deux charges l'espace considéré reste vide d'électricité. Les intégrales qui contiennent  $\Delta U$  et  $\Delta V$  disparaissent donc de l'équation (51), et celle-ci se réduira à :

$$(52) \quad \int U \frac{dV}{dn} d\omega = \int V \frac{dU}{dn} d\omega.$$

Ces intégrales doivent s'étendre à toute la surface de l'espace considéré et, par suite, à celle de la sphère et à celles des conducteurs donnés.

Nous considérerons d'abord la partie des deux intégrales qui est relative à la sphère.

Désignons par  $M$  toute la quantité d'électricité qui se trouve répartie sur tous les conducteurs dans la première charge, et par  $N$  celle qui s'y trouve dans la seconde. Considérons un point quelconque  $p$  très-éloigné du centre de la sphère et, par suite, des conducteurs. Soit  $r$  sa distance au centre, on aura approximativement (et avec d'autant plus d'exactitude que  $r$  sera plus grand) les équations :

$$U = -\frac{M}{r}; \quad V = -\frac{N}{r},$$

et, par suite :

$$\frac{dU}{dr} = \frac{M}{r^2}; \quad \frac{dV}{dr} = \frac{N}{r^2}.$$

Imaginons maintenant que le point  $p$  soit à la surface de la sphère, nous aurons alors à poser  $r = R$ . En outre, il y a à remarquer, relativement aux coefficients différentiels  $\frac{dU}{dr}$  et  $\frac{dV}{dr}$ , que la droite sur laquelle est compté  $r$  à la direction d'un rayon, et, par suite, est normale à la sphère. Mais comme la normale  $n$ , qui entre dans les coefficients différentiels de l'équation (52), est comptée comme positive vers l'intérieur de la surface, c'est-à-dire dans le sens dans lequel  $r$  décroît, nous devons faire  $dn = -dr$ , d'où résulte que les coefficients différentiels pris par rapport à  $n$  seront égaux et de signe contraire aux coefficients par rapport à  $r$ . Pour un point situé à la surface de la sphère, nous aurons donc :

$$U = -\frac{M}{R}; \quad V = -\frac{N}{R};$$

$$\frac{dU}{dn} = -\frac{M}{R^2}; \quad \frac{dV}{dn} = -\frac{N}{R^2}.$$

Afin de distinguer la partie de l'intégrale relative à la surface de la sphère de l'intégrale totale, nous écrirons  $d\omega_s$ , au lieu de  $d\omega$ , en désignant par  $d\omega_s$  un élément de la surface de la sphère. Nous aurons ainsi :

$$\int U \frac{dV}{dn} d\omega_s = \frac{MN}{R^3} \int d\omega_s = 4\pi \cdot \frac{MN}{R}.$$

$$\int V \frac{dU}{dn} d\omega_s = \frac{NM}{R^3} \int d\omega_s = 4\pi \cdot \frac{NM}{R}.$$

Ces expressions, qui sont d'autant plus exactes que le rayon  $R$  est plus grand, sont en premier lieu très-petites pour de très-grandes valeurs  $R$ ; en outre, elles sont égales entre elles, de sorte qu'elles se détruisent mutuellement dans l'équation (52). Or, comme nous pouvons donner une valeur arbi-



traire au rayon  $R$  et, par suite, le faire infini, ces parties des deux intégrales disparaîtront de l'équation.

Il ne reste donc plus à considérer que les parties des intégrales qui se rapportent aux surfaces des corps conducteurs donnés.

Considérons d'abord l'intégrale du premier membre :

$$\int U \frac{dV}{dn} d\omega,$$

et remarquons que  $U$  est la fonction potentielle pour le cas où le corps  $A$  est chargé jusqu'au niveau potentiel  $K$ , tandis que tous les autres conducteurs sont en communication avec la terre.  $U$  est donc constamment égal à  $K$ , à la surface du corps  $A$ , et nul sur les surfaces des autres corps. Il suffit donc que nous effectuions l'intégration pour la surface du corps  $A$ . Nous l'indiquerons en écrivant  $d\omega_a$  au lieu de  $d\omega$ ,  $d\omega_a$  désignant un élément de surface du corps  $A$ . En posant immédiatement  $U = K$ , et faisant sortir  $K$ , qui est constant, du signe d'intégration, nous pourrons écrire, au lieu de l'intégrale du premier membre :

$$K \int \frac{dV}{dn} d\omega_a.$$

Celle du second membre se réduira, pour des raisons analogues, à

$$K \int \frac{dU}{dn} d\omega_b.$$

où  $d\omega_b$  représente un élément de surface du corps  $B$ . En faisant disparaître le facteur  $K$  des deux membres de l'équation (52), celle-ci deviendra :

$$(53) \quad \int \frac{dV}{dn} d\omega_a = \int \frac{dU}{dn} d\omega_b.$$

Or, nous avons donné au paragraphe 8 l'équation (14), qui est applicable à un conducteur chargé d'électricité :

$$\left(\frac{dV}{dn}\right)_{+0} = 4\pi h,$$

équation dans laquelle  $h$  représente la densité électrique en un lieu quelconque de la surface du corps;  $V$  la fonction potentielle;  $n$  la normale élevée en ce lieu à la surface et complée comme positive vers l'extérieur; quant à l'indice  $+0$ , il indique qu'il s'agit de la valeur qu'a le coefficient différentiel du côté positif (extérieur) de la surface, dans le voisinage immédiat de celle-ci.

Des deux coefficients différentiels  $\frac{dU}{dn}$  et  $\frac{dV}{dn}$ , qui entrent dans l'équation (53), chacun est la dérivée, relative à la direction normale, de la fonction potentielle pour chacune des deux charges; et le côté de la surface auquel se rapporte cette dérivée (c'est-à-dire le côté intérieur de l'espace compris entre les corps conducteurs et la sphère), est, pour le corps conducteur, le côté extérieur. On voit par là que les deux coefficients différentiels  $\frac{dU}{dn}$  et  $\frac{dV}{dn}$  de l'équation (53) ont

pour les deux charges la même signification que  $\left(\frac{dV}{dn}\right)_{+0}$  dans l'équation précédente. Si donc nous désignons par  $h_b$  la densité électrique qu'on obtient en un lieu de la surface du corps  $B$  par la première charge (en chargeant  $A$ , tandis que  $B$  communique avec la terre); et par  $h_a$  la densité que l'on obtient en un lieu de la surface du corps  $A$  par la seconde charge (en chargeant  $B$ , tandis que  $A$  communique avec la terre), nous devons poser :

$$\frac{dU}{dn} = 4\pi h_b; \quad \frac{dV}{dn} = 4\pi h_a.$$

En substituant ces expressions dans l'équation (53), et supprimant le facteur  $4\pi$ , nous aurons :

$$(54) \quad \int h_a d\omega_a = \int h_b d\omega_b.$$

Des deux intégrales qui entrent dans cette équation, la première représente évidemment la quantité d'électricité qui

se trouve sur le corps A, en vertu de la seconde charge; la seconde intégrale représente la quantité d'électricité qui se trouve sur le corps B, en vertu de la première charge; et comme nous avons désigné ces quantités d'électricité par  $Q_a$  et  $Q_b$ , nous pourrions écrire :

$$(55) \quad Q_a = Q_b.$$

C. Q. F. D.

## MÉMOIRE X.

### SUR L'ÉQUIVALENT MÉCANIQUE D'UNE DÉCHARGE ÉLECTRIQUE, ET L'ÉCHAUFFEMENT QU'ELLE PRODUIT DANS LE FIL CONDUCTEUR.

Lu à l'Académie de Berlin, mai 1852; *Ann. de Pogg.*, livraison de juillet 1852, t. LXXXVI, p. 337; *Scientific Memoirs, Natural Philosophy*, edited by John Tyndall and William Francis, p. 1.

De la même manière que l'on peut produire du travail mécanique au moyen de la chaleur, on peut aussi, comme on sait, produire au moyen de courants électriques, soit divers effets mécaniques, soit de la chaleur. Tous ces phénomènes présentent déjà en eux-mêmes un grand intérêt qui est encore considérablement accru par les applications que l'on en a faites ou que l'on peut en faire par la suite; à quoi il faut ajouter encore que ces effets mêmes peuvent être soumis à une analyse mathématique rigoureuse et paraissent se prêter ainsi à des recherches sur la dépendance qui les relie entre eux et avec la cause qui les produit.

Aussi ont-ils déjà fait plusieurs fois l'objet de semblables recherches; mais en général on a étudié particulièrement l'électricité galvanique et l'électro-magnétisme qui sont employés le plus souvent et sur la plus grande échelle à produire ces effets. Il me paraît cependant plus convenable de commencer dans des recherches de cette nature par l'électricité statique; car si elle présente plus de difficultés à l'analyse mathématique, elle est cependant plus simple en principe; puisqu'on n'y a affaire qu'à l'électricité elle-même et non à

des effets accessoires de l'action chimique et du magnétisme.

J'ai cherché, dans ce qui suit, à rapporter les effets produits par une décharge électrique à une mesure déterminée fournie par les principes de la mécanique; et j'ai comparé le résultat ainsi trouvé avec l'expérience, pour un certain nombre de cas simples. L'accord a été, comme on le verra, tellement satisfaisant, que le théorème que j'ai établi m'a paru non-seulement indubitable pour la théorie de l'électricité, mais encore propre à fournir une nouvelle confirmation de la théorie mécanique de la chaleur.

Soit donné un système de points matériels  $m, m', m'',$  etc., dont les coordonnées rapportées à trois axes rectangulaires sont au temps  $t$ :  $x, y, z; x', y', z'; x'', y'', z'',$  etc. Sur ces masses agit un système de forces données dont les composantes totales pour la masse  $m$  sont  $X, Y, Z$ ; pour  $m', X', Y', Z'$ , et ainsi de suite. Ces points peuvent être entièrement libres ou gênés dans leurs mouvements, soit parce qu'ils sont reliés entre eux d'une manière quelconque, soit parce qu'ils sont soumis à des conditions extérieures, comme par exemple à se mouvoir sur une surface ou une ligne donnée. Toutefois ces conditions ne doivent pas être de telle nature qu'elles puissent produire un mouvement sans aucune des forces données, ce qui serait le cas si la surface ou la ligne sur laquelle un point est assujéti à demeurer était elle-même en mouvement; elles ne doivent pas non plus être telles que le mouvement des masses données se communique à d'autres masses matérielles qui ne seraient pas comprises dans le système. Ou, en d'autres termes, toutes les forces motrices et toutes les masses mues par ces forces doivent être données explicitement. En représentant alors par  $v, v', v'',$  etc., les vitesses des masses  $m, m', m'',$  etc., au temps  $t$ , on a l'équation générale :

$$(1) \quad \frac{1}{2} \sum m d(v^2) = \sum (Xdx + Ydy + Zdz),$$

dans laquelle les signes sommatoires se rapportent à toutes

les masses contenues dans le système, ainsi qu'aux coordonnées, aux forces et aux vitesses correspondantes.

Dans cette équation le premier membre est immédiatement intégrable; et le second, s'il ne l'est pas sous sa forme actuelle, le deviendra dans tous les cas si l'on regarde les quantités  $x, y, z; x', y', z',$  etc., non comme des variables indépendantes, mais comme des fonctions d'une seule et même variable qui est le temps  $t$ , ce qu'elles sont en effet. On aura donc :

$$\frac{1}{2} \sum mv^2 = \int \sum (Xdx + Ydy + Zdz) + \text{const.},$$

ou en représentant par  $v_0, v'_0, v''_0,$  etc., les vitesses initiales au temps  $t_0$ , et en prenant ce temps pour limite inférieure de l'intégrale :

$$(2) \quad \frac{1}{2} \sum mv^2 - \frac{1}{2} \sum mv_0^2 = \int_{t_0}^t \sum (Xdx + Ydy + Zdz).$$

Les quantités qui entrent dans ces équations se rencontrent très-fréquemment en mécanique et ont reçu des noms particuliers. Le produit  $mv^2$  du premier membre s'appelle la force vive de la masse  $m$ , et par suite  $\sum mv^2$  serait la force vive de tout le système. Mais il ne se présente ici que la moitié de cette quantité, et comme le même fait se reproduira toujours et se rencontre du reste aussi dans la plupart des recherches de la mécanique, nous nommerons, ainsi que d'autres auteurs l'ont déjà fait, la quantité  $\frac{1}{2} \sum mv^2$  la force vive du système.

La quantité du second membre peut se mettre sous une forme plus simple. Soient  $ds$  l'élément de chemin que la masse  $m$  décrit pendant le temps  $dt$ , et  $dx, dy, dz$  ses projections sur les trois axes rectangulaires; soit en outre  $S$  la composante de la force totale qui agit sur  $m$ , estimée suivant la direction de ce mouvement; on aura :

$$Sds = Xdx + Ydy + Zdz;$$

la quantité  $Sds$  se nomme en mécanique *le travail produit pendant le temps dt par la force qui agit sur m*, travail qui sera positif ou négatif selon que l'élément de chemin  $ds$  sera dirigé dans le même sens que la force  $S$  ou en sens contraire.

Au moyen de ces dénominations les équations précédentes peuvent s'exprimer sous cette forme : *l'accroissement de force vive du système après un certain temps est égal au travail effectué dans le système pendant le même temps.*

La détermination du travail se simplifie beaucoup dans des cas particuliers qui se présentent fréquemment.

Si une partie des forces données consiste en attractions ou répulsions, qui sont exercées d'une manière invariable pendant tout le temps sur les points matériels donnés, par des points étrangers au système, mais nécessairement fixes, ou qui ont lieu entre les points mêmes du système; et si chacune de ces forces ne dépend, quant à sa grandeur, que de la distance des points qui agissent, quelle que puisse être leur position, cette grandeur étant du reste une fonction quelconque de la distance; alors la partie, relative à ces forces, de la somme totale, que nous représenterons par :

$$\Sigma_1 (Xdx + Ydy + Zdz),$$

n'est pas seulement une différentielle totale, parce que l'on peut regarder toutes les quantités qui y entrent comme fonctions de la seule variable  $t$ , mais elle le reste encore si l'on regarde les quantités  $x, y, z; x', y', z'$ , etc., comme variables indépendantes, pour autant que le permettent les conditions auxquelles le système peut être assujéti dans son mouvement. De là résulte que la valeur de l'intégrale :

$$\int \Sigma_1 (Xdx + Ydy + Zdz)$$

est complètement déterminée, si l'on connaît les valeurs initiales et finales de  $x, y, z; x', y', z'$ , etc., sans qu'il soit nécessaire de connaître la nature du mouvement, par lequel

les masses  $m, m'$ , etc., sont parvenues d'une position à l'autre.

Considérons le cas encore plus particulier où les forces extérieures proviennent en partie d'un système de masses fixes  $\mu, \mu', \mu''$ , etc., et sont inversement proportionnelles aux carrés des distances, de sorte que si  $\rho$  désigne la distance mutuelle des masses  $m$  et  $\mu$ ,  $\pm \frac{m\mu}{\rho^2}$  sera la force qu'elles exercent l'une sur l'autre, force qui sera positive ou négative suivant qu'elle consistera en une attraction ou une répulsion. On aura alors pour cette partie  $\Sigma_2$  de la somme totale :

$$(3) \quad \int \Sigma_2 (Xdx + Ydy + Zdz) = \Sigma \pm \frac{m\mu}{\rho} + \text{const.},$$

où le signe sommatoire du second membre se rapporte à toutes les combinaisons possibles de chacune des masses du système donné avec chacune de celles de l'autre système.

Supposons de même qu'une partie des actions mutuelles du système donné soient inversement proportionnelles aux carrés des distances; de sorte que si  $r$  désigne la distance entre  $m$  et  $m'$ , leur attraction ou répulsion mutuelle sera  $\pm \frac{mm'}{r^2}$ . Alors pour cette partie  $\Sigma_3$  de la somme totale, on aura :

$$(4) \quad \int \Sigma_3 (Xdx + Ydy + Zdz) = \Sigma \pm \frac{mm'}{r} + \text{const.},$$

où le signe sommatoire du second membre se rapporte à toutes les combinaisons possibles deux à deux des masses du système donné entre elles.

Or,  $\Sigma \pm \frac{m\mu}{\rho}$  est le potentiel du système des masses extérieures sur le système donné<sup>1)</sup> et  $\Sigma \pm \frac{mm'}{r}$  est le potentiel du système de masses donné sur lui-même, et par suite, les deux dernières

1) La quantité  $\pm \frac{\mu}{\rho}$ , si  $\rho$  représente la distance de la masse  $\mu$  à un

parties du travail que nous venons d'obtenir consistent simplement dans l'accroissement de ces potentiels.

A ces principes, qui sont connus en mécanique, mais que nous devons rappeler ici pour l'ensemble de la théorie, nous ajouterons encore le suivant : que la chaleur consiste dans un mouvement des plus petites particules des corps et qu'elle est la mesure de la force vive de ce mouvement ; de sorte que, s'il se produit de la chaleur dans le système donné, nous la ferons entrer dans le calcul comme un accroissement de sa force vive ; et nous passerons maintenant à l'étude de l'électricité.

Il n'est pas douteux que l'équation (2), que nous avons trouvée pour le mouvement de masses matérielles <sup>1)</sup>, ne soit également applicable au mouvement de l'électricité à l'intérieur de ces masses, comme Helmholtz l'a déjà exprimé d'une manière très-générale et comme il l'a même exécuté en par-

point  $o$ , est désignée habituellement, d'après Gauss, sous le nom de potentiel de cette masse sur ce point ; c'est-à-dire, que l'on rapporte le potentiel, non à la masse  $m$ , qui se trouve réellement en  $o$ , mais à une unité de masse que l'on imagine en ce point. Cette quantité  $\pm \frac{\mu}{\rho}$  est sans doute d'une telle importance en mécanique qu'elle devrait recevoir un nom spécial ; mais, comme on le voit, la quantité  $\pm \frac{m\mu}{\rho}$  est aussi très-importante, de sorte que le besoin d'une dénomination brève se fait également sentir pour elle ; c'est pourquoi on lui donne aussi quelquefois le nom de potentiel. Ce double sens du même mot pourrait aisément donner lieu à des malentendus ; j'ai donc proposé dans un Mémoire antérieur (Ann. de Pogg., t. LXXXVI, p. 163), afin d'éviter la confusion, de conserver à  $\pm \frac{\mu}{\rho}$  l'ancienne dénomination de fonction potentielle qui lui a été donnée par Green, de sorte que le nom de potentiel est exclusivement réservé à la quantité  $\pm \frac{m\mu}{\rho}$ . [Une partie du Mémoire cité se trouve reproduite dans l'Introduction qui précède. J'ai traité ce sujet d'une manière plus complète, comme je l'ai dit, dans mon ouvrage « La fonction potentielle et le potentiel. » 1866.]

1) [Au lieu du mot matériel le mot pondérable serait ici plus propre. 1866.]

tie <sup>1)</sup>. Mais afin de donner à la quantité  $\frac{1}{2} \Sigma mv^2$  qui se présente dans cette équation une signification tout à fait générale, qui convint tout à la fois au mouvement des masses matérielles et à l'électricité, nous devrions commencer par décider si l'électricité possède une force d'inertie, de telle sorte qu'on puisse aussi attribuer de la force vive à l'électricité en mouvement. Cette question est évidemment d'une grande importance pour toute la théorie de l'électricité ; mais nous ne la traiterons pas ici, parce que sa solution est sans influence sur la recherche que nous nous proposons.

Si l'on compare en effet le travail que l'électricité effectue par un changement dans sa distribution, avec ceux que nous avons énumérés précédemment, on voit aisément qu'il est compris dans le dernier de ceux-ci ; car les forces qui agissent pour produire ce travail ne consistent qu'en attractions ou répulsions mutuelles des particules d'électricité, et ces actions sont inversement proportionnelles au carré des distances. De là résulte immédiatement que ce travail est indépendant de la manière dont le changement s'effectue et ne dépend que de l'état initial et de l'état final ; et qu'il est mesuré par l'accroissement du potentiel de l'électricité totale sur elle-même <sup>2)</sup>.

D'après cela, nous aurons à considérer par la suite, non l'état variable qui a lieu pendant une décharge, mais seulement les états constants qui la précèdent et la suivent ; et comme dans ces deux états l'électricité est en repos, nous n'a-

1) Ueber die Erhaltung der Kraft\*, Mémoire de physique du docteur H. Helmholtz, Berlin, chez G. Reimer, 1847. [Il y a eu dans les Ann. de Pogg. une discussion entre Helmholtz et moi sur quelques passages de cet ouvrage que je n'admets pas complètement ; mais il ne s'agissait que de quelques points qui sont d'une importance secondaire, à côté de la grande richesse de pensées de ce beau travail, dont certainement personne ne reconnaît plus que moi la valeur. 1866.]

2) Helmholtz, dans un cas qu'il choisit comme exemple (p. 40 de

\* Sur la conservation de la force.

vons pas à nous occuper de la question si l'électricité en mouvement a de la force vive <sup>1)</sup>.

De même, il est inutile de décider ici s'il existe une ou deux électricités; car il est suffisamment démontré que les attractions et répulsions ont lieu *comme s'il existait* deux électricités; et ici, où il ne s'agit que de ces forces, nous pouvons toujours parler de deux électricités comme véhicules de ces forces, sans leur attribuer pour cela une existence réelle.

Outre le travail mentionné précédemment, qui est produit par les forces attractives ou répulsives de l'électricité elle-même, et qui se mesure par l'accroissement du potentiel, il se présente encore dans une décharge plusieurs autres effets dans lesquels des forces étrangères entrent en jeu, et dont je rappellerai quelques-uns des plus fréquents.

Il jaillit en un ou plusieurs endroits des étincelles électriques, et dans ce cas, une couche d'air, ou un autre corps non conducteur, est percé par l'électricité. — Si le courant électrique passe par un fil très-mince, celui-ci éprouve

son ouvrage), donne l'expression suivante pour le travail :

$$- \left( V + \frac{W_a + W_b}{2} \right),$$

tandis que, avec la même notation, l'accroissement du potentiel est exprimé par :

$$- (V + W_a + W_b).$$

Cette différence avec le théorème précédent ne provient que de ce qu'il a compté le potentiel d'une masse sur elle-même comme double de ce qu'il est en réalité. Dans la suite, lorsqu'il introduit au lieu de potentiels des quantités qui correspondent aux fonctions potentielles, ses formules sont d'accord avec les miennes.

1) [Nous pouvons également laisser ici de côté la question de savoir si la décharge électrique consiste en un courant unique se mouvant dans un sens déterminé, ou dans une succession de courants alternatifs; puisque nous n'avons pas à nous préoccuper de la manière dont se fait la décharge, mais seulement de l'état initial et de l'état final. 1866.]

des modifications mécaniques qui peuvent varier depuis de petites flexions à peine visibles, jusqu'à une pulvérisation complète. — Si le courant traverse des corps électrolytiques, il survient des décompositions chimiques. — Dans des corps qui se trouvent dans le voisinage du système, il peut surgir des courants d'induction ou des effets magnétiques, etc.

Relativement aux forces qui entrent en jeu dans tous ces effets, ceux-ci doivent être comptés comme un travail négatif, puisque leur essence consiste précisément en ce que les forces correspondantes doivent être vaincues, comme dans le premier cas la résistance de la couche d'air ou du corps percé, dans le second la ténacité du fil, etc.; d'où il résulte qu'il se produit des mouvements qui sont dirigés *en sens contraire* des forces. En ajoutant algébriquement toutes ces quantités de travail à l'accroissement du potentiel, on formera le second membre de l'équation (2) qui est :

$$\frac{1}{2} \Sigma mv^2 - \frac{1}{2} \Sigma mv_0^2 = \int_{t_0}^t (\Sigma Xdx + \Sigma Ydy + \Sigma Zdz),$$

tandis que le premier membre représente l'accroissement de force vive produit par la décharge dans tout le système. Cet accroissement peut être de deux espèces. En premier lieu, les attractions et les répulsions électriques peuvent dans certaines circonstances produire du mouvement perceptible dans les masses matérielles du système; en second lieu, et surtout, le courant engendre de la chaleur dans les conducteurs.

En faisant passer dans le premier membre, comme positives, toutes les quantités de travail négatives que nous venons de mentionner, de sorte que le second ne renfermera plus que l'accroissement du potentiel, nous pourrions exprimer le théorème renfermé dans cette équation sous cette forme très-concise :

*La somme de tous les effets produits par une décharge électrique est égale à l'accroissement qui est survenu dans le potentiel de la quantité totale d'électricité sur elle-même.*

Nous entendons dans cet énoncé, par décharge électrique,

toute modification qui se produit dans la distribution de l'électricité, et au moyen de laquelle l'équilibre s'établit totalement ou partiellement dans l'état électrique des différentes parties d'un système de corps conducteurs, parmi lesquels peut figurer la terre.

Appliquons ce théorème général, que nous désignerons simplement par la suite sous le nom de théorème fondamental, au cas particulier d'une bouteille de Leyde ou d'une batterie de ces bouteilles; ce cas a une importance spéciale à cause de ses fréquentes applications, et c'est celui qui offre le plus d'occasions de comparer la théorie avec l'expérience. Sous ce dernier point de vue, la série de recherches entreprises par Riess avec beaucoup de soin, de circonspection et de suite, fournit des matériaux aussi riches que sûrs; et leur comparaison avec le théorème fondamental se trouve fort simplifiée parce que Riess a lui-même déduit des faits qu'il a observés, des lois formulées d'une manière très-précise.

Commençons par déterminer d'une manière plus détaillée la valeur du potentiel dans une bouteille de Leyde ou dans une batterie.

Pour simplifier les idées, partons de la considération de quelques cas particuliers faciles, relativement à la forme de la bouteille, et faisons servir les formules que nous trouverons à la déduction de l'expression générale. Nous choisirons en premier lieu une forme qui ne peut pas se présenter dans la pratique, mais qui doit être assujettie au fond aux mêmes lois que les bouteilles de Leyde ordinaires, et qui conduira à des résultats extrêmement simples. Prenons pour vase de verre, une *sphère creuse entière*, et d'une épaisseur uniforme, et supposons toute sa surface intérieure et extérieure recouverte de tain. Soit communiquée d'une manière quelconque la quantité d'électricité  $Q$  à la surface intérieure; et soit prise pour unité la quantité d'électricité positive qui exerce, à l'unité de distance, l'unité de force répulsive sur une quantité égale d'électricité positive. Supposons l'armature extérieure en communication avec la terre, et soit  $Q'$  la quantité d'électricité qu'elle reçoit de celle-ci.

Dans ce cas, il est évident que  $Q$  ainsi que  $Q'$  doivent se répandre uniformément sur les deux surfaces, ce qui facilite beaucoup la détermination de la fonction potentielle et du potentiel.

La fonction potentielle  $V$  d'une quantité d'électricité  $Q$  relativement à un point  $O$  est en général déterminée par l'équation

$$V = - \int \frac{dq}{r},$$

dans laquelle  $dq$  est un élément d'électricité,  $r$  sa distance au point  $O$ , et où l'intégrale s'étend à toute la quantité  $Q$ . Mais dans le cas particulier où  $Q$  est uniformément répandu sur une sphère, nous n'avons pas besoin de cette équation générale, et il suffit que nous appliquions ces deux théorèmes connus.

1) À l'intérieur de la sphère la fonction potentielle est partout égale à

$$V = - \frac{Q}{r}$$

$r$  désignant le rayon de la sphère. 2) En dehors de la sphère à une distance  $R$  du centre, la fonction potentielle est

$$V = - \frac{Q}{R}.$$

À la surface, ces deux expressions donnent la même valeur, et par suite les deux théorèmes sont simultanément applicables. Dans le cas dont nous nous occupons, les armatures forment deux surfaces sphériques concentriques dont nous nommerons les rayons  $a$  et  $a + c$ ,  $c$  étant l'épaisseur du verre. Si nous considérons un point de l'armature intérieure, nous pourrions appliquer le premier théorème relativement aux deux surfaces sphériques, et nous obtiendrions en réunissant les fonctions potentielles des deux quantités d'électricité  $Q$  et  $Q'$ :

$$(5) \quad V = - \frac{Q}{a} - \frac{Q'}{a + c}.$$

En un point de l'armature extérieure, au contraire, c'est le

second théorème qui est applicable aux deux surfaces sphériques; et en désignant ici par  $V'$  la fonction potentielle, nous aurons :

$$(6) \quad V' = -\frac{Q}{a+c} - \frac{Q'}{a+c}.$$

La condition que l'armature extérieure est en communication avec la terre, nous fournit un moyen de déterminer la quantité d'électricité  $Q'$ . En effet, en vertu d'un théorème connu, lorsque plusieurs corps conducteurs sont en communication entre eux, l'équilibre électrique s'établit de telle sorte que la fonction potentielle a la même valeur à l'intérieur de tout le système. Or, comme dans la terre où il se trouve en général autant de quantités positives que de négatives, la fonction potentielle est nulle, il en doit être de même sur l'armature extérieure. On a donc

$$V' = 0,$$

et par suite, en vertu de (6) :

$$Q' = -Q;$$

d'où résulte que (5) devient

$$(7) \quad V = -Q \frac{c}{a(a+c)},$$

ou bien, en développant la fraction suivant les puissances de  $c$  et représentant par  $S$  la surface  $4a^2\pi$  de l'armature intérieure :

$$(7_a) \quad V = -\frac{Q}{S} 4\pi c \left(1 - \frac{c}{a} + \frac{c^2}{a^2} - \text{etc.}\right).$$

Par là, nous pouvons aisément déterminer le potentiel de toute l'électricité sur elle-même. On sait en effet que le potentiel  $W$  d'une quantité donnée d'électricité sur elle-même est en général :

$$W = -\frac{1}{2} \iint \frac{dqdq'}{r},$$

où  $dq$  et  $dq'$  représentent deux éléments quelconques d'électricité,  $r$  leur distance mutuelle, et où les deux intégrales s'étendent à toute la quantité d'électricité donnée. Le facteur  $\frac{1}{2}$  provient de ce que, dans l'intégrale double, chaque combinaison de deux éléments quelconques  $dq$  et  $dq'$  se présente deux fois. Or, comme

$$-\int \frac{dq}{r} = V,$$

on peut écrire au lieu de l'expression précédente :

$$(8) \quad W = \frac{1}{2} \int V dq.$$

Mais, comme nous l'avons vu, la fonction potentielle est constante dans tout corps conducteur continu, et peut sortir du signe d'intégration; et l'intégrale restante représente simplement la quantité d'électricité répandue sur le corps. En appliquant ce résultat aux deux armatures d'une bouteille de Leyde dont les fonctions potentielles sont  $V$  et  $V'$ , nous obtiendrons pour le potentiel total des deux quantités  $Q$  et  $Q'$  sur elles-mêmes :

$$(9) \quad W = \frac{1}{2} (Q \cdot V + Q' \cdot V'),$$

et si nous y faisons pour notre cas particulier  $V' = 0$ , et que nous substituons à  $V$  sa valeur (7) ou (7<sub>a</sub>), nous obtiendrons le potentiel cherché pour une bouteille sphérique chargée :

$$(10) \quad W = -Q^2 \frac{c}{2a(a+c)},$$

ou :

$$(10_a) \quad W = -\frac{Q^2}{S} 2\pi c \left(1 - \frac{c}{a} + \frac{c^2}{a^2} - \text{etc.}\right).$$

Nous considérerons comme la seconde forme la plus simple de la bouteille de Leyde le *carreau de Franklin à armatures cir-*



culaires. J'ai déjà étudié particulièrement cette forme dans le Mémoire mentionné plus haut; je n'en rappellerai qu'un résultat, celui qui correspond à l'exemple précédent, et qui se rapporte au cas où l'une des armatures est en communication avec la terre, tandis que l'autre reçoit une quantité d'électricité  $Q$ . Alors la valeur de la fonction potentielle est naturellement nulle sur la première, tandis que sur la seconde elle est, d'après l'équation (68) [de ce Mémoire] où  $c$  représente l'épaisseur du verre et  $a$  le rayon du cercle :

$$V = -Q \frac{4c}{a^2} \left[ 1 - \frac{c}{a\pi} \left( \log \frac{17,68a}{c} + 2 \right) \right],$$

ou bien, en représentant par  $S$  la surface  $\pi a^2$  d'une armature :

$$(11) \quad V = -\frac{Q}{S} 4\pi c \left[ 1 - \frac{c}{a\pi} \left( \log \frac{17,68a}{c} + 2 \right) \right].$$

Pour déduire de là le potentiel de la quantité totale d'électricité sur elle-même, nous aurons de nouveau à multiplier par  $\frac{1}{2} Q$ ; donc :

$$(12) \quad W = -\frac{Q^2}{S} 2\pi c \left[ 1 - \frac{c}{a\pi} \left( \log \frac{17,68a}{c} + 2 \right) \right].$$

Si l'on compare les expressions (11) et (12) à (7<sub>a</sub>) et (10<sub>a</sub>), on voit que les termes principaux  $-\frac{Q}{S} 4\pi c$  et  $-\frac{Q^2}{S} 2\pi c$  sont les mêmes dans les deux cas, et que l'écart ne se manifeste que dans les termes qui sont d'un ordre supérieur au premier par rapport à  $c$ , et qui par suite peuvent être négligés si  $c$  est très-petit relativement aux dimensions des armatures. La même chose aura lieu, en général, comme on peut le démontrer aisément, pour toute autre bouteille de Leyde dans laquelle l'épaisseur du verre est partout égale, et par suite  $c$  constant. Si nous négligeons donc les termes d'ordre supérieur, nous obtiendrons les équations :

$$(13) \quad V = -\frac{Q}{S} 4\pi c$$

$$(14) \quad W = -\frac{Q^2}{S} 2\pi c,$$

au moyen desquelles on peut comparer entre elles des bouteilles de différentes formes, grandeurs et épaisseurs de verre, pourvu qu'elles satisfassent à la condition que l'épaisseur du verre  $c$  soit constante dans chacune d'elles, condition qui n'est qu'imparfaitement remplie dans les bouteilles ordinairement employées.

Si l'on n'emploie pas différentes bouteilles, mais une batterie composée de bouteilles *égales* entre elles, comme on le fait souvent, et si l'on ne fait varier la surface des armatures qu'en augmentant ou diminuant le nombre des bouteilles, on pourra comparer entre eux les différents cas, sans négliger les termes d'ordre supérieur, et sans faire d'hypothèse restrictive relativement à l'épaisseur du verre.

Quelle que soit, en effet, la forme de la bouteille, on peut poser, en représentant par  $s$  la surface de son armature intérieure, et par  $q$  la quantité d'électricité répartie sur cette armature :

$$(15) \quad V = -\frac{q}{s} k^1$$

$$(16) \quad W = -\frac{q^2}{s} \frac{k}{2},$$

où  $k$  est une constante qui dépend de la nature de la bouteille; cette constante n'est pas immédiatement connue; mais en tous cas, elle est la même pour toutes les bouteilles égales entre elles, et, en outre, elle est du premier ordre relativement à l'épaisseur moyenne du verre.

1) [Cette équation est la même que la première des équations (50) de l'Introduction précédente, p. 37, si l'on y remplace  $M$  et  $F$  par  $q$  et  $V$ . La signification de la quantité  $k$  est développée dans l'équation (48) de l'Introduction, p. 37. 1866.]

Soient prises  $n$  de ces bouteilles également chargées, dont toutes les armatures intérieures, ainsi que les extérieures, sont réunies entre elles. Si nous faisons abstraction de l'influence que les différentes bouteilles peuvent exercer les unes sur les autres si elles sont trop rapprochées, ainsi que de celle de l'électricité qui est répandue sur les pièces formant liaison, il ne se présentera dans la *fonction potentielle* aucune modification, due à la liaison, tandis que le potentiel aura dans toute la batterie une valeur  $n$  fois plus grande, que dans chaque bouteille isolée. En représentant par  $S$  la surface de l'armature intérieure commune, et par  $Q$  toute la quantité d'électricité qui y est répandue, il n'y aura, pour obtenir les quantités  $V$  et  $W$  pour toute la batterie, qu'à remplacer dans les équations précédentes  $q$  par sa valeur  $\frac{Q}{n}$  et  $s$  par  $\frac{S}{n}$ , et à multiplier la seconde équation par  $n$ . Cette quantité disparaîtra dans les deux équations comme facteur commun, et il viendra de nouveau :

$$(17) \quad V = - \frac{Q}{S} k$$

$$(18) \quad W = - \frac{Q^2}{S} \cdot \frac{k}{2}$$

Si nous regardons d'après cela comme connu le potentiel d'une bouteille de Leyde ou d'une batterie chargée, nous pourrions déterminer l'accroissement du potentiel qui a lieu par la décharge, et par suite le travail produit par l'électricité. Si, en effet, la décharge n'est que *partielle*, et si on représente par  $W_1$  le potentiel du résidu, le travail produit sera égal à

$$(19) \quad W_1 - W,$$

lequel est une quantité positive, puisque  $W$  et  $W_1$  sont toujours négatifs, et que  $W_1$  est plus petit que  $W$  en grandeur absolue. Si, au contraire, la décharge est *complète*, on doit poser  $W_1 = 0$ , et par suite le travail produit sera égal à

$$(20) \quad - W.$$

Examinons maintenant quels sont les effets produits par la décharge.

Imaginons que celle-ci soit due à ce que l'on rapproche l'une de l'autre, jusqu'à ce que l'étincelle jaillisse ou jusqu'au contact, les deux extrémités d'un circuit, formé de corps conducteurs allant d'une armature à l'autre, et qui était jusqu'alors interrompu. A la rigueur, pendant le rapprochement, l'électricité agit déjà accessoirement, puisque les extrémités du circuit s'attirent à cause de l'électricité qu'elles renferment, et facilitent ainsi le rapprochement. Mais cet effet est tellement faible dans ce cas-ci, où la plus grande partie de l'électricité est fixée sur les armatures et ne peut contribuer à cette attraction, que nous pouvons le négliger sans scrupule.

En outre, nous excluons, pour le moment, de notre recherche, pour plus de simplicité, la production de courants d'induction ou de magnétisme en dehors du système de corps considéré, ainsi que toutes les modifications persistantes de nature mécanique, chimique ou magnétique à l'intérieur de ce système; et nous admettrons que le *travail qui est dépensé aux lieux où le circuit est interrompu et où doit jaillir une étincelle, ainsi que la chaleur engendrée dans tout le système* soient les seuls effets qui se présentent. Alors, en vertu du théorème fondamental, la somme de ces deux effets doit être égale à l'accroissement du potentiel.

Supposons d'abord; que dans une série d'expériences, la grandeur de la décharge, c'est-à-dire l'accroissement du potentiel, reste la même, mais que l'on change le circuit, alors la somme des deux effets devra rester constante.

Pour ce qui concerne la production de chaleur, Riess a donné sur sa dépendance vis-à-vis du circuit ces deux théorèmes très-importants <sup>1)</sup> :

1) Les quantités de chaleur produites par une même décharge dans deux fils continus différents, faisant partie du circuit, sont entre elles

1) Ann. de Pogg., t. XLIII et XLV.

comme les longueurs réduites de ces fils; en entendant par longueur réduite la quantité  $\frac{\lambda}{\epsilon^2} x$ , où  $\lambda$  est la longueur réelle,  $\epsilon$  le rayon, et  $x$  une quantité dépendant de la nature du fil, à laquelle Riess a donné le nom de force retardatrice, et qui répond à la valeur inverse de la conductibilité.

2) Si, les autres circonstances restant les mêmes, on allonge le circuit en y intercalant un fil de longueur réduite  $l$ , l'échauffement d'un autre fil faisant partie du circuit est diminué dans le rapport de  $1 + bl : 1$ , où  $b$  est une constante à déterminer par l'expérience.

Ces deux théorèmes peuvent se renfermer dans l'équation suivante<sup>1)</sup>:

$$(21) \quad C = \frac{l}{1 + bl} A,$$

où  $l$  est la longueur réduite du fil considéré,  $C$  la chaleur qui y est engendrée, tandis que  $b$  et  $l$  conservent leurs significations, et que  $A$  représente une quantité dépendant de la grandeur de la décharge; quantité qui est constante pour le cas actuel où nous n'avons affaire qu'à des décharges égales.

Cette équation confirme la conclusion que nous avons tirée précédemment. Le fil  $l$  intercalé est naturellement aussi échauffé par la décharge, et d'après l'équation précédente la quantité de chaleur qu'il reçoit est  $\frac{l}{1 + bl} A$ . Pour que la somme des effets reste constante, il faudra donc que les autres éprouvent une diminution, et celle-ci est en effet démontrée par le second théorème de Riess et par l'équation. Nous devons nous contenter pour le moment de cette concordance générale. Il me paraît impossible, sans nouvelles données expérimentales, de rechercher si le décroissement de tous les autres effets réunis est réellement égal à cette quantité de chaleur exprimée par  $\frac{l}{1 + bl} A$ .

1) *Ann. de Pogg.*, t. XLV, p. 23.

Vorsselman de Heer déduit de cette équation (21) un théorème général qu'on pourrait regarder au premier abord comme une confirmation complète de notre résultat. D'après lui, la chaleur totale qui est produite dans tout le circuit par une décharge électrique, serait indépendante de la nature du circuit<sup>1)</sup>. Helmholtz donne aussi ce théorème comme concordant en effet avec la théorie<sup>2)</sup>; cependant je ne puis admettre cette concordance, parce que le théorème renferme plusieurs inexactitudes.

D'abord, Vorsselman de Heer ne considère expressément que « l'arc qui relie les deux armatures de la batterie »<sup>3)</sup>. Mais la production de chaleur s'étend aussi aux autres corps du système; une partie de celle-ci est engendrée à l'intérieur de la batterie elle-même; une autre partie, pour le cas où la batterie et le circuit ne sont pas isolés, mais mis en communication avec la terre, sera produite dans ce fil conducteur et dans la terre elle-même. Cette dernière partie sera, en général insignifiante, parce qu'il n'y a que l'excès de l'une ou l'autre électricité qui s'écoule dans la terre, et qu'il est faible, relativement à la quantité totale d'électricité; on pourrait même admettre qu'il en est ainsi de la première partie, à condition que le circuit ait une longueur réduite considérable. Mais il n'en serait plus de même pour un circuit très-court, et nous devons jusqu'à présent, en général, considérer cette partie comme inconnue.

Ensuite l'auteur regarde le circuit comme composé d'un fil continu. A ce sujet Riess déjà fait remarquer<sup>4)</sup> que son circuit était composé de plusieurs parties, et comme ses expériences se rapportaient à la chaleur produite dans des fragments de fils continus, et non à la chaleur engendrée dans les joints, il a rejeté le théorème, pour autant qu'il doive résulter immédiatement de ses expériences. Au point de vue

1) *Ann. de Pogg.*, t. XLVIII, p. 298.

2) *V.* son travail, p. 44.

3) *Ann. de Pogg.*, t. XLVIII, p. 297.

4) *Ibid.*, p. 320.

théorique, on pourrait comprendre dans le théorème général des joints où il y a en réalité contact métallique, et où l'électricité ne produit par son passage aucune modification mécanique, sans avoir besoin de connaître pour cela en particulier, les quantités de chaleur qui y sont développées. Mais, il en est autrement des interruptions du circuit, où jaillit une étincelle. Dans ce cas, il se produit un effet mécanique extérieur que l'on doit commencer par retrancher de l'effet total, comme travail consommé, pour obtenir la partie qui est réellement transformée en chaleur, à l'intérieur du système de corps considéré.

En ce qui regarde la grandeur de cette consommation de travail et son influence sur la production de chaleur, j'indiquerai d'abord une nouvelle confirmation de la théorie par l'expérience. Il est en effet évident que le travail consommé dépend de la résistance qu'oppose la couche non conductrice, qui forme l'interruption, et qu'il sera par conséquent plus considérable, si les extrémités du circuit sont séparées par un corps solide non conducteur, que si de l'air seul est interposé entre elles. De là résulte qu'un thermomètre électrique à air qui se trouve en un autre endroit du circuit doit s'échauffer moins dans le premier cas que dans le dernier, et c'est ce qui résulte en effet de la série d'expériences entreprises par Riess <sup>1)</sup>.

Au point d'interruption, il y avait soit deux petits disques, soit deux sphères, soit deux pointes en face l'une de l'autre, chaque fois à la distance de 0,2 de ligne. On intercalait entre elles successivement les corps énumérés dans la première colonne du tableau suivant; et dans des circonstances identiques, on a observé dans le thermomètre à air les échauffements indiqués dans les colonnes suivantes. Dans les cas où Riess donne plusieurs nombres, j'en ai pris la moyenne.

1) *Ann. de Pogg.*, t. XLIII, p. 82.

CORPS INTERCALÉS.	ÉCHAUFFEMENTS DANS LE THERMOMÈTRE À AIR, suivant que l'étincelle jaillissait entre		
	LES DISQUES.	LES SPHÈRES.	LES POINTES.
	Couche d'air.....	15,9	15,4
Une carte.....	11,7	12,0	11,6
Deux cartes séparées par une couche de tain.	9,7	9,3	
Deux cartes.....	8,0	8,8	10,4
Feuille de mica.....	6,8	4,7	4,8

Dans ce tableau, on voit clairement ressortir l'influence de la solidité du corps intercalé qui doit être traversé par l'étincelle <sup>1)</sup>; et l'on voit en même temps par la grande différence des nombres, combien le travail consommé par l'étincelle peut devenir considérable dans des circonstances défavora-

1) Le cas seul où deux cartes étaient séparées par une couche de tain, forme une exception, puisque ces trois corps ont exercé un effet moindre que les deux cartes seules. D'après cela, on doit admettre que le tain, quoiqu'il ait été percé également, n'a pas augmenté la consommation de travail, mais l'a au contraire diminuée, ce qui paraît impliquer une contradiction. Je crois cependant que, quoiqu'on ne puisse pas expliquer pour le moment ce fait, on ne doit pas précisément le rejeter comme contradictoire; car, relativement à la consommation de travail, il ne s'agit pas seulement de savoir *quels* corps sont traversés, mais aussi *comment* ils le sont, et un corps conducteur intercalé produit en tous cas une modification sous ce rapport.

bles. Mais on ne pourrait pas encore déduire de là une mesure exacte de ce travail, et il me semble que jusqu'à présent nous ne possédons pas encore une telle mesure, même pour le cas le plus simple et le plus important, celui où l'étincelle jaillit à travers l'air seul.

Au premier abord, on pourrait peut-être croire que pour une égale densité de l'air, ce travail devrait être simplement proportionnel à l'épaisseur de la couche d'air traversée. Toutefois, si sans changer la distance des corps entre lesquels jaillit l'étincelle, on modifie la charge de la batterie ou la nature du circuit, il se présente dans les étincelles de si grandes différences déjà reconnaissables à l'intensité de la lumière et de la crépitation, qu'il est impossible de regarder ces étincelles comme égales entre elles, relativement au travail qu'elles consomment.

En outre, on pourrait vouloir tirer de quelques expériences de Riess <sup>1)</sup> la conclusion que le travail consommé par une étincelle qui jaillit à travers l'air est en général si faible, qu'on peut le négliger. Riess a en effet disposé ses expériences sur les petits disques et les sphères, de telle sorte qu'il les mettait d'abord en contact, et ensuite à différentes distances; dans le premier cas, l'électricité passait sans étincelles, dans le second avec étincelles; et il a observé dans les deux cas la chaleur produite dans le circuit, quand les autres circonstances restaient identiques. Cette chaleur s'est, en général, montrée très-peu moindre à distance qu'au contact, et même dans quelques cas un peu plus grande, ce qui était d'autant plus remarquable qu'à distance il restait de l'électricité dans la batterie, tandis qu'au contact la décharge était complète. Je crois cependant que ces observations ne justifient pas encore la conclusion précédente.

Pour ce qui regarde cette circonstance, qu'à distance il restait de l'électricité dans la batterie, on ne doit pas exagérer l'importance. Ce résidu pourrait en effet, dans le cas

1) *Ann. de Pogg.*, t. XLIII, p. 78.

extrême (où la distance était la plus grande possible pour que la décharge ait encore lieu), comporter environ les  $\frac{2}{13}$  de la charge totale <sup>1)</sup>. Mais l'effet total de la décharge en serait diminué non de  $\frac{2}{13}$ , mais seulement de  $\left(\frac{2}{13}\right)^2$  ou environ de  $\frac{1}{42}$ . L'effet total est en effet égal, d'après notre théorème

fondamental, à l'accroissement du potentiel, et le potentiel est pour une batterie déterminée proportionnel au carré de la quantité d'électricité. Soient donc  $Q$  la quantité d'électricité de toute la charge et  $Q_1$  celle du résidu, l'accroissement du potentiel sera :

$$W_1 - W = A(Q^2 - Q_1^2),$$

où  $A$  est un facteur indépendant de la quantité d'électricité; en posant successivement dans cette équation :

$$Q_1 = 0 \text{ ou } = \frac{2}{13} Q,$$

on en déduira

$$W_1 - W = A Q^2 \text{ ou } = A Q^2 \left[ 1 - \left( \frac{2}{13} \right)^2 \right].$$

De plus, il faut remarquer qu'outre l'étincelle que l'on produisait à volonté en éloignant les disques ou les sphères, il y avait encore des étincelles qui tenaient déjà au mode de décharge. Afin de rendre les décharges aussi régulières que possible, Riess les produisait au moyen d'un appareil construit exprès <sup>2)</sup> et disposé de telle sorte qu'il jaillissait chaque fois deux étincelles. Il résulte d'autres expériences de Riess <sup>3)</sup>

1) V. Riess, *Ann. de Pogg.*, t. LIII, p. 11.  
 2) Relativement à l'influence du résidu sur la grandeur de la décharge, voir l'Addition à ce Mémoire. 1866.]  
 3) *Ann. de Pogg.*, t. XL, p. 339.  
 4) *Ibid.*, t. LIII, p. 11.

qu'une interruption apportée dans le circuit amoindrit la distance explosive en un autre endroit : et, par suite, dans le cas actuel, en même temps que la nouvelle étincelle jaillit entre les disques ou les sphères, les deux autres doivent être raccourcies dans l'excitateur, d'où l'on peut conclure à une compensation partielle de la consommation de travail. Dans certains cas même, les deux dernières étincelles disparaissent complètement et « la décharge n'avait lieu qu'au contact des sphères de l'excitateur » <sup>1)</sup>. Il s'était produit une nouvelle étincelle, et deux des précédentes avaient disparu, d'où l'on peut s'attendre à une diminution de travail consommé, et par conséquent à un accroissement de chaleur produite ; et en effet, ce sont précisément ces cas dans lesquels Riess a observé une chaleur plus considérable dans le circuit. On voit donc qu'il n'est pas nécessaire, pour expliquer ces phénomènes, d'admettre que la grandeur du travail consommé par une étincelle est très-faible ; au reste, les expériences ne me semblent pas permettre une conclusion certaine sur cette grandeur.

S'il est impossible, à cause des inconnues qui se présentent dans l'effet total, de prouver la concordance exacte quantitativement de l'équation (21) avec le théorème fondamental, on pourrait essayer, en les admettant et les combinant ensemble, de déterminer ces inconnues ou du moins leur somme, et la forme de l'équation semble y engager. Mais on doit remarquer que, comme elle est empirique, on ne peut pas lui accorder une exactitude absolue, comme le montrent du reste les nombres obtenus par Riess. Dans deux séries d'expériences, il a intercalé dans le circuit des fils de longueur et d'épaisseur différentes, ce qui ne changeait que la quantité  $l$  qui se trouve au dénominateur dans le second membre de l'équation (21) ; et il a chaque fois déterminé la constante  $b$  au moyen de l'échauffement observé. Les valeurs ainsi trouvées varient dans la première série entre 0,01358 et 0,01101

1) *Ann. de Pogg.*, t. XLIII, p. 79.

ÉQUIVALENT MÉCANIQUE D'UNE DÉCHARGE ÉLECTRIQUE. 69

et dans la seconde entre 0,00000926 et 0,00000840 <sup>1)</sup> ; et quoi que ces différences puissent être regardées comme peu importantes à cause de la grande variété des fils intercalés et de la difficulté des expériences, elles méritent cependant qu'on y ait quelque égard, parce qu'elles ont lieu avec une certaine régularité. Dans les deux séries en effet les valeurs de  $b$  diminuent en général lorsque la longueur réduite  $l$  du fil augmente.

C'est pourquoi nous ne nous étendrons pas davantage sur ce sujet, et nous passerons au second point de comparaison entre la théorie et l'expérience, c'est-à-dire au cas où le circuit reste le même, mais où la grandeur de la batterie et de la quantité d'électricité qui y est accumulée varie.

Ici encore se reproduit l'inconvénient dont nous venons de parler. Comme il y a une partie des effets de la décharge que nous ne connaissons pas, nous ne pouvons pas déterminer de quelle manière cette partie varie avec la grandeur de la batterie, et par suite nous ne pouvons pas encore conclure avec assurance de l'effet observé à un endroit du circuit à l'effet total. Seulement, relativement à la chaleur engendrée dans les parties continues du circuit, nous pouvons admettre comme certain que toute modification observée dans une partie aura lieu proportionnellement dans les autres.

Mais si le circuit a une grande longueur réduite, on pourra admettre que la plus grande partie de l'effet total est employée à l'échauffer, et dans ce cas, si même les autres effets s'écartent de cette proportionnalité, les différences qui en résulteront seront relativement faibles, de sorte que l'on pourra regarder avec assez d'exactitude les échauffements observés à un certain endroit comme proportionnels à l'effet total correspondant.

Or, d'après les équations (18) et (19), l'effet total pour une décharge incomplète est exprimé par

1) *Ann. de Pogg.*, t. XLIII, p. 68 et 73. La grande différence entre les nombres de la première et de la seconde série provient d'un choix différent des unités.

$$\frac{Q^2 - Q_1^2}{S} \cdot \text{const.}$$

et pour une décharge complète telle qu'elle avait lieu dans les expériences de Riess, cet effet, d'après les équations (18) et (20), s'exprimait par

$$\frac{Q^2}{S} \cdot \text{const.}$$

Or c'est là précisément l'expression que Riess a trouvée expérimentalement pour l'échauffement dans le circuit, puisque l'équation (21) est sous sa forme complète <sup>1)</sup>.

$$(21a) \quad C = \frac{al'}{1 + bl} \cdot \frac{Q^2}{S},$$

où  $a$  désigne une constante <sup>2)</sup>.

Les cas considérés jusqu'à présent se rapportaient à la décharge complète d'une batterie ordinaire. Nous examinerons encore deux autres cas, savoir la *décharge incomplète d'une batterie ordinaire* et la *décharge complète d'une batterie à cascade (ou pile de bouteilles) de Franklin*.

Pour le premier cas nous possédons des expériences de mesure de Riess <sup>3)</sup>, qui déchargeait partiellement une batterie chargée, en reliant par deux circuits ses deux armatures aux armatures correspondantes d'une autre batterie non chargée, de sorte que les quantités d'électricité qui étaient d'abord accumulées sur la première batterie se répandaient sur toutes les deux. Il variait les expériences en composant les batteries de

1) *Ann. de Pogg.*, t. XLV, p. 23.

2) Helmholtz cite également cette confirmation de la théorie par l'expérience (v. p. 43 de son ouvrage), mais je ne comprends pas bien le développement de sa formule parce qu'il y introduit une grandeur qu'il appelle *Ableitungsgrosse* (valeur de déduction) et dont il dit qu'elle est proportionnelle à la surface de l'armature de la batterie, mais sans s'expliquer davantage sur sa signification et sur la raison de cette proportionnalité.

3) *Ann. de Pogg.*, t. LXXX, p. 214.

différents nombres de bouteilles, et observait chaque fois l'échauffement soit dans l'un, soit dans les deux circuits. Les bouteilles de chaque batterie étaient naturellement égales entre elles, mais malheureusement les bouteilles de l'une n'étaient pas égales à celles de l'autre. Il trouve comme résultat de ses expériences que « la formule suivante représente parfaitement les échauffements observés à un endroit constant du circuit tant intérieur qu'extérieur » <sup>1)</sup>.

$$(22) \quad C = \frac{aQ^2}{\left(\frac{n}{n'} + \frac{s}{s'}\right) ns}$$

J'ai seulement un peu changé les lettres de cette formule pour pouvoir la comparer plus aisément avec les miennes.  $C$  y représente la chaleur observée;  $Q$  la quantité d'électricité employée;  $s$  la superficie de l'armature intérieure d'une bouteille de la première batterie, et  $n$  le nombre de ses bouteilles;  $s'$  et  $n'$  les quantités analogues pour la seconde batterie, et enfin  $a$  une constante qui devait être prise un peu plus grande pour le circuit intérieur que pour l'extérieur, ce qui s'explique par ce fait qu'il se trouvait un peu plus d'électricité sur l'armature intérieure que sur l'extérieure.

Comparons maintenant cet échauffement à l'accroissement du potentiel.

L'équation (18) donne l'expression suivante pour le potentiel de la première batterie avant la décharge, en désignant par  $Q$  la quantité d'électricité, et remplaçant la superficie totale  $S$  par sa valeur  $ns$ :

$$(23) \quad W = - \frac{Q^2}{ns}, \frac{k}{2}.$$

Pour déterminer maintenant de quelle manière la quantité totale d'électricité  $Q$  se répand sur les deux batteries par la décharge, on sait que sur les armatures reliées entre elles, la

1) *Ann. de Pogg.*, p. 213.

fonction potentielle doit avoir des valeurs égales. Soient après la décharge  $V_1$  et  $V_1'$  les valeurs de la fonction potentielle sur les armatures intérieures;  $Q_1$  et  $Q_1'$  les quantités d'électricité cherchées qui sont répandues sur elles; on aura d'après (17) :

$$V_1 = -\frac{Q_1}{ns} k$$

$$V_1' = -\frac{Q_1'}{n's'} k',$$

où  $k'$  représente pour les bouteilles de la seconde batterie la même quantité que  $k$  pour celles de la première. En égalant entre elles ces deux expressions, et observant que :

$$Q_1 + Q_1' = Q$$

on aura :

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} Q_1 = \frac{\frac{ns}{k}}{\frac{ns}{k} + \frac{n's'}{k'}} Q. \\ Q_1' = \frac{\frac{n's'}{k'}}{\frac{ns}{k} + \frac{n's'}{k'}} Q. \end{array} \right.$$

On déduira de là en représentant par  $W_1$  le potentiel total des deux batteries après la décharge :

$$(25) \quad W_1 = \frac{1}{2} (Q_1 V_1 + Q_1' V_1') = -\frac{\frac{1}{2} Q^2}{\frac{ns}{k} + \frac{n's'}{k'}}$$

et l'on obtiendra ainsi pour l'accroissement du potentiel :

$$(26) \quad W_1 - W = \frac{\frac{1}{2} k^2 s' Q^2}{\left(\frac{n}{n'} + \frac{k s'}{k' s}\right) ns}$$

La quantité  $\frac{1}{2} \frac{k^2 s'}{k' s}$  est constante pour toute la série des expériences et l'on peut donc écrire :

$$(27) \quad W_1 - W = \frac{AQ^2}{\left(\frac{n}{n'} + \frac{k s'}{k' s}\right) ns}$$

Si l'on compare cette expression avec celle (22) que Riess a donnée pour l'échauffement, on voit que, pour les rendre proportionnelles entre elles, il suffit d'admettre que pour les bouteilles des deux batteries, quoiqu'elles ne fussent pas égales, les quantités  $k$  et  $k'$  aient à peu près les mêmes valeurs; on est d'autant plus fondé à l'admettre que Riess déclare plus bas<sup>1)</sup> avoir trouvé par des mesures directes qu'en faisant communiquer les deux batteries, l'électricité se répandait dans le rapport de leurs surfaces, ce qui ne pouvait avoir lieu d'après les équations (24) que si  $k$  était égal à  $k'$ <sup>2)</sup>.

1) *Loc. cit.*, p. 220.

2) Comme les quantités  $k$  et  $k'$  dépendent surtout, d'après ce qui précède, des épaisseurs de verre des deux batteries, il m'a paru intéressant de connaître ces épaisseurs, et pendant l'impression de ce travail j'ai prié M. Riess de vouloir bien les mesurer; il a eu la bonté de me faire la communication suivante. Dans les petites bouteilles (celles de la seconde batterie) l'épaisseur varie considérablement, et est en moyenne de  $1 \frac{1}{2}$  ligne de Paris. Les grandes bouteilles (celles de la première batterie) n'ont pu être mesurées parce qu'elles sont fermées par le haut; mais il en a mesuré deux de la même espèce qu'on avait fabriquées en surcroît en même temps que celles qui étaient en usage; l'épaisseur du verre y est à peu près uniforme et égale à  $1 \frac{1}{3}$  ligne.

Comme on ne peut pas attendre une égalité absolue des épaisseurs de verre dans les circonstances que mentionne M. Riess, et qu'elle n'est du reste pas nécessairement exigée pour l'égalité supposée de  $k$  et de  $k'$ , qui dépendent en outre, quoiqu'à un degré moindre, de la forme et de la grandeur des bouteilles qui sont différentes dans les deux batteries, je crois qu'on peut regarder comme satisfaisante la concordance des nombres  $1 \frac{1}{2}$  et  $1 \frac{1}{3}$ .



Riess a varié également ses expériences en allongeant le circuit, et il a observé le décroissement de chaleur qui se produisait à un endroit déterminé. Les résultats de ces expériences concordent en général avec ceux que nous avons donnés plus haut, et nous ne nous y arrêterons pas, non plus qu'à quelques autres expériences mentionnées dans le même travail.

Relativement à la batterie à cascade, nous possédons des expériences de mesure de Dove <sup>1)</sup> et de Riess <sup>2)</sup>. On sait qu'elle consiste en un certain nombre de bouteilles ou de batteries, qui sont isolées et ensuite réunies entre elles de telle sorte que l'armature extérieure de la première est en communication conductrice avec l'intérieure de la seconde, l'extérieur de celle-ci avec l'intérieur de la troisième, et ainsi de suite. L'armature intérieure de la première batterie et l'armature extérieure de la dernière sont libres, et sont traitées pendant la charge comme celles d'une batterie unique.

Les principes d'après lesquels on doit déterminer la charge d'une batterie ainsi composée ont déjà été donnés quant au fond par Green <sup>3)</sup>. Désignons les quantités d'électricité qui se trouvent sur les deux armatures des différentes batteries, ainsi que les valeurs correspondantes de la fonction potentielle, suivant leur ordre respectif, par :

$$(28) \quad \begin{cases} Q_1, Q_1'; Q_2, Q_2'; Q_3, Q_3'; \text{ etc.} \\ V_1, V_1'; V_2, V_2'; V_3, V_3'; \text{ etc.} \end{cases}$$

Puisque, quand de l'électricité positive est transmise par un conducteur à l'armature intérieure de la première batterie, l'armature extérieure de celle-ci ne peut recevoir d'électricité négative que de l'armature intérieure de la seconde qui se trouve ainsi chargée positivement, on aura :

$$Q_1' = -Q_2;$$

1) *Ann. de Pogg.*, t. LXXII, p. 406.

2) *Ibid.*, t. LXXX, p. 349.

3) *An Essay on the Application of math. Analysis to the theories of Electr. and Magn.*, art. 8.

comme en outre, dans deux corps reliés par un conducteur la fonction potentielle doit avoir des valeurs égales, on a pour ces mêmes armatures :

$$V_1' = V_2;$$

pour tout autre couple de deux armatures reliées, on aura deux équations analogues, ce qui donnera la série d'équations suivantes :

$$(29) \quad \begin{cases} Q_1' = -Q_2; Q_2' = -Q_3; Q_3' = -Q_4; \text{ etc.} \\ V_1' = V_2; V_2' = V_3; V_3' = V_4; \text{ etc.} \end{cases}$$

En outre, pour chacune des batteries les quatre quantités  $Q, Q', V$  et  $V'$  sont telles que deux d'entre elles sont déterminées en fonction des deux autres. En effet, d'après les remarques qui se trouvent à la fin de mon précédent Mémoire <sup>1)</sup>, si l'on représente ces quatre quantités pour une seule bouteille par  $q, q', V$  et  $V'$ , l'équation (15) que nous avons posée pour le cas particulier où  $V' = 0$ , peut se transformer en l'équation plus générale qui suit, en y négligeant les termes d'ordre supérieur par rapport à  $k$  :

$$(30) \quad V - V' = -\frac{k}{s} \cdot \frac{q - q'}{2},$$

où l'on peut aussi écrire  $q$  ou  $-q'$  au lieu de  $\frac{q - q'}{2}$ .

En outre on a en général l'équation :

$$(31) \quad q + q' = -(\alpha V + \beta V'),$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  désignent deux constantes positives qui dépendent comme  $k$  de la nature de la bouteille, et qui ont par conséquent partout la même valeur dans le cas actuel, puisque nous n'avons affaire qu'à des bouteilles égales. Pour une batterie de  $n$  bouteilles et de quantités d'électricité  $Q$  et  $Q'$ , ces deux équations deviennent :

1) [*Ann. de Pogg.*, t. LXXXVI, p. 204.]

$$(32) \quad V - V' = -\frac{k}{ns} \frac{Q - Q'}{2};$$

$$(33) \quad Q + Q' = -n(\alpha V + \beta V')^1.$$

En combinant ces équations avec les équations (29), on pourra, connaissant deux des quantités (28), déterminer toutes les autres.

Les expériences de Dove, de même que celles de Riess, se composent de deux séries différentes. Dans la première le nombre des bouteilles était le même dans toutes les batteries reliées entre elles, mais le nombre de ces dernières variait; dans la seconde série le nombre des batteries employées était toujours de deux, mais le nombre des bouteilles variait dans chacune

1) [Si l'on remplace dans les équations (49) de l'Introduction (p. 37) M et N par  $q$  et  $q'$  et F et G par  $V$  et  $V'$ , elles s'écrivent :

$$(a) \quad \begin{cases} q = \frac{s}{k} (V' - V) - \alpha V', \\ q' = \left(\frac{s}{k} - \alpha\right) (V - V') - \beta V'. \end{cases}$$

De là résulte :

$$(b) \quad \begin{cases} q - q' = -\frac{2s}{k} (V - V') + \alpha V - (2\alpha - \beta) V', \\ q + q' = -(\alpha V + \beta V'). \end{cases}$$

La seconde de ces équations est l'équation (31) du texte. La première ne se distingue de l'équation (30) que par les termes  $\alpha V$  et  $(2\alpha - \beta)V'$ , qui sont par rapport à  $k$  d'un ordre supérieur à celui du terme  $\frac{2s}{k}(V - V')$ .

Pour une batterie de  $n$  bouteilles, on a les équations suivantes, analogues aux équations (a) :

$$(c) \quad \begin{cases} Q = n \frac{s}{k} (V' - V) - n\alpha V', \\ Q' = n \left(\frac{s}{k} - \alpha\right) (V - V') - n\beta V'; \end{cases}$$

on peut les employer au lieu des équations (32) et (33) du texte, si l'on ne veut point négliger les termes d'ordre supérieur relativement à  $k$ , 1866.]

de ces batteries; les deux séries offrent quelques difficultés dans leur comparaison avec la théorie, mais ces difficultés sont moindres dans la seconde que dans la première: c'est donc par celle-là que nous commencerons.

Les expériences ont été disposées de telle sorte que les deux batteries étaient isolées, et que l'armature intérieure de la première communiquait avec la machine électrique, l'armature extérieure de la seconde avec une bouteille de mesure de Lane \*. De cette manière, la quantité d'électricité de la seconde armature extérieure était donnée par le nombre des étincelles de la bouteille de mesure; et en même temps on peut faire nulle la fonction potentielle sur cette armature, après que la dernière étincelle a jailli, puisqu'on ne néglige ainsi que la fonction potentielle de la quantité d'électricité qui reste dans la bouteille de mesure après chaque décharge.

Nous connaissons donc, comme nous l'avons dit plus haut, deux des quantités (28); et, pour en déduire les autres, nous pouvons successivement passer de la seconde armature extérieure à la seconde intérieure, puis à la première extérieure, et enfin à la première intérieure. Si l'on désigne par  $-Q$  la quantité d'électricité déterminée au moyen de la bouteille de mesure; par  $n_1$  et  $n_2$  les nombres des bouteilles des deux batteries; et si l'on néglige tous les termes d'ordre supérieur au premier par rapport à  $k$ , on obtiendra de cette manière la série d'expressions suivantes :

$$(34) \quad \begin{cases} Q_2' = -Q & V_2' = 0; \\ Q_2 = \left(1 + \alpha \frac{k}{s}\right) Q & V_2 = -\frac{k}{n_2 s} Q; \\ Q_1' = -\left(1 + \alpha \frac{k}{s}\right) Q & V_1' = -\frac{k}{n_2 s} Q; \\ Q_1 = \left\{1 + \left[2\alpha + (\alpha + \beta) \frac{n_1}{n_2} \frac{k}{s}\right]\right\} Q; & V_1 = -\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right) \frac{k}{s} Q^1. \end{cases}$$

\* Nous traduisons littéralement cette expression à défaut d'un terme technique. On sait du reste que c'est la bouteille qui sert à mesurer la distance explosive. (Note du trad.)

1) [Si au lieu de s'arrêter à un terme dans les valeurs de la fonc-

Or, le potentiel de toute la batterie composée est :

$$(35) \quad W = \frac{1}{2} (Q_1 V_1 + Q_1' V_1' + Q_2 V_2 + Q_2' V_2'),$$

ce qui devient :

$$(36) \quad W = - \left\{ 1 + \left[ 2\alpha + (\alpha + \beta) \frac{n_1}{n_2} \right] \frac{k}{s} \right\} \left( \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \frac{k}{2s} Q^2,$$

ou, en négligeant le terme du second ordre relativement à  $k$  :

$$(37) \quad W = - \left( \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \frac{k}{2s} Q^2.$$

Comme le potentiel est nul après la décharge, —  $W$  sera l'accroissement du potentiel qui a lieu par la décharge ; et si nous admettons comme précédemment que dans des circonstances semblables, l'échauffement en un point déterminé du circuit est proportionnel à l'effet total, nous pourrions écrire :

tion potentielle, on en développe les deux premiers, en se servant des équations (c) de la note précédente, on obtiendra les expressions :

$$V_2' = 0;$$

$$V_2 = - \left( 1 + \alpha \frac{k}{s} \right) \frac{k}{n_2 s} Q;$$

$$V_1' = - \left( 1 + \alpha \frac{k}{s} \right) \frac{k}{n_2 s} Q;$$

$$V_1 = - \left\{ 1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \left[ 2\alpha + (\alpha + \beta) \frac{n_1}{n_2} \right] \frac{k}{s} \right\} \left( \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \frac{k}{s} Q.$$

1866.]

1) [On doit remplacer cette équation par celle que l'on obtient en substituant à  $V_1$  au lieu de l'expression (34) donnée dans le texte, l'expression plus complète donnée dans la note précédente. On aura ainsi l'équation plus exacte :

$$W = - \left\{ 1 + \frac{n_1 + 2n_2}{n_1 + n_2} \left[ 2\alpha + (\alpha + \beta) \frac{n_1}{n_2} \right] \frac{k}{s} \right\} \left( \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \frac{k}{2s} Q^2.$$

Ce changement n'a pas d'influence sur les équations suivantes dans lesquelles on ne tient compte que du terme du premier ordre relativement à  $k$ . 1866.]

$$(38) \quad C = A \left( \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \frac{Q^2}{2s},$$

où  $C$  désigne la chaleur produite, et  $A$  une constante.

Si nous comparons cette formule avec les résultats de l'expérience, nous verrons d'abord qu'ici, comme dans tous les autres cas, la proportionnalité de la chaleur produite au carré de la quantité d'électricité employée, se trouve confirmée. Mais quant à la dépendance qui existe entre cette chaleur et les nombres  $n_1$  et  $n_2$  des bouteilles, Dove donne une autre formule. Si nous désignons par  $S_1$  et  $S_2$  les surfaces totales des armatures des deux batteries, à savoir  $n_1 s$  et  $n_2 s$ , l'équation (38) devient :

$$(39) \quad C = A \left( \frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2} \right) \frac{Q^2}{2},$$

au lieu de laquelle Dove donne la formule :

$$(40) \quad C = A \frac{Q^2}{\sqrt{S_1 S_2}}.$$

Les résultats de ses expériences concordent fort bien avec sa formule, tandis que ceux que Riess a établis postérieurement concordent mieux avec la mienne, comme le montrent les tableaux suivants.

Les deux expérimentateurs<sup>2)</sup> ont d'abord laissé  $n_2$  constant, et fait varier  $n_1$  successivement de telle sorte que

$$n_1 = n_2, = 2n_2, = 3n_2 \text{ et } = 4n_2;$$

ensuite ils ont laissé  $n_1$  constant et fait varier successivement  $n_2$  de sorte que

$$n_2 = n_1, = 2n_1, = 3n_1 \text{ et } = 4n_1.$$

Afin de pouvoir mieux comparer les résultats, j'ai pris pour unité dans les deux cas l'échauffement observé dans la première expérience où  $n_1$  était égal à  $n_2$ , et j'y ai réduit les autres échauffements. J'ai pris la moyenne des deux valeurs

1) *Ann. de Pogg.*, t. LXXII, p. 419.

2) *Ibid.*, t. LXXII, p. 417, et t. LXXX, p. 356.

que Riess donne comme résultats de chacune de ses expériences.

(I.)  $n_1$  VARIABLE,  $n_2$  CONSTANT.

$n_1$	ÉCHAUFFEMENTS			
	CALCULÉS D'APRÈS		OBSERVÉS PAR	
	LA FORMULE DE DOVE.	LA FORMULE 39.	DOVE.	RIESS.
$n_2$	1	1	1	1
2 $n_2$	0,71	0,75	0,72	0,76
3 $n_2$	0,58	0,67	0,59	0,69
4 $n_2$	0,50	0,63	0,51	0,66

(II.)  $n_2$  VARIABLE,  $n_1$  CONSTANT.

$n_2$	ÉCHAUFFEMENTS			
	CALCULÉS D'APRÈS		OBSERVÉS PAR	
	LA FORMULE DE DOVE.	LA FORMULE 39.	DOVE.	RIESS.
$n_1$	1	1	1	1
2 $n_1$	0,71	0,75	0,71	0,78
3 $n_1$	0,58	0,67	0,60	0,72
4 $n_1$	0,50	0,63	0,50	0,68

#### ÉQUIVALENT MÉCANIQUE D'UNE DÉCHARGE ÉLECTRIQUE. 81

On voit que, dans le premier tableau, il y a une concordance satisfaisante entre les nombres de la troisième et de la cinquième colonne. Dans le second tableau, les différences sont à la vérité plus considérables; mais si l'on réfléchit combien il serait difficile de réaliser complètement les conditions supposées dans la formule théorique, surtout celle d'une isolation parfaite, et qu'en outre, dans ce cas même, la formule n'est qu'approximativement exacte, on trouvera que ces différences ne sont pas telles qu'elles doivent faire rejeter la théorie; il faut encore remarquer que tous les nombres de la cinquième colonne sont plus grands que les résultats de ma formule, tandis que, pour s'approcher de ceux de la formule de Dove, ils devraient être plus petits.

La première des séries d'expériences mentionnées plus haut se prête moins à une comparaison exacte avec la théorie. Dans cette série on a employé, comme éléments, trois ou quatre batteries ou bouteilles égales qui, dans la charge, étaient toujours réunies en une batterie à cascade. La décharge, au contraire, se faisait soit par la première seule, soit par la première et la seconde, et ainsi de suite, et l'on observait chaque fois l'échauffement dans le circuit.

Ici se présentent quelques inconvénients dont les expériences antérieures n'étaient pas tout à fait dépourvues, mais qui ne pouvaient pas y exercer une influence aussi considérable. L'un de ceux qui méritent une mention plus particulière consiste en ce que chaque batterie nouvelle, ajoutée pour la décharge, allonge aussi le circuit. En effet, dans la première série d'expériences, lorsqu'on augmentait le nombre des bouteilles à côté des autres; et si le système de corps soumis à l'action de l'électricité était augmenté de ces bouteilles et de leurs fils conducteurs, cette augmentation ne devait pas compter toutefois comme un *allongement* du circuit lui-même; c'est pourquoi j'ai négligé plus haut cette circonstance, de même que la circonstance analogue qui s'est présentée antérieurement dans l'accroissement du nombre des bouteilles d'une seule batterie. Dans la série d'expériences actuelle, au con-

traire, chaque batterie ajoutée est placée à la suite des autres, de sorte que son fil conducteur et ses deux armatures font alors partie intégrante du circuit.

De là résulte que l'hypothèse que nous avons faite dans le cas d'un circuit *constant*, à savoir, que la production de chaleur en un lieu déterminé est proportionnel à l'effet total, ne peut plus être admise dans le cas où cet effet est augmenté par l'accroissement des éléments d'une batterie à cascade, mais que, dans ce cas, le rapport des productions de chaleur observées doit être un peu moindre. Or, comme les équations précédentes font voir que l'effet total, ou l'accroissement du potentiel, si l'on y néglige les termes d'ordre supérieur au premier, relativement à  $k$ , est proportionnel au nombre des éléments déchargés simultanément <sup>1)</sup>, on devra s'attendre à

1) (Si, dans la détermination des quantités d'électricité qui se trouvent sur les armatures, on s'arrête au premier terme qui renferme la plus faible puissance de  $k$ , on pourra regarder comme égales et désigner les quantités d'électricité qui se trouvent sur les deux armatures de chacune des batteries qui forment les éléments de la batterie à cascade. Il en résultera en outre, en tenant compte des équations (29), que toutes les quantités d'électricité qui se trouvent sur les armatures de ces batteries doivent être regardées comme égales et alternativement contraires, et pourront par suite se représenter toutes par  $\pm Q$ . Pour ce qui regarde les niveaux potentiels des différentes armatures, on peut, si l'on se borne au premier terme, les exprimer également d'une manière très-simple dans le cas actuel où toutes les batteries sont égales. Si l'on représente par  $S$  la surface totale d'une armature, on obtiendra en commençant par la dernière armature extérieure, la série des valeurs suivantes :

$$0, \quad -\frac{Q}{S}k; \quad -\frac{Q}{S}k, \quad -2\frac{Q}{S}k; \quad -2\frac{Q}{S}k, \quad -3\frac{Q}{S}k; \text{ etc.}$$

Pour former le potentiel de la batterie à cascade chargée, on pourra d'abord former le potentiel séparément pour chacune des batteries réunies; on multipliera à cet effet les quantités d'électricité qui se trouvent sur leurs deux armatures par les niveaux potentiels correspondants, on ajoutera les deux produits et on divisera la somme par 2. On obtiendra ainsi pour toutes les batteries la valeur commune  $-\frac{Q^2 k}{S^2}$ .

Or, comme le potentiel total de plusieurs batteries réunies en cascade

ce que, quand le nombre des éléments augmentera progressivement, les indications d'un thermomètre électrique qui se trouve dans le circuit restent un peu en dessous des nombres entiers consécutifs.

Cette différence ne se manifeste pas, à la vérité, dans les expériences de Dove <sup>1)</sup>, puisque, avec quatre batteries, il trouve précisément les nombres 1, 2, 3 et 4 pour les échauffements. Les expériences de Riess, au contraire <sup>2)</sup>, manifestent un écart assez notable, puisque pour quatre batteries, les nombres, au lieu de croître de 1 à 4, ne vont jamais que de 1 à 3, et pour trois batteries de 1 à 2,5 seulement, au lieu de croître de 1 à 3. On ne peut naturellement pas énoncer de loi déterminée relativement à cette série de nombres, puisqu'elle doit dépendre de la constitution des batteries employées, ainsi que de celle des conducteurs qui les relie entre elles.

L'exactitude de l'hypothèse faite précédemment que chaque liaison entre deux éléments doit être considérée comme une partie intégrante du circuit, se vérifie du reste encore spécialement en ce que, d'après les observations des deux physiciens, l'échauffement a lieu dans ces fils intermédiaires, à peu près comme dans le circuit principal, et en ce que l'introduction d'un mauvais conducteur dans l'une de ces liaisons diminue l'échauffement en un point quelconque du circuit principal, presque autant que si ce conducteur était introduit dans celui-ci même.

Dove paraît avoir interprété autrement que nous ne l'avons

est égal à la somme des potentiels des batteries séparées, suivant que la batterie employée se composera de 1, 2, 3, etc., éléments, son potentiel aura les valeurs suivantes :

$$-\frac{Q^2 k}{S^2}; \quad -2\frac{Q^2 k}{S^2}; \quad -3\frac{Q^2 k}{S^2}; \text{ etc.}$$

Après la décharge le potentiel est égal à zéro, et l'accroissement du potentiel sera donc, comme il a été dit dans le texte, proportionnel au nombre des éléments. 1866.]

1) *Ann. de Pogg.*, t. LXXII, p. 408.

2) *Id.*, t. LXXX, p. 351.

fait, la circonstance que, dans les quatre fils conducteurs qui relient entre elles quatre batteries, on peut observer une plus grande production de chaleur que dans le fil conducteur d'une seule batterie. Après avoir dit que, pour quatre batteries, il a trouvé une distance explosive seize fois plus grande que pour une seule, mais que, si l'on interrompait simultanément dans deux fils conducteurs la liaison des batteries, la somme des deux distances explosives était encore plus faible que celle qui résultait d'une seule interruption dans l'un des fils, il ajoute<sup>1)</sup> : « Tandis que la production de chaleur, dans une batterie composée, est quadruple dans chacun des quatre fils conducteurs, la distance explosive, seize fois plus grande, n'est donc relative qu'à la totalité des fils qui constituent le circuit en un tout. » Ceci paraît signifier au fond que, dans les quatre fils ensemble, il se produit une chaleur seize fois plus grande. Cette idée est exprimée d'une manière encore plus claire, quoique sans chiffres déterminés, dans un autre passage où il rapporte que, par la décharge d'une batterie à cascade, on fond des fils d'autant plus longs que l'on a pris plus d'éléments pour la décharge. Il conclut, en effet, en ces termes<sup>2)</sup> : Comme le nombre des fils intermédiaires croît avec celui des batteries combinées, on pourra, avec quatre batteries, fondre simultanément quatre longueurs de fils qui, prises séparément, sont plus grandes que celle qu'on peut fondre avec une seule batterie. »

Qu'en s'exprimant ainsi, Dove ait réellement eu ou non cette idée, toujours est-il qu'elle peut aisément naître chez ses lecteurs ; et comme, si elle était exacte, elle contredirait la théorie précédente, je crois devoir dire quelques mots à ce sujet.

La production de chaleur totale ne peut pas être plus grande que l'accroissement du potentiel qui a lieu par la décharge, et celui-ci est, comme nous l'avons déjà dit, environ quatre fois et non seize fois plus grand pour quatre batteries que pour

une seule. Or, si l'on introduit successivement, dans chacun des quatre fils conducteurs, un thermomètre électrique dont le fil a une grande longueur réduite, on observera, à la vérité, chaque fois une production de chaleur, qui, dans des circonstances favorables, sera à peu près quadruple de celle que produirait une seule batterie. Mais ceci n'aura plus lieu si l'on introduit simultanément de semblables thermomètres dans les quatre fils conducteurs, puisque l'effet total, qui était précédemment concentré en grande partie dans un seul thermomètre se répartit sur tous les quatre. C'est ce qui résulte, au reste, immédiatement de la remarque faite plus haut, qu'un mauvais conducteur, introduit dans l'une des liaisons, diminue aussi la production de chaleur dans les autres. D'après cela, lorsqu'on introduit simultanément quatre thermomètres, l'échauffement, dans chacun d'eux, doit être beaucoup moindre que s'il était seul, puisque les trois autres affaiblissent l'effet du courant par leur défaut de conductibilité ; il en sera de même naturellement de quatre fils que l'on introduit pour les faire fondre.

En jetant un coup d'œil d'ensemble sur le résultat de toutes les expériences faites jusqu'à présent, nous verrons que la plupart des cas sont, en général, trop compliqués pour se prêter à une comparaison rigoureuse avec la théorie ; mais pour autant que cette comparaison fût possible, elle a toujours été à l'avantage du théorème fondamental, et je ne connais aucun fait expérimental bien établi qui le contredise. Je pense donc que l'on peut regarder ce théorème comme confirmé par l'expérience, si tant est que cette confirmation soit encore nécessaire à côté de son fondement théorique.

1) *Ann. de Pogg.*, t. LXXII, p. 415.

2) *Ibid.*, p. 412.

## ADDITON AU MÉMOIRE X (1866).

SUR LE CHANGEMENT D'ÉTAT INTÉRIEUR QUI A LIEU PENDANT LA CHARGE DANS LA COUCHE ISOLANTE D'UN CARREAU DE FRANKLIN OU D'UNE BOUTEILLE DE LEYDE, ET SUR L'INFLUENCE DE CE CHANGEMENT SUR LES PHÉNOMÈNES DE LA DÉCHARGE.

Dans le Mémoire précédent nous avons considéré la couche de verre, qui sépare l'une de l'autre les deux armatures d'une bouteille de Leyde, tout simplement comme une couche parfaitement isolante ; c'est-à-dire que nous avons admis que son état électrique ne varie pas par l'action de l'électricité qui se trouve sur les armatures, et par suite, qu'elle ne peut exercer aucune réaction électrique. Mais on doit conclure du phénomène connu de la formation du résidu, que cette hypothèse n'est pas entièrement remplie, mais que la couche isolante éprouve dans son intérieur un changement en vertu duquel il devient capable d'exercer un effet électrique particulier sur les armatures. C'est cet effet que nous nous proposons d'étudier ici, afin de voir quels sont les changements qu'il peut rendre nécessaires dans les formules précédentes.

Dans cette étude, je nommerai simplement, pour plus de concision, la couche isolante couche de *verre* ; mais il faut remarquer que les résultats ne seront pas applicables au verre seulement, mais aussi à toutes les matières isolantes.

On n'est pas encore d'accord sur la nature du changement d'état du verre. Les uns admettent qu'il consiste en ce que l'électricité pénètre peu à peu des armatures dans le verre. Les autres pensent que l'électricité qui se trouve sur les armatures n'agit que par influence sur l'intérieur du verre, et y produit un état de polarité qui peut réagir sur les armatures.

Mais on peut encore se représenter de différentes manières la production de cette polarité. D'abord, on peut s'imaginer que le verre, quoique non conducteur, renferme cependant de petits corpuscules qui

sont doués de quelque conductibilité. Il se produit dans ces corpuscules une décomposition par influence des deux électricités, de sorte qu'ils se chargent d'électricité négative du côté de l'armature électrisée positivement et d'électricité positive du côté de l'autre armature. Pour déterminer l'état électrique que prendrait un tel corpuscule conducteur, on ne doit pas seulement prendre en considération l'effet immédiat de l'électricité qui se trouve sur les armatures, mais encore l'effet que les autres corpuscules, qui ont également acquis une polarité électrique, exercent sur le premier.

En second lieu, on peut imaginer que ces corpuscules aient déjà une polarité électrique dans l'état naturel du verre, avant qu'il subisse une action électrique extérieure, mais que la disposition de ces particules soit tout à fait irrégulière, de sorte que les pôles positifs et négatifs soient dirigés également dans tous les sens, et que, par suite, ces particules ne puissent pas produire un effet commun dans un sens déterminé. Mais si le verre se trouve soumis à une force électrique, ces particules se dirigeront de telle sorte que les pôles positifs se tournent d'une manière prédominante d'un côté et les pôles négatifs de l'autre, ce qui rend naturellement possible une action commune. Cette direction régulière des particules sera d'autant plus complète et plus générale que la force électrique qui agit sera plus considérable.

Relativement aux forces qui agissent dans ce dernier cas, c'est-à-dire qui entrent en action lorsque les particules douées de polarité électrique, et d'abord disposées irrégulièrement, acquièrent une disposition régulière, on peut de nouveau faire deux hypothèses différentes. On peut admettre que la cohésion retient ces particules dans leur position primitive, de telle sorte qu'il naisse de la rotation d'une particule une réaction élastique qui cherche à la remettre dans sa position primitive, et que cette réaction, comme les autres forces élastiques, croît avec la grandeur de la rotation. Ou bien, on peut admettre que la résistance que la cohésion oppose à la rotation des particules n'est qu'une résistance passive de la nature d'un frottement considérable, de sorte qu'il n'en résulte aucune force qui tende à faire reprendre aux particules leur position primitive. Dans ce cas, la seule force qui tende à produire cet effet, résulterait de l'action électrique mutuelle des particules douées de polarité électrique et orientées.

Kohlrausch et von Bezold ont récemment exprimé leur opinion sur la question fondamentale, à savoir, si le résidu provient de ce que l'électricité qui se trouve sur les armatures a pénétré en partie dans le

verre; ou bien de ce que cette électricité a produit par influence une polarité dans l'intérieur du verre.

Kohlrausch, qui a publié dans le tome XCI des *Ann. de Pogg.*, une série d'expériences de mesure sur le résidu, faites avec beaucoup de soin et de circonspection, trouve comme résultat de ses expériences que la production du résidu fait nécessairement conclure à une polarité développée par influence dans l'intérieur du verre.

L'état intérieur du verre, que l'on obtient en admettant que des particules de ce verre acquièrent par influence une polarité électrique, ou que des particules possédant cette polarité, mais disposées irrégulièrement, acquièrent une disposition régulière, cet état, disons-nous, doit en effet avoir pour conséquence une formation de résidu, comme il est aisé de s'en convaincre par des considérations très-simples.

Nommons A et B les deux armatures, que nous regarderons pour plus de simplicité comme *les deux armatures parfaitement égales d'un carreau de Franklin*; admettons que A soit chargée positivement et B négativement; supposons en outre les deux armatures isolées et chargées de quantités d'électricité égales  $+Q$  et  $-Q$ . Soient  $-V$  et  $+V$  les niveaux potentiels auxquels les deux armatures seraient portées par ces quantités d'électricité, si la couche de verre agissait simplement comme isolant, sans modification intérieure.

Supposons qu'une polarité électrique naisse dans le verre, de sorte que des particules polarisées tournent leurs pôles négatifs du côté de A et leurs pôles positifs du côté de B; les électricités décomposées dans l'intérieur du verre, si elles agissaient seules, porteraient l'armature A à un niveau potentiel positif, et l'armature B à un niveau potentiel négatif; nous désignerons ces niveaux par  $+V_1$  et  $-V_1$ , et nous ferons remarquer que  $V_1$  est dans tous les cas plus petit que V. Les niveaux potentiels qui ont réellement lieu sur ces armatures dans ces circonstances, et qui correspondent à l'effet total de toutes les électricités décomposées (aussi bien de celles des armatures que de celles des particules polarisées) seront d'après cela représentés par  $-(V - V_1)$  et  $+(V - V_1)$ .

Supposons que les deux armatures soient réunies pour un moment par un conducteur, et déchargées par ce moyen. Admettons en outre que l'état intérieur du verre ne puisse pas se modifier subitement, mais seulement peu à peu. Dans l'hypothèse que la séparation des deux électricités dans les particules du verre n'est occasionnée que par l'influence des électricités qui se trouvent sur les armatures, on peut s'imaginer que ces particules conduisent tellement mal l'électricité, que

la recombinaison des électricités décomposées ne puisse avoir lieu que quelque temps après que l'action de la force étrangère a cessé. Dans l'hypothèse que ces particules aient, déjà primitivement, une polarité électrique, mais ne se trouvaient orientées d'une manière plus ou moins régulière que par l'action de la force exercée par les électricités qui se trouvent sur les armatures, on peut s'imaginer que les particules du verre sont si difficiles à mouvoir qu'elles ne peuvent reprendre leurs directions primitives que quelque temps après que l'action de la force a cessé.

Or, si les armatures ne sont en communication que pendant un temps tellement court que l'état intérieur du verre ne puisse pas se modifier d'une manière sensible, il en résultera sur les armatures une distribution de l'électricité, qui dépendra de cet état intérieur. En effet, à cause de la communication, les niveaux potentiels des deux armatures doivent s'équilibrer de telle sorte qu'elles arrivent toutes deux à un niveau potentiel nul. Mais ce résultat n'aurait pas lieu si les quantités d'électricité  $+Q$  et  $-Q$ , qui se trouvent sur les armatures, se recombinaient complètement; au contraire, dans ce cas les niveaux potentiels des armatures seraient différents de zéro, à cause de l'état de polarité persistante du verre, et deviendraient  $+V_1$  et  $-V_1$ . Pour que les niveaux potentiels deviennent précisément nuls, il faudra qu'il reste sur les armatures des quantités d'électricité qui par elles-mêmes produiraient les niveaux potentiels  $-V_1$  et  $+V_1$ , égaux et contraires à ceux qui sont produits par la polarité du verre. Soient  $+Q_1$  et  $-Q_1$  les quantités d'électricité nécessaires à cet effet.

Lorsque le carreau de Franklin est abandonné pendant quelque temps à lui-même après la décharge, comme l'action que les armatures exercent sur le verre est devenue plus faible dans le rapport de  $Q_1$  à  $Q$ , la polarité intérieure du verre diminuera jusqu'à ce que la polarité restante soit celle qui serait produite par les quantités d'électricité qui se trouvent encore sur les armatures. Soient  $+V_2$  et  $-V_2$  les niveaux potentiels des armatures, produits exclusivement par la polarité restante du verre, les niveaux potentiels réels, correspondant à toutes les électricités décomposées, seront  $-(V_1 - V_2)$  et  $+(V_1 - V_2)$ .

Si l'on remet de nouveau pour un instant les deux armatures en communication, et que l'on produise ainsi une décharge au moyen de laquelle elles arrivent à un niveau potentiel nul, il restera encore sur les armatures de faibles quantités d'électricité qui, conformément à la notation précédente, seront représentées par  $+Q_2$  et  $-Q_2$ .

On peut poursuivre de la même manière ces considérations, et l'on obtiendra ainsi la série décroissante des résidus successifs que l'on observe en réalité.



Von Bezold qui, à côté d'autres travaux très-remarquables sur l'électricité, a aussi repris après Kohlrausch la question de la formation du résidu <sup>1)</sup>, arrive à une conclusion opposée : il trouve que le résidu doit s'expliquer par une pénétration réelle dans le verre de l'électricité qui se trouvait primitivement sur les armatures.

Mais je dois avouer que ses conclusions ne m'ont pas convaincu. Surtout il me semble qu'il a glissé un peu rapidement sur la question la plus importante, à savoir, si la formation d'un résidu qui reparait après quelque temps et forme une charge semblable à la charge primitive, mais seulement d'intensité moindre, peut s'expliquer par la pénétration de l'électricité. Il dit à ce sujet <sup>2)</sup> :

« Après que la décharge a eu lieu, on n'est pas obligé d'admettre que les particules du verre, au moyen d'une force répulsive qui leur est propre, expulsent de nouveau les deux électricités ; il suffit que l'on imagine que les quantités d'électricité de sens contraires répandues sur les plateaux, et qui ont été employées à rendre la valeur potentielle nulle, pénètrent de nouveau d'après la même loi, de sorte que l'on trouverait pour la reconstitution d'une charge les mêmes formules qui résultent de l'autre hypothèse. »

Je ne puis m'associer à cette manière de voir, et je pense qu'on ne peut pas expliquer par la pénétration de l'électricité la production d'une charge de même nature, qui a lieu d'elle-même après la décharge.

Imaginons que le carreau de Franklin, avec ses armatures A et B, soit chargé primitivement des quantités d'électricité  $+Q$  et  $-Q$ , et que certaines parties de celle-ci aient pénétré après quelque temps dans le verre supposé un peu conducteur. Faisons passer par le milieu de la couche de verre un plan parallèle aux armatures, qui partagera la couche en deux parties égales ; toute l'électricité positive qui a pénétré et qui ne s'est pas combinée avec de l'électricité négative qui a pénétré en sens contraire, se trouvera dans la moitié tournée vers A, et toute l'électricité négative dans la moitié tournée vers B. Soient  $+q$  et  $-q$  ces quantités d'électricité encore décomposées qui se trouvent dans les deux moitiés du verre.

Si les deux armatures sont réunies pour un instant par un conducteur, de sorte que leurs niveaux potentiels deviennent nuls, tandis que les électricités qui se trouvent dans le verre ne varient pas de posi-

1) *Ann. de Pogg.*, t. CXIV, p. 404, et t. CXXV, p. 132.

2) *Id.*, t. CXIV, p. 425.

tion d'une manière sensible, il faudra que l'armature A, dans le voisinage de laquelle se trouve l'électricité positive intérieure, se charge d'un peu d'électricité négative, et que l'armature B, dans le voisinage de laquelle se trouve l'électricité négative intérieure, se charge d'un peu d'électricité positive. Soient  $-q_1$  et  $+q_1$  ces deux quantités d'électricité, qui chargent actuellement A et B, et qui sont évidemment plus petites en grandeur absolue que les quantités d'électricité intérieures.

Si le carreau de Franklin est abandonné à lui-même après la décharge, il y aura de nouveau des mouvements d'électricité dans le verre ; chaque particule d'électricité se mouvra dans la direction de la résultante de toutes les forces électriques pour le lieu qu'occupe cette particule. Si nous considérons la quantité d'électricité  $+q$  qui se trouve dans la moitié de la couche tournée du côté de A, une partie de cette quantité d'électricité va également se mouvoir encore vers l'intérieur, en obéissant à l'attraction qu'exerce sur elle l'électricité qui se trouve dans l'autre moitié de la couche. Une autre partie au contraire obéira à l'attraction qu'exerce sur elle la quantité d'électricité  $-q_1$  qui se trouve actuellement sur l'armature A, et se dirigera par suite vers l'extérieur. La quantité d'électricité  $-q$  qui se trouve dans l'autre moitié se comportera de la même manière. De cette manière des électricités contraires se recombineront peu à peu, aussi bien au milieu de la couche que dans le voisinage des armatures, et l'état du carreau de Franklin s'approchera de plus en plus de l'état neutre parfait.

Mais je ne puis concevoir comment dans ces circonstances l'armature A, sur laquelle se trouvait immédiatement après la décharge de l'électricité négative, va se charger postérieurement d'électricité positive (ce que l'on devrait cependant admettre pour l'explication du résidu).

Je ne nie pas le moins du monde qu'il ne puisse y avoir pénétration de l'électricité dans le verre, mais je ne pense pas que l'on puisse par là expliquer la formation du résidu. Il me semble bien plutôt que cette pénétration, si elle a lieu, doit avoir le même résultat que les pertes d'électricité occasionnées par d'autres défauts d'isolation, c'est-à-dire un affaiblissement graduel de la charge disponible, sans compensation postérieure.

Il faut remarquer aussi que les mesures effectuées par von Bezold se rapportent plutôt au décroissement graduel de la charge disponible qu'à la formation du résidu.

Relativement à celle-ci je regarde donc comme exacte la manière de

voir de Kohlrausch, du moins dans sa forme la plus générale. Sous cette forme elle peut s'exprimer de la manière suivante. Par l'influence des quantités d'électricité qui se trouvent sur les armatures, il se produit dans l'intérieur du verre un certain changement d'état, en vertu duquel la différence de niveau potentiel des armatures décroît, de sorte qu'au moment de la décharge une partie des quantités d'électricité qui se trouvent sur les armatures y est retenue. Après la décharge cette modification intérieure est de nouveau partiellement anéantie, et la plus grande partie des quantités d'électricité retenues auparavant sur les armatures redevient libre; il se présente de nouveau une différence de niveau potentiel de même nature que la première, ce qui rend possible une décharge nouvelle, mais beaucoup plus faible. Celle-ci peut, pour la même raison, être suivie d'une troisième, et ainsi de suite.

Les données d'observation dont on dispose ne me paraissent ni assez complètes ni assez sûres pour établir sur elles une théorie tout à fait spéciale du changement d'état qui a lieu dans l'intérieur du verre. Cependant, je crois qu'il ne sera pas sans intérêt d'essayer, en admettant une hypothèse déterminée, de montrer par le calcul quelle sera la nature de l'influence que la formation du résidu peut exercer sur les résultats du Mémoire qui précède.

J'admettrai donc l'hypothèse qu'il existe à l'intérieur du verre des corpuscules qui sont un peu conducteurs, mais qui sont séparés l'un de l'autre par des intervalles non conducteurs, de sorte que l'électricité ne peut que se mouvoir à l'intérieur de ces corpuscules et non passer de l'un à l'autre.

Nous avons mentionné plus haut l'hypothèse que les particules du verre ont d'avance une polarité électrique, et sont simplement orientées par la force qui provient des armatures. Si l'on admet en outre que le déplacement d'une particule de sa position primitive fasse naître une réaction élastique qui tende à faire reprendre à la particule sa première position; et si, de plus, on suppose que la polarité du verre provenant de l'orientation des particules, ainsi que la réaction élastique qu'elle occasionne soient proportionnelles à la force qui provient des armatures, les résultats de la première hypothèse pourront s'étendre également à la seconde.

Dans cette seconde hypothèse on peut, au contraire, admettre que la résistance que la cohésion oppose à la rotation des particules, est simplement de même espèce qu'un frottement considérable, de sorte qu'elle ne provoque aucune réaction qui tende à les faire tourner en sens contraire, et que par suite la seule force, qui tende à ramener les particules dans leur position irrégulière, est celle qui est déterminée par

l'action mutuelle des particules douées de la polarité électrique; mais si l'on adopte cette manière de voir, on devra traiter mathématiquement ce sujet d'une façon un peu différente. Il serait trop long de s'étendre sur la différence que la diversité des hypothèses introduirait dans le calcul; et je me bornerai, comme je l'ai dit, à l'hypothèse mentionnée plus haut, et dont j'ai fait choix surtout parce que son développement est considérablement facilité par des travaux connus.

Je ne m'occuperai pas des pertes d'électricité par l'air ni par le défaut d'isolation, parce que l'influence que ces pertes peuvent exercer sur le décroissement des effets de la décharge se comprend d'elle-même.

Comme on a admis qu'il existe dans le verre des corpuscules incomplètement conducteurs, dans lesquels l'électricité ne peut se mouvoir que lentement, ces corpuscules ne prendront pas immédiatement l'état électrique qui correspond aux forces agissantes, mais ils s'approcheront seulement peu à peu de cet état. Or, ce n'est pas l'état variable de cette modification que nous voulons connaître, mais l'état limite vers lequel tend le verre sous l'influence des forces électriques agissant de l'extérieur, ou, en d'autres termes, nous voulons considérer l'état d'équilibre correspondant à ces forces. Dans ces circonstances notre hypothèse est au fond la même que celle que Poisson et Green ont prise pour base de leur théorie du magnétisme; nous pourrions donc nous servir des équations fondamentales développées par ces géomètres, en appliquant à l'électricité positive ou négative ce qu'ils ont dit du fluide magnétique boréal ou austral; et nous n'aurons qu'à donner à ces équations la forme la plus appropriée à notre but.

Adoptons les notations suivantes pour l'instant où l'équilibre s'établit. Désignons par  $V$  la fonction potentielle des quantités d'électricité qui se trouvent en dehors du verre et qui agissent sur celui-ci, rapportée à un point quelconque des coordonnées  $x, y, z$  pris dans l'intérieur du verre; désignons pour ce même point par  $U$  la fonction potentielle des quantités d'électricité décomposée qui se trouvent dans le verre lui-même (c'est-à-dire des quantités d'électricité positive et négative qui sont séparées par influence dans les corpuscules conducteurs, et qui sont répandues sur les différentes parties de la surface de ces corpuscules); à cause de la petitesse de ces derniers, nous regarderons cette fonction  $U$  comme variant d'une manière continue. Lorsque nous aurons affaire à un point particulier  $p$ , dont les coordonnées

pourront se représenter par  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , nous désignerons par  $V_p$  et  $U_p$  les valeurs correspondantes de ces deux fonctions potentielles. Nous appellerons  $r$  la distance du point  $x, y, z$  au point  $p$ . En considérant aux points  $x, y, z$  un élément de volume  $d\tau$ , on a l'équation suivante :

$$(a) \quad U_p = -\frac{3g}{4\pi(1-g)} \int \left[ \frac{d(V+U)}{dx} \cdot \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dx} + \frac{d(V+U)}{dy} \cdot \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dy} + \frac{d(V+U)}{dz} \cdot \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dz} \right] d\tau,$$

où l'intégrale s'étend à tout le volume de la masse de verre donné.

La quantité  $g$ , qui figure dans la fraction qui précède le signe intégral, représente un coefficient qui dépend de la nature du corps considéré, et qui est par suite constant pour un corps homogène; sa valeur est comprise entre 0 et 1, et il indique jusqu'à quel degré le corps considéré peut être électrisé par influence. Pour acquies sur la signification de cette quantité  $g$  une idée qui s'allie à notre hypothèse, nous pourrions nous imaginer que  $g$  représente la fraction de volume de la masse donnée qui est occupée par les corpuscules conducteurs. Il ne s'agit pas ici de la grandeur des corpuscules séparés (supposés très-petits), mais du volume total de tous les corpuscules qui se trouvent dans une unité de volume de la masse. La forme des corpuscules est également peu importante, pourvu que l'on admette que les corpuscules ne sont pas orientés de façon que les mêmes dimensions aient les mêmes directions, mais que celles-ci sont assez irrégulières pour que le corps, considéré dans son entier, se comporte de la même manière dans toutes les directions. Des corpuscules disposés d'une manière tout à fait irrégulière, de sorte qu'en chaque lieu, chaque position est également probable, agissent ensemble, lorsqu'ils sont électrisés par influence, de la même manière que s'ils étaient tous sphériques.

Si l'on imagine actuellement une masse qui n'a absolument pas de conductibilité, on devra poser pour cette masse  $g = 0$  et l'équation précédente deviendra par là  $U_p = 0$ . Si l'on imagine au contraire que les corpuscules conducteurs remplissent tout le volume de la masse, on devra faire  $g = 1$ . Une semblable masse, en admettant même que l'électricité ne puisse pas passer d'un corpuscule à l'autre, se comporterait cependant, relativement à l'état électrique qu'elle acquerrait par influence, absolument comme si elle consistait en un corps conducteur dans tout l'intérieur de sa masse, et limité seulement à sa surface par des corps non conducteurs. Pour la substance que nous considérons

particulièrement, c'est-à-dire pour le verre qui sert d'isolant dans le carreau de Franklin et la bouteille de Leyde, on peut admettre que  $g$  est beaucoup plus proche de 0 que de 1.

Dans l'équation (a) on peut transformer le second membre de telle sorte que l'intégration relative au volume se ramène à une intégration relative à la surface.

On connaît en effet le théorème géométrique suivant. Si  $M$  et  $N$  représentent deux fonctions des coordonnées  $x, y, z$ , on a :

$$\int \left( \frac{dM}{dx} \cdot \frac{dN}{dx} + \frac{dM}{dy} \cdot \frac{dN}{dy} + \frac{dM}{dz} \cdot \frac{dN}{dz} \right) d\tau = - \int N \Delta M d\tau - \int N \frac{dM}{dn} d\omega$$

$$(b) \quad = - \int M \Delta N d\tau - \int M \frac{dN}{dn} d\omega,$$

où  $d\tau$  représente comme plus haut un élément de volume, et où l'intégrale du premier membre s'étend à tout le volume du corps considéré. Dans les deux seconds membres, les premières intégrales sont également relatives au volume, et les notations  $\Delta M$  et  $\Delta N$  représentent les expressions différentielles que nous avons rencontrées plus haut, savoir :

$$\Delta M = \frac{d^2M}{dx^2} + \frac{d^2M}{dy^2} + \frac{d^2M}{dz^2};$$

$$\Delta N = \frac{d^2N}{dx^2} + \frac{d^2N}{dy^2} + \frac{d^2N}{dz^2}.$$

Dans les seconds intégrales qui figurent dans les deux seconds membres,  $d\omega$  représente un élément de surface et  $\frac{dM}{dn}$  et  $\frac{dN}{dn}$  sont les coefficients différentiels de  $M$  et de  $N$  pris relativement à la normale élevée à la surface au point considéré; on y regardera la normale comme positive vers l'intérieur. Ces deux intégrales s'étendront à toute la surface du corps donné <sup>1)</sup>.

Dans le cas où les quantités  $M$  et  $N$ , ainsi que leur coefficients différentiels du premier et du second ordre, ont des valeurs finies pour toute l'étendue du volume considéré, les intégrales auront naturellement aussi des valeurs finies et déterminées. Mais si  $M$  et  $N$ , ou leurs coefficients différentiels du premier et du second ordre, deviennent in-

1) En égalant entre eux les deux seconds membres on obtient l'équation (51) du paragraphe 20 de l'introduction (p. 39), à part que  $M$  et  $N$  y sont remplacés par  $U$  et  $V$ .

finis en un point du volume considéré, nous aurons à discuter si les intégrales conservent néanmoins des valeurs finies et déterminées, ou non; et il va de soi que ce n'est que dans le premier cas que les équations seront applicables.

Si dans les équations (b) nous posons :

$$M = V + U \text{ et } N = \frac{1}{r},$$

nous pourrions les utiliser pour la transformation de l'intégrale qui se présente dans l'équation (a). Dans ce but on peut se servir de l'un ou de l'autre des deux seconds membres de l'équation (b). Green s'est servi du premier pour effectuer la transformation; mais pour notre objet il sera préférable de nous servir du second.

Il prendra la forme suivante, si nous y remplaçons M et N par les valeurs qui précèdent :

$$-\int (V + U) \cdot \Delta \left( \frac{1}{r} \right) d\tau - \int (V + U) \frac{d \left( \frac{1}{r} \right)}{dn} d\omega.$$

La première de ces intégrales a une valeur déterminée que nous pouvons trouver immédiatement; mais cette valeur est différente suivant que le point  $p$ , à partir duquel on mesure la distance  $r$ , se trouve à l'extérieur ou à l'intérieur du volume auquel s'étend l'intégration, et par conséquent pour notre recherche à l'extérieur ou à l'intérieur du verre. Comme nous n'aurons affaire par la suite qu'au cas où le point  $p$  est à l'extérieur du verre, nous pourrions nous borner à considérer ce cas qui est le plus simple. Si  $p$  est à l'extérieur de l'espace donné, on aura pour tous les points situés à l'intérieur de celui-ci  $\Delta \left( \frac{1}{r} \right) = 0$ , et par suite on devra poser :

$$\int (V + U) \frac{d \left( \frac{1}{r} \right)}{dn} d\omega = 0.$$

On démontre aisément, par des considérations particulières tirées de la théorie du potentiel, que cette équation reste valable quelque près que le point  $p$  soit de la surface qui limite le volume auquel s'étend l'intégration. Au moyen de cette équation, l'expression précédente se réduit à :

$$-\int (V + U) \frac{d \left( \frac{1}{r} \right)}{dn} d\omega.$$

En substituant cette expression à la place de l'intégrale de l'équation (a), on obtiendra l'équation beaucoup plus simple :

$$(c) \quad U_p = \frac{3g}{4\pi(1-g)} \int (V + U) \frac{d \left( \frac{1}{r} \right)}{dn} d\omega.$$

Appliquons cette équation au carreau de Franklin et supposons pour plus de simplicité qu'il soit muni d'armatures *circulaires*. Le plateau de verre à faces parallèles qui sépare les deux armatures est le corps à considérer; il est inutile que nous envisagions le plateau tout entier, et nous pouvons nous borner à en considérer la partie circulaire qui est entre les armatures; car la partie qui dépasse et qui forme le bord libre, ne subira par la charge des armatures qu'une modification très-faible de son état intérieur, et par conséquent ne contribuera que très-peu à changer la valeur de la fonction potentielle  $U$ . La surface à laquelle doit s'étendre l'intégration est donc celle d'un cylindre à bases circulaires et d'une faible hauteur.

Le point  $p$  pour lequel nous avons à déterminer d'abord la valeur de  $U$  désignée par  $U_p$  sera choisi de la manière suivante. Imaginons une normale élevée vers l'extérieur au centre du cercle sur lequel se trouve l'armature A, plaçons  $p$  sur cette normale, et tellement près du cercle que sa distance à celui-ci soit infiniment petite relativement aux dimensions du plateau. Le point  $p$  ainsi déterminé se nommera simplement le milieu de l'armature A.

Afin d'effectuer l'intégration indiquée dans l'équation (c), et relative à la surface du cylindre de verre, nous pourrions partager cette surface en trois parties : 1) le cercle qui est recouvert de l'armature A, 2) le cercle opposé qui est recouvert par l'armature B, 3) la surface latérale du cylindre.

Pour les deux cercles, l'intégration est très-facile à effectuer, parce que sur chacune des armatures la fonction potentielle totale, représentée par la somme  $V + U$ , doit avoir une valeur constante.

Pour effectuer le calcul relativement au cercle recouvert de l'armature A, nous supposerons d'abord que le point  $p$ , au lieu d'être infiniment voisin de la surface, soit à une distance arbitraire  $l$  de celle-ci, sur la partie extérieure de la normale élevée au centre. Imaginons maintenant en un autre point quelconque du cercle, distant du centre d'une quantité  $\rho$ , une normale élevée à sa surface et pénétrant dans le verre d'une quantité  $n$ . En représentant par  $r$  la distance de l'extrémité de cette normale au point  $p$ , on aura :

$$r = \sqrt{\rho^2 + (l+n)^2}.$$

D'où résulte

$$\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} = - \frac{l+n}{[\rho^2 + (l+n)^2]^{\frac{3}{2}}}.$$

Si l'on y pose  $n = 0$ , comme on doit le faire quand le coefficient différentiel est relatif à la surface du verre, il viendra :

$$\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} = - \frac{l}{(\rho^2 + l^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Représentons actuellement par  $K$  la valeur constante qu'a la somme  $V + U$  sur ce cercle, et nommons  $a$  le rayon de celui-ci; nous obtiendrons pour la partie de l'intégrale relative à ce cercle, et que nous distinguerons de l'intégrale totale en affectant de l'indice 1 l'élément de surface  $d\omega$  qui se trouve sous le signe :

$$\begin{aligned} \int (V+U) \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} d\omega_1 &= -2\pi K \int_0^a \frac{l\rho d\rho}{(\rho^2 + l^2)^{\frac{3}{2}}} \\ &= -2\pi K \left(1 - \frac{l}{\sqrt{a^2 + l^2}}\right). \end{aligned}$$

Imaginons maintenant, comme nous l'avons dit plus haut, que le point  $p$ , que nous avons pris à une distance arbitraire  $l$  de la surface, se rapproche de celle-ci de telle sorte que  $l$  devienne infiniment petit relativement aux dimensions du plateau; l'équation précédente deviendra alors :

$$(d) \quad \int (V+U) \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} d\omega_1 = -2\pi K.$$

Formons de la même manière la seconde partie de l'intégrale qui est relative au cercle recouvert de l'armature  $B$ , et choisissons immédiatement le point  $p$  infiniment voisin de la surface du premier cercle. En un point du second, distant du centre de la quantité  $\rho$ , élevons-lui une normale qui pénètre dans le verre de la quantité  $n$ ; nous aurons,

en désignant par  $r$  la distance de l'extrémité de la normale au point  $p$ , et par  $c$  la distance des deux cercles, l'équation :

$$r = \sqrt{\rho^2 + (c-n)^2}$$

d'où résulte :

$$\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} = \frac{c-n}{[\rho^2 + (c-n)^2]^{\frac{3}{2}}},$$

ou, si nous posons  $n = 0$  dans cette expression, afin qu'elle se rapporte à la surface même du cercle :

$$\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} = \frac{c}{(\rho^2 + c^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Soit  $K'$  la valeur constante qu'a la somme  $V + U$  sur ce cercle; nous obtiendrons pour la seconde partie de l'intégrale, que nous distinguerons de l'intégrale totale en affectant de l'indice 2 l'élément  $d\omega$ , l'expression

$$\begin{aligned} \int (V+U) \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} d\omega_2 &= 2\pi K' \int_0^a \frac{c\rho d\rho}{(\rho^2 + c^2)^{\frac{3}{2}}} \\ &= 2\pi K' \left(1 - \frac{c}{\sqrt{a^2 + c^2}}\right). \end{aligned}$$

Si l'on développe cette expression suivant les puissances de  $\frac{c}{a}$ , et que l'on néglige les termes d'ordre supérieur au premier, il vient :

$$(e) \quad \int (V+U) \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} d\omega_2 = 2\pi K' \left(1 - \frac{c}{a}\right).$$

Nous avons enfin à considérer encore la surface latérale du cylindre. En un point de cette surface distant de la quantité  $z$  de la circonférence du premier cercle, imaginons une normale de longueur  $n$  élevée vers l'intérieur; la distance  $r$  de son extrémité au point  $p$  sera déterminée par l'équation :

d'où résulte :

$$r = \sqrt{(a-n)^2 + z^2},$$

$$\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} = \frac{a-n}{[(a-n)^2 + z^2]^{\frac{3}{2}}},$$

ou en posant  $n = 0$

$$\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} = \frac{a}{(a^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}}$$

La valeur de la somme  $V + U$  n'est pas partout la même sur la surface du cylindre, mais varie le long d'une génératrice. Si la distance  $c$  des deux cercles est faible relativement à leur rayon  $a$ , on peut admettre avec une grande approximation que la valeur de la somme  $V + U$  varie uniformément le long d'une génératrice ; et l'on pourra par conséquent poser pour un point distant de la première circonférence de la quantité  $z$  :

$$V + U = K + \frac{K' - K}{c} z.$$

D'après cela on obtiendra pour la partie de l'intégrale relative à la surface latérale du cylindre et que nous distinguerons en affectant  $d\omega$  de l'indice 3 :

$$\int (V + U) \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} d\omega_3 = 2\pi a \int_0^c \left(K + \frac{K' - K}{c} z\right) \frac{adz}{(a^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}}$$

$$= \frac{2\pi a}{\sqrt{a^2 + c^2}} \left[ K \frac{c}{a} + (K' - K) \frac{\sqrt{a^2 + c^2} - a}{c} \right].$$

En développant cette expression suivant les puissances de  $\frac{c}{a}$  et négligeant les termes d'ordre supérieur au premier, elle devient :

$$(f) \quad \int (V + U) \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} d\omega_3 = \pi (K + K') \frac{c}{a}.$$

En réunissant les trois parties de l'intégrale données par les expressions (d), (e), (f), nous obtiendrons :

$$\int (V + U) \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} d\omega = -2\pi K + 2\pi K' \left(1 - \frac{c}{a}\right) + \pi (K + K') \frac{c}{a},$$

ou bien :

$$(g) \quad \int (V + U) \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} d\omega = 2\pi (K' - K) \left(1 - \frac{c}{2a}\right).$$

La valeur de cette intégrale substituée dans l'équation (c) donnera :

$$(h) \quad U_p = \frac{3g}{2(1-g)} (K' - K) \left(1 - \frac{c}{2a}\right).$$

Il sera bon d'introduire ici quelques changements de notation. Comme nous n'aurons à considérer les fonctions potentielles  $V$  et  $U$  que pour le milieu des deux armatures, nous désignerons simplement par  $V$  et  $U$  les valeurs des fonctions potentielles pour le milieu de l'armature A, et par  $V'$  et  $U'$  leurs valeurs pour le milieu de l'armature B, conformément à la notation employée dans le Mémoire précédent. Nous aurons donc à poser :

$$K = V + U,$$

$$K' = V' + U',$$

et en même temps comme le point  $p$  doit se trouver au milieu de l'armature A :

$$U_p = U.$$

Par là l'équation (h) devient :

$$(i) \quad U = \frac{3g}{2(1-g)} (V' + U' - V - U) \left(1 - \frac{c}{2a}\right).$$

Afin d'obtenir l'équation correspondante pour le cas où le point  $p$  se trouve au milieu de l'armature B, il suffira d'intervertir les accents dans l'équation précédente, ce qui donnera :

$$(k) \quad U' = \frac{3g}{2(1-g)} (V + U - V' - U') \left(1 - \frac{c}{2a}\right).$$

En soustrayant ces deux équations l'une de l'autre, on obtient :

$$U - U' = -\frac{3g}{1-g} (V + U - V' - U') \left(1 - \frac{c}{2a}\right),$$



d'où résulte l'équation suivante qui sert à déterminer la différence de niveau potentiel  $U - U'$ ;

$$(l) \quad U - U' = - \frac{3g}{1+2g} \left( 1 - \frac{1-g}{2(1+2g)} \cdot \frac{c}{a} \right) (V - V').$$

Nous ferons usage par la suite de cette équation.

Nous avons encore une remarque essentielle à faire. La différence  $V - V'$  qui entre dans cette équation n'a pas, pour un carreau de Franklin chargé, exactement la même valeur que l'on obtiendrait dans le cas où les deux armatures seraient chargées des mêmes quantités d'électricité, mais où le verre n'aurait acquis aucune polarité électrique. Cette polarité produit en effet, sur les armatures, une disposition de l'électricité un peu différente de celle qu'elle prendrait sans cette polarité. Mais cette différence ne peut être que très-faible.

En effet, dans le cas même où le verre agirait simplement comme isolant, l'électricité se répandrait sur les deux faces d'une manière tellement uniforme, qu'à l'exception des points qui sont dans le voisinage immédiat du bord, la densité en un point quelconque ne différait de la densité moyenne que d'une quantité de l'ordre  $\frac{c}{a}$  par rapport à la densité totale. Or, la polarité du verre ne peut produire d'autre effet que de répandre l'électricité sur les armatures encore plus uniformément que cela n'aurait lieu sans cette polarité; les modifications qui en résultent dans la densité ne peuvent donc être que des quantités de l'ordre  $\frac{c}{a}$ . Le changement que ces petites modifications dans la distribution de l'électricité occasionnent dans la différence de niveau potentiel  $V - V'$  ne pourra donc être qu'une quantité du même ordre, à savoir de l'ordre  $\frac{c}{a}$ , relativement à sa valeur totale.

Dans les calculs qui précèdent, nous avons tenu compte des termes du premier ordre en  $\frac{c}{a}$  dans les développements en série, et nous avons négligé les termes d'ordre supérieur. Mais si nous nous contentons d'un moindre degré d'exactitude et si nous négligeons également les termes du premier ordre, nous pourrions regarder la valeur de  $V - V'$  dans l'équation ainsi simplifiée comme concordant avec celle que l'on obtiendrait au moyen des mêmes quantités d'électricité, sans polarité électrique du verre.

En outre, on peut dire que cette équation ainsi simplifiée ne s'applique pas seulement à un carreau de Franklin à armatures circulaires,

mais encore à ceux dont les armatures ont une autre forme, ainsi qu'aux bouteilles de Leyde. On voit en effet par les calculs précédents que les termes relatifs à la circonférence, et qui dépendent seuls de la forme circulaire que nous avons admise, sont de l'ordre  $\frac{c}{a}$ ; et l'on peut dire en général que les termes qui dépendent de la forme des armatures sont de l'ordre  $\frac{c}{\sqrt{s}}$ , en représentant par  $s$  la superficie des armatures. Pour ce qui regarde les termes qui dépendent de la courbure des faces, ils ne pourront non plus être que de l'ordre  $\frac{c}{\sqrt{s}}$ , pourvu que les courbures ne soient pas tellement fortes que les rayons de courbure soient très-petits par rapport à  $\sqrt{s}$ . Il résulte de là qu'en négligeant les termes de l'ordre  $\frac{c}{\sqrt{s}}$ , on obtient une équation qui est indépendante de la forme et de la courbure des armatures.

L'équation (l) ainsi simplifiée prend la forme :

$$(m) \quad U - U' = - \frac{3g}{1+2g} (V - V').$$

Nous pouvons immédiatement joindre à cette équation celle qui exprime la différence totale de niveau potentiel des deux armatures qui existe réellement. La fonction potentielle totale de toutes les quantités d'électricité décomposée (aussi bien de celles qui se trouvent sur les armatures que de celles qui se trouvent sur les particules de verre polarisées) est, à l'intérieur de la première armature,  $V + U$ , et à l'intérieur de la seconde,  $V' + U'$ ; la différence totale de niveau potentiel entre les deux armatures sera donc  $V + U - V' - U'$ . Nous obtiendrons cette quantité en ajoutant  $V - V'$  aux deux membres de l'équation précédente, ce qui donnera

$$(n) \quad V + U - V' - U' = \frac{1-g}{1+2g} (V - V').$$

Cette équation exprime que la différence de niveau potentiel qui surgit dans la charge d'un carreau de Franklin ou d'une bouteille de Leyde, est plus petite, dans le rapport de  $\frac{1-g}{1+2g}$  à 1, que celle que l'on obtiendrait en employant les mêmes quantités d'électricité, si le verre n'acquiescrait aucune polarité, mais agissait simplement comme isolant.

On peut encore transformer les deux équations précédentes en introduisant dans le second membre, au lieu de  $V - V'$ , une des quantités d'électricité considérées. Pour le degré d'exactitude dont nous nous contentons, nous pouvons regarder les quantités d'électricité qui se trouvent sur les deux armatures comme égales entre elles en valeur absolue, et par suite les représenter par  $Q$  et  $-Q$ . Pour déterminer  $Q$  nous emploierons l'équation suivante, dans laquelle se transforme la première des équations (44) de l'Introduction (p. 36), si l'on y néglige à vis-à-vis de 1, ainsi que le terme qui ne renferme pas  $c$  au dénominateur :

$$(o) \quad Q = -\frac{s}{4\pi c} (V - V').$$

Au moyen de cette équation les deux précédentes se changent en :

$$(p) \quad U - U' = \frac{4\pi c}{s} \cdot \frac{3g}{1+2g} Q.$$

$$(q) \quad V + U - V' - U' = -\frac{4\pi c}{s} \cdot \frac{1-g}{1+2g} Q.$$

Nous avons encore à rechercher maintenant comment l'état électrique déterminé par les équations précédentes se modifie par la décharge.

Imaginons que celle-ci soit produite en réunissant les deux armatures pendant un temps très-court par un conducteur, de sorte que leur différence de niveau potentiel devienne nulle; et admettons que la polarité intérieure du verre ne varie pas d'une manière sensible pendant ce court intervalle. Il s'agit de déterminer quelles sont les quantités d'électricité qui se trouvent encore sur les armatures après la décharge.

Si, après la décharge, il ne se trouvait absolument pas d'électricité décomposée sur les armatures, à cause de la polarité du verre la différence de niveau potentiel  $U - U'$  persisterait entre celles-ci. Pour que la différence de niveau potentiel soit en réalité nulle, il faut qu'il y ait encore sur les armatures des quantités d'électricité qui occasionneraient par elles-mêmes la différence de niveau potentiel  $-(U - U')$ . En appelant ces quantités d'électricité  $Q_1$  et  $-Q_1$  nous aurons pour les déterminer l'équation suivante, qui correspond à l'équation (o) :

$$(r) \quad Q_1 = \frac{s}{4\pi c} (U - U');$$

ou bien, en remplaçant  $U - U'$  par sa valeur donnée dans (p) :

$$(s) \quad Q_1 = \frac{3g}{1+2g} Q.$$

Si l'on abandonne le carreau ou la bouteille pendant quelque temps à eux-mêmes, la polarité du verre diminue jusqu'à ce qu'elle devienne égale à celle qui peut être maintenue par les quantités d'électricité qui se trouvent encore sur les armatures. La différence de niveau potentiel correspondant à cette moindre polarité, et que nous nommerons  $U_1 - U_1'$ , doit être avec les quantités d'électricité  $Q_1$  et  $-Q_1$  dans le même rapport que la différence de niveau potentiel  $U - U'$ , correspondant à la polarité primitive, avec les quantités d'électricité primitives  $Q$  et  $-Q$ . Nous pourrions donc écrire conformément aux équations (p) et (s) :

$$(t) \quad U_1 - U_1' = \frac{4\pi c}{s} \cdot \frac{3g}{1+2g} Q_1 = \frac{4\pi c}{s} \left( \frac{3g}{1+2g} \right)^2 Q.$$

Si l'on opère de nouveau une décharge, en réunissant les deux armatures pendant un temps très-court, il restera sur celles-ci les quantités d'électricité  $Q_2$  et  $-Q_2$  qui seront avec la différence  $U_1 - U_1'$  dans le même rapport que  $Q_1$  et  $-Q_1$  avec la différence  $U - U'$ . D'après cela, nous aurons, conformément aux équations (s) et (t) :

$$(u) \quad Q_2 = \frac{s}{4\pi c} (U_1 - U_1') = \left( \frac{3g}{1+2g} \right)^3 Q.$$

On obtiendra de même les équations suivantes pour la différence de niveau potentiel  $U_2 - U_2'$  correspondant à la polarité qui persiste encore quelque temps après la seconde décharge, ainsi que pour les quantités d'électricité  $Q_3$  et  $-Q_3$  qui restent encore sur les armatures après la troisième décharge :

$$(v) \quad Q_3 = \frac{s}{4\pi c} (U_2 - U_2') = \left( \frac{3g}{1+2g} \right)^3 Q,$$

et ainsi de suite.

Les équations précédentes prennent une forme plus simple, si l'on y introduit la quantité  $m$  déterminée par

$$(w) \quad m = \frac{3g}{1+2g}$$

et que nous appellerons *coefficient de résidu*. Ces équations s'écriront alors :



$$(x) \quad \left\{ \begin{array}{l} Q_1 = \frac{s}{4\pi c} (U - U') = mQ; \\ Q_2 = \frac{s}{4\pi c} (U_1 - U_1') = m^2Q; \\ Q_3 = \frac{s}{4\pi c} (U_2 - U_2') = m^3Q; \\ \text{etc.} \end{array} \right.$$

Il reste encore à déterminer le potentiel de toute l'électricité sur elle-même dans ces différents états successifs.

D'après ce que nous avons dit dans le Mémoire précédent, on obtiendra ce potentiel en multipliant chaque élément d'électricité par le niveau potentiel correspondant, en effectuant l'intégration relative à toutes les quantités d'électricité décomposée existantes, et en multipliant l'intégrale par  $\frac{1}{2}$ .

Nous effectuerons d'abord cette détermination pour l'état qui a lieu après la charge primitive, c'est-à-dire avant la première décharge. Les quantités d'électricité auxquelles doit s'étendre l'intégration sont d'abord les quantités  $Q$  et  $-Q$  qui se trouvent sur les armatures, et en second lieu toutes les petites quantités d'électricité qui se trouvent sur les particules de verre polarisées.

Ces dernières peuvent s'éliminer très-simplement. En effet, lorsqu'une particule de verre conductrice a été polarisée électriquement par influence jusqu'à ce qu'elle ait atteint l'état d'équilibre, le niveau potentiel est constant dans cette particule. Comme, en outre, les quantités d'électricité décomposée qui y sont répandues se partagent également en positives et en négatives, la partie de l'intégrale relative à ces quantités d'électricité sera nulle. Il en sera de même pour toutes les particules conductrices, et par suite on peut immédiatement évaluer à zéro toute la partie de l'intégrale qui est relative aux quantités d'électricité décomposée répandues sur les particules conductrices du verre.

Il ne reste donc plus à considérer que les quantités d'électricité  $Q$  et  $-Q$  qui se trouvent sur les armatures. Comme, sur chacune d'elles, le niveau potentiel est constant, à savoir  $V + U$  sur l'une, et  $V' + U'$  sur l'autre, la partie de l'intégrale dont il s'agit se réduira pour chacune de ces deux quantités d'électricité à un simple produit, qui sera  $Q(V + U)$  pour la première et  $-Q(V' + U')$  pour la seconde; on obtiendra ainsi pour le potentiel de toute l'électricité sur elle-même, que nous appellerons  $W$ , l'équation :

$$(y) \quad W = \frac{1}{2} Q (V + U - V' - U').$$

Au moyen de l'équation (g), qui s'écrira après y avoir remplacé la fraction  $\frac{1-g}{1+2g}$  par la différence  $1 - m$  en vertu de (w) :

$$V + U - V' - U' = -\frac{4\pi c}{s} (1 - m) Q,$$

on obtiendra :

$$(z) \quad W = -\frac{2\pi c}{s} (1 - m) Q^2.$$

Si le verre ne s'était pas polarisé, mais agissait simplement comme isolant, les niveaux potentiels des deux armatures seraient  $V$  et  $V'$ , et les quantités d'électricité  $Q$  et  $-Q$  qui se trouvent sur les armatures seraient les seules quantités d'électricité décomposée existantes. Le potentiel de toute l'électricité sur elle-même serait donc alors :

$$\frac{1}{2} (QV - QV') = \frac{1}{2} Q (V - V').$$

Si l'on y met pour  $V - V'$  la valeur donnée par (o), l'on aura :

$$-\frac{2\pi c}{s} Q^2.$$

On obtient la même expression si dans (z) l'on fait  $m = 0$ . On voit en comparant entre elles ces deux expressions que la polarité du verre a rendu le potentiel plus petit, dans le rapport de  $1 - m$  à 1, qu'il ne l'eût été pour une même charge, s'il n'y avait pas eu de polarité.

Avant de poursuivre, et de rechercher comment le potentiel de toute l'électricité sur elle-même se modifie par les décharges, il sera utile de donner encore quelque développement à ce qui précède, en décomposant en certaines parties la valeur de ce potentiel déterminée par l'équation (z).

A cet effet, nous partagerons l'électricité qui se trouve sur chaque armature en deux parties, la quantité  $Q$  en  $Q_1$  et  ${}_1Q$ , et de même  $-Q$  en  $-Q_1$  et  $-{}_1Q$ . Les quantités  $Q_1$  et  $-Q_1$  sont celles que nous avons déjà considérées plus haut, c'est-à-dire celles qui par elles-mêmes occasionneraient la différence de niveau potentiel  $-(U - U')$ . Pour déterminer ces quantités, nous avons les équations (r) et (s), qui s'écrivent en y introduisant la lettre  $m$  :

$$(aa) \quad Q_1 = \frac{s}{4\pi c} (U - U') = mQ.$$

Les deux autres quantités  ${}_1Q$  et  $-{}_1Q$  sont celles qui occasionneraient par elles-mêmes la différence de niveau potentiel  $V + U - V' - U'$ , et elles seront de même déterminées par les équations :

$$(bb) \quad {}_1Q = -\frac{s}{4\pi c} (V + U - V' - U') = (1 - m)Q.$$

Imaginons maintenant que toutes les quantités d'électricité décomposée existantes soient partagées en deux systèmes. Le premier système  $S_1$  renfermera les deux quantités  $Q_1$  et  $-Q_1$ , et en outre toutes les quantités d'électricité décomposée qui sont à l'intérieur du verre, c'est-à-dire celles qui se trouvent sur les particules de verre polarisées. Le second système  ${}_1S$  ne renfermera que les deux quantités  ${}_1Q$  et  $-{}_1Q$ .

D'après cela, le potentiel de toute l'électricité sur elle-même, représenté par  $W$ , se divisera dans les trois parties suivantes :

1) Le potentiel du système  $S_1$  sur lui-même, que nous appellerons  $W_1$ ;

2) Le potentiel du système  ${}_1S$  sur lui-même, que nous appellerons  ${}_1W$ ;

3) Le potentiel du système  $S_1$  sur le système  ${}_1S$  que nous appellerons  ${}_1W_1$ ;

Nous pourrions donc poser :

$$W = W_1 + {}_1W + {}_1W_1.$$

La valeur du potentiel  ${}_1W_1$  du second membre peut se déterminer immédiatement. Nous l'obtiendrons en multipliant chacun des éléments d'électricité qui appartiennent au système  ${}_1S$  par la valeur de la fonction potentielle du système  $S_1$  pour le point considéré, et en intégrant relativement à tous les éléments d'électricité qui appartiennent au système  ${}_1S$ , par suite, relativement aux quantités  ${}_1Q$  et  $-{}_1Q$ . Ces quantités d'électricité se trouvent sur les deux armatures. Or, le système  $S_1$  est précisément déterminé de telle sorte que la différence de niveau potentiel des armatures est nulle pour ce système; car les quantités d'électricité décomposée qui se trouvent sur les particules polarisées du verre occasionneraient par elles-mêmes la différence de niveau potentiel  $U - U'$ , et les quantités d'électricité  $Q_1$  et  $-Q_1$  occasionneraient par elles-mêmes la différence de niveau potentiel  $-(U - U')$ , qui est égale et de signe contraire à la précédente; et par conséquent

la détruit. D'après cela, l'intégrale dont il est question plus haut doit aussi donner zéro pour résultat, et nous aurons ainsi :

$${}_1W = 0.$$

Par là, l'équation précédente devient :

$$W = W_1 + {}_1W,$$

que nous écrivons sous la forme suivante :

$$(cc) \quad W_1 = W - {}_1W.$$

Des deux potentiels du second membre, le premier est déterminé par l'équation (z) qui donne :

$$W = -\frac{2\pi c}{s} (1 - m)Q^2.$$

Le second, c'est-à-dire le potentiel du système composé des deux quantités  ${}_1Q$  et  $-{}_1Q$  sur lui-même, sera déterminé par l'équation suivante, puisque la différence de niveau potentiel correspondante à ces deux quantités d'électricité, est  $V + U - V' - U'$  :

$${}_1W = \frac{1}{2} {}_1Q (V + U - V' - U'),$$

équation qui, au moyen de (bb), devient :

$${}_1W = -\frac{2\pi c}{s} (1 - m)^2 Q^2.$$

Substituant ces valeurs de  $W$  et de  ${}_1W$  dans l'équation (cc), on aura :

$$(dd) \quad W_1 = -\frac{2\pi c}{s} (1 - m) m Q^2.$$

Après cette détermination, il est très-nécessaire d'indiquer les changements que subit le potentiel de toute l'électricité sur elle-même pendant chaque décharge et après celle-ci.

Immédiatement après la première décharge, il se trouve sur les garnitures les quantités d'électricité  $Q_1$  et  $-Q_1$ , et la polarité du verre reste invariable. Toutes les quantités d'électricité décomposée existantes après la première décharge forment donc précisément le système  $S_1$ , et le potentiel de ces quantités sur elles-mêmes a, par suite, la valeur  $W_1$  déterminée précédemment.



mettre que ce travail se partage entre le circuit conducteur et le verre d'après le rapport de leur résistance à la conductibilité; et si l'on regarde celle du verre comme très-grande relativement à celle du circuit, on pourra regarder toute la dernière partie du travail comme effectuée dans le verre. On obtiendra ainsi :

$$(kk) \left\{ \begin{array}{l} \text{Travail à l'extérieur du verre} = W_1 - W = \frac{2\pi c}{s}(1 - m)^2 Q^2 \\ \text{— l'intérieur — — — — } W_1 = \frac{2\pi c}{s}(1 - m) m Q^2. \end{array} \right.$$

Si nous comparons les résultats que nous venons d'obtenir à ceux des calculs effectués dans le Mémoire précédent, nous en concluons ce qui suit. Nous y avons établi pour le potentiel de toute l'électricité sur elle-même une expression (16) qui, si l'on y remplace  $k$  par la valeur simplifiée  $4\pi c$  et  $q$  par  $Q$ , prend la forme déjà rappelée plus haut :

$$W = - \frac{2\pi c}{s} Q^2,$$

et nous y avons considéré en outre le travail total qui répond à l'accroissement de ce potentiel jusqu'à la valeur 0, c'est-à-dire le travail

$$\frac{2\pi c}{s} Q^2$$

comme effectué à l'extérieur du verre. D'après les résultats que nous venons d'obtenir au contraire, si nous supposons que la décharge a lieu sans que la communication soit interrompue, le travail effectué à l'extérieur du verre est seulement :

$$\frac{2\pi c}{s} (1 - m)^2 Q^2.$$

La valeur adoptée plus haut est donc à diminuer dans le rapport constant de  $(1 - m)^2$  à 1 (rapport qui dépend de la nature du verre), dans le cas où l'on veut tenir compte, comme nous venons de le faire, des modifications qui se présentent dans le verre. Or, comme toutes les comparaisons que nous avons établies précédemment avec l'expérience se rapportaient aux valeurs relatives et non aux valeurs absolues du travail effectué par les forces électriques, les conclusions que nous en avons déduites seront encore valables dans le cas de l'analyse plus complète du phénomène.

Je suis loin de vouloir donner l'analyse exposée dans cette addition comme une théorie complète de la formation du résidu. Les développements précédents ont pour base une hypothèse déterminée sur l'exactitude ou la probabilité de laquelle les avis peuvent être partagés. Moi-même je ne voudrais pas me rendre garant, sous sa forme absolue, de l'hypothèse que le verre renferme des corpuscules conducteurs qui seraient séparés les uns des autres par des intervalles absolument dépourvus de conductibilité. Je n'y ai attaché une plus grande importance que celle que je lui aurais attribuée sans cela, qu'à cause de cette circonstance, qu'en y ajoutant une supposition accessoire définie plus haut, ces résultats conviennent également à l'autre hypothèse d'après laquelle les particules du verre sont déjà polarisées d'avance électriquement, et sont simplement orientées par la force extérieure qui agit sur elles.

Quoi que l'on puisse penser, du reste, de l'hypothèse qui sert de base à ces calculs, ils pourront toujours servir à donner une idée de la nature de l'influence que peut exercer une modification qui aurait lieu dans l'intérieur du verre, sur les états électriques successifs du carreau ou de la bouteille, et par suite sur les effets de la décharge.

Mais en même temps, à cause de l'incertitude qui règne encore sur la modification qui a lieu dans le verre, on reconnaîtra que les développements effectués dans le Mémoire précédent ne perdent pas de leur valeur parce qu'on a négligé cette modification. Dans des circonstances où il se présente un effet accessoire de cette nature qui est encore inconnu, il est toujours utile de se faire une idée claire des résultats auxquels on arriverait sans cet effet. Si l'on parvient plus tard à le déterminer plus exactement, on pourra alors chercher à en tenir compte dans le calcul. Dans le cas actuel, comme nous l'avons vu par l'analyse particulière qui précède, les modifications que l'on doit introduire dans les formules relatives à l'hypothèse simplifiée, pour les rendre applicables aux phénomènes réels un peu plus compliqués, ne sont que de peu d'importance. En outre, elles sont d'une nature telle, qu'il est aisé de les introduire postérieurement, et qu'elles n'apportent aucun changement essentiel aux résultats fondamentaux qui ont été déduits de l'hypothèse simplifiée.

## MÉMOIRE XI.

SUR LE TRAVAIL PRODUIT ET LA CHALEUR ENGENDRÉE  
DANS LE CONDUCTEUR  
PAR UN COURANT ÉLECTRIQUE STATIONNAIRE.

*Ann. de Pogg.*, livraison de novembre 1852, t. LXXXVII, p. 415; *Scientific Memoirs, Natural Philosophy*, edited by John Tyndall and William Francis, page 200.

Ce Mémoire forme la suite du précédent; dans ce dernier, j'ai étudié les effets d'une décharge instantanée; ici, je chercherai à appliquer les mêmes considérations au courant électrique continu. Mais je me bornerai, pour le moment, à un cas particulier. Je supposerai que le courant se trouve dans un état stationnaire et je ne le considérerai qu'à l'intérieur d'un conducteur déterminé; relativement à celui-ci, j'admettrai : 1) qu'il n'éprouve aucune modification, ni mécanique, ni chimique, de la part du courant; 2) qu'il n'est le siège d'aucune force électromotrice propre, ce qui sera le cas s'il est partout composé de la même matière, et s'il se trouve partout dans le même état; enfin 3) qu'il n'y a aucun effet d'induction entre lui et d'autres conducteurs ou aimants.

Dans ce cas, le seul effet que produise le courant électrique est l'échauffement du conducteur. Les lois de cet échauffement ont été déterminées empiriquement par Joule <sup>1)</sup>, Lenz <sup>2)</sup>, et Becquerel <sup>3)</sup>, pour le cas le plus ordinaire, où le

1) *Phil. Mag.*, sér. 3, v. 19, p. 264; et sér. 4, v. 3, p. 486.

2) *Ann. de Pogg.*, t. LXI, sér. 44.

3) *Ann. de chim. et de phys.*, sér. 3, t. IX, p. 21.

conducteur a la forme d'un fil; ces physiiciens ont trouvé que la chaleur produite dans un fil, pendant l'unité de temps, est proportionnelle à la résistance, à la conductibilité et au carré de l'intensité du courant. Parmi les travaux théoriques qui traitent de ce sujet, je dois surtout mentionner un Mémoire de W. Thomson inséré dans le *Phil. Mag.* <sup>1)</sup>. Les résultats de son Mémoire, pour autant qu'ils se rapportent au même sujet, concordent avec ceux du mien en ce sens qu'ils démontrent la nécessité théorique de ces lois; toutefois la marche que suit Thomson pour arriver à ses théorèmes diffère beaucoup de la mienne, ainsi que la forme même de ces théorèmes. Il part des lois de l'induction électromagnétique et s'appuie en outre sur la loi d'Ohm; tandis que je ne suppose que cette dernière sous la forme que Kirchhoff lui a donnée; en outre, il s'occupe exclusivement d'un conducteur linéaire, tandis que mon analyse est indépendante de la forme du conducteur, et s'applique, par suite, au conducteur linéaire, comme cas particulier. C'est pour ces motifs que j'ai cru pouvoir traiter ce sujet après lui; en outre, le théorème que j'énonce par la suite me semble présenter un intérêt particulier à cause de sa grande ressemblance avec celui que j'ai énoncé plus haut pour l'électricité statique <sup>2)</sup>.

La loi d'Ohm, en tant qu'elle est relative aux phénomènes qui se passent à l'intérieur d'un conducteur homogène, peut s'énoncer d'une manière générale sous la forme suivante. Soit  $d\omega$  un élément de surface quelconque à l'intérieur du conducteur;  $N$  la normale à cet élément;  $i d\omega$  la quantité d'électricité qui le traverse pendant l'unité de temps,  $i$  étant positif ou négatif suivant que le courant se meut relativement à  $N$  du côté négatif au côté positif, ou *vice versa*; on aura l'équation:

$$(1) \quad i = k \frac{dV}{dN};$$

1) Sér. 4, v. 2, p. 551.

2) [V. p. 53].

où  $k$  désigne le pouvoir conducteur du corps, et  $V$  une fonction qui ne dépend que des coordonnées, aussitôt que le courant est arrivé à l'état stationnaire.

En effet, en chaque point du conducteur parcouru par le courant, doit agir une force qui maintient l'électricité en mouvement malgré la résistance qu'elle a continuellement à vaincre; et le coefficient différentiel  $\frac{dV}{dN}$  représente évidem-

ment la composante de cette force estimée suivant la direction de la normale  $N$ . Mais, à part ce point, la signification physique de la fonction  $V$  était auparavant douteuse. Ohm nomme la quantité représentée par cette fonction la *force électroscopique*, et il la définit la *densité de l'électricité* au point considéré du conducteur<sup>1)</sup>. Mais Kirchoff<sup>2)</sup> a objecté avec raison que cette manière de voir est en contradiction avec un théorème connu d'électrostatique. D'après elle, en effet, l'électricité devrait rester en repos dans un conducteur si elle était répandue, dans tout son volume, avec la même densité; tandis qu'il est bien connu que l'électricité libre d'un corps, la seule dont il puisse être ici question, puisqu'elle est la seule qui exerce une action<sup>3)</sup>, que cette électricité, disons-nous, à l'état de repos, n'est répandue que sur la surface du corps.

1) *Die galvanische Kette, mathematisch bearbeitet* von D<sup>r</sup> G. S. Ohm\*, p. 95 et autres.

2) *Ann. de Pogg.*, t. LXXVIII, p. 506; et *Phil. Mag.*, v. 37, p. 463.

3) [Il ne sera pas inutile de définir, d'une manière précise, ce que nous entendons par *électricité libre*. Si l'on part de l'hypothèse qu'il existe deux électricités, et qu'un corps à l'état neutre renferme dans chacun de ses éléments la même quantité de l'une et de l'autre, tandis qu'à l'état électrique il renferme l'une ou l'autre en excès, c'est cet excès que nous appelons l'électricité libre. Si l'on part, au contraire, de l'hypothèse qu'il n'existe qu'une seule électricité, et qu'à l'état neutre un corps renferme dans chacun de ses éléments une certaine quantité normale d'électricité dont la force est compensée par une force contraire émanant des particules du corps, tandis qu'à l'état électrique il renferme trop ou trop peu d'électricité, on devra entendre par électricité libre, la différence qui existe en plus ou

\* *Théorie mathématique de la chaîne galvanique* par Ohm.

Cette objection pourrait faire naître des doutes sur l'exactitude théorique de la loi d'Ohm; toutefois Kirchoff lui-même a démontré que cette loi peut parfaitement se mettre en harmonie avec les principes de l'électrostatique, et il a fait voir quelle est la signification que l'on doit attribuer, dans ce but, à la fonction  $V$ .

Comme nous l'avons dit,  $\frac{dV}{dN}$  représente la composante de la force accélératrice agissant au point considéré, estimée suivant la direction de la normale  $N$ ; de même, les composantes de cette force suivant les trois axes seront naturellement représentées par  $\frac{dV}{dx}$ ,  $\frac{dV}{dy}$  et  $\frac{dV}{dz}$ . Cela indique que cette force provient d'attractions et de répulsions exercées par des points fixes, et dont l'intensité ne peut être fonction *que de la distance*, et non de la direction dans laquelle se trouve le point agissant; mais la loi de cette action reste encore arbitraire. Cette loi peut se déduire d'autres raisons, puisque ces attractions et répulsions ne peuvent être exercées, dans le cas qui nous occupe, que par l'électricité elle-même; et que pour cette force les attractions et les répulsions sont *inversement proportionnelles au carré de la distance*. De là résulte que la fonction  $V$  doit être simplement considérée comme la *fonction potentielle de la quantité totale d'électricité libre*<sup>1)</sup>.

L'objection mentionnée plus haut est donc levée; car, au moyen de cette signification de la fonction  $V$ , l'équation  $V = \text{const.}$ , qui exprime, en vertu de (1), qu'il n'y a pas de

en moins entre la quantité d'électricité existante et la quantité normale.

Comme l'expression d'*électricité libre* est quelquefois employée dans un autre sens, il eût peut-être mieux valu employer ici celle d'*électricité décomposée*. 1866.]

1) C'est pourquoi j'ai employé pour représenter cette fonction, que Ohm et Kirchoff désignent par  $u$ , la lettre  $V$ , par laquelle j'ai représenté la fonction potentielle dans mon précédent Mémoire; j'ai également dû changer le signe, afin de rendre complète la concordance avec la notation précédente.

courant, est la même que l'équation de condition que donne l'électrostatique pour l'état d'équilibre.

En outre, au moyen de ces significations de  $V$ , il est facile, comme Kirchhoff l'a montré, de déterminer où se trouve l'électricité libre dans le cas d'un courant stationnaire. En effet, pour que le courant soit stationnaire, il faut que la quantité d'électricité contenue dans chaque élément de volume soit constante; et, par suite, la quantité d'électricité qui entre dans un élément de volume pendant un certain temps doit être égale à celle qui sort de cet élément pendant le même temps. Si nous considérons un élément  $dx dy dz$  en un point  $(x, y, z)$ , nous aurons, d'après l'équation (1), pour la quantité d'électricité qui entre dans cet élément par la première des deux faces  $dy dz$

$$k dy dz \frac{dV}{dx},$$

et pour la quantité qui sort par l'autre face

$$k dy dz \left( \frac{dV}{dx} + \frac{d^2V}{dx^2} dx \right);$$

l'excès de la seconde sur la première sera donc

$$k dx dy dz \frac{d^2V}{dx^2}.$$

Pour les deux faces  $dx dz$  on obtiendra de même l'excès

$$k dx dy dz \frac{d^2V}{dy^2},$$

et pour les deux faces  $dx dy$ :

$$k dx dy dz \frac{d^2V}{dz^2}.$$

La somme de ces trois expressions donne l'excès de toute la quantité d'électricité qui sort de l'élément sur celle qui y entre; et comme cet excès doit être nul, on aura:

$$(2) \quad \frac{d^2V}{dx^2} + \frac{d^2V}{dy^2} + \frac{d^2V}{dz^2} = 0.$$

Or, d'après un théorème connu sur la fonction potentielle, cette équation prouve que le point  $(x, y, z)$  est *extérieur* à la masse dont  $V$  est la fonction potentielle; et comme ce résultat s'applique à tous les points du conducteur, il s'ensuit que l'électricité libre ne peut pas se trouver à l'intérieur de celui-ci, et que, dans un courant stationnaire, comme à l'état d'équilibre, elle est accumulée à la surface.

La circonstance que l'électricité en mouvement dans l'intérieur du conducteur n'exerce ni attraction ni répulsion, doit s'expliquer différemment suivant qu'on suppose qu'il existe *deux* électricités ou qu'il n'en existe *qu'une seule*. Dans la première hypothèse on doit admettre qu'il se trouve à chaque instant dans chaque élément de volume à l'intérieur du conducteur la même quantité des deux électricités, et que celles-ci se meuvent en deux courants égaux dans des directions opposées. Dans l'autre hypothèse on suppose, comme on sait, qu'un élément de volume d'un corps qui renferme une certaine quantité normale d'électricité n'exerce aucune action sur une autre particule d'électricité, parce que la répulsion de l'électricité est compensée par une certaine autre force, et, d'un autre côté, qu'il ne se présente de répulsion ou d'attraction effective que quand l'élément de volume renferme trop ou trop peu d'électricité; dans cette hypothèse on doit admettre, pour le cas d'un courant stationnaire, que chaque élément de volume à l'intérieur du conducteur renferme constamment la quantité d'électricité normale.

Ce n'est pas ici le lieu de discuter la probabilité intrinsèque de l'une ou de l'autre hypothèse; car, pour la validité des conclusions qui suivent, il est indifférent que nous nous décidions pour la première ou la seconde; nous pourrions donc choisir celle qui nous offrira le plus de facilité. Dans mes précédents Mémoires sur l'électrostatique j'ai adopté, pour simplifier les idées, la première hypothèse; dans celui-ci, le même but me fera adopter la seconde. Pour traduire les con-

sidérations suivantes dans la première hypothèse, au lieu d'admettre un seul courant qui transporte pendant l'unité de temps à travers une surface donnée la quantité d'électricité  $Q$  dans une seule direction, on n'aura qu'à admettre deux courants qui transportent les quantités d'électricité  $\frac{1}{2}Q$  et  $-\frac{1}{2}Q$  en sens contraires, et à appliquer à ces deux courants séparément les résultats qui se rapportent ici au courant unique.

Cherchons maintenant à déterminer le travail effectué par la force qui agit, à l'intérieur du conducteur, dans le mouvement de l'électricité.

Considérons un élément d'électricité  $dq$  en mouvement sur le chemin  $s$ . La composante de la force accélératrice estimée suivant la direction du chemin sera, en chaque point de celui-ci,  $\frac{dV}{ds}$ ; et, par suite, celle de la force motrice qui agit sur  $dq$  sera  $dq \cdot \frac{dV}{ds}$  (1). Le travail effectué par cette force le long du chemin  $ds$  sera donc égal à :

$$(3) \quad dq \cdot \frac{dV}{ds} ds,$$

et, par suite, le travail effectué le long du chemin compris entre  $s_0$  et  $s_1$  sera égal à :

$$(4) \quad dq \int_{s_0}^{s_1} \frac{dV}{ds} ds = (V_1 - V_0) dq,$$

où  $V_0$  et  $V_1$  désignent les valeurs de  $V$  correspondantes à  $s_0$  et  $s_1$ .

On voit d'abord par là que ce travail est complètement déterminé par les valeurs initiales et finales de la fonction po-

1) [Ce que nous nommons ici la composante de la force estimée suivant la direction du chemin est, en même temps, la force totale, puisque chaque particule d'électricité doit se mouvoir suivant la direction de la force qui agit au point qu'elle occupe. 1866.]

tentielle qui répondent aux extrémités du chemin, sans qu'il soit nécessaire de connaître le chemin lui-même. En outre le produit  $V \cdot dq$  est le *potentiel* (1) de l'électricité libre sur l'élément  $dq$ , de sorte que l'expression précédente représente l'accroissement qu'a subi ce potentiel depuis  $s_0$  jusqu'à  $s_1$ ; et comme cette même expression s'applique à tout autre élément d'électricité et peut s'étendre, par suite, à une quantité finie d'électricité, on aura le théorème suivant :

*Le travail, effectué pendant un mouvement déterminé d'une quantité d'électricité, par la force qui agit dans le conducteur, est égal à l'accroissement qu'a acquis, pendant ce mouvement, le potentiel de cette quantité d'électricité et de l'électricité libre l'une sur l'autre.*

Dans ce qui précède nous nous sommes représenté le mouvement de l'électricité comme si une quantité déterminée de celle-ci parcourait tout le chemin considéré; mais il se peut faire que ce mouvement affecte un tout autre caractère. Si l'on suppose, par exemple, que chaque molécule matérielle soit pourvue d'une certaine quantité d'électricité, et si l'on imagine un nombre de molécules semblables 1, 2, 3, 4, etc., disposées à la suite les unes des autres, le mouvement de l'électricité pourra se faire de telle sorte qu'une petite quantité passe de 1 à 2, qu'une autre quantité égale passe de 2 à 3, une autre égale de 3 à 4, et ainsi de suite. Mais, pour la validité du théorème précédent, il est indifférent que l'on admette l'un ou l'autre de ces mouvements, car il suffit que toutes les parties du chemin total soient parcourues par une quantité égale, et non par la même quantité d'électricité.

Au moyen de ce théorème il sera facile de déterminer le travail effectué pendant l'unité de temps dans une portion quelconque d'un conducteur parcouru par un courant stationnaire.

Soit donnée une surface fermée limitant une partie de

1) Je fais ici entre *fonction potentielle* et *potentiel* la distinction que j'ai établie dans mes précédents Mémoires. [V. p. 49.]



l'espace occupé par le conducteur; il suffira de déterminer l'accroissement du potentiel pour chaque particule d'électricité qui traverse cet espace fermé pendant l'unité de temps; ou bien, ce qui revient au même, on n'aura qu'à multiplier cette quantité d'électricité par les valeurs que prendra la fonction potentielle aux points d'entrée et de sortie, et à soustraire ces deux produits l'un de l'autre. La somme de toutes ces différences donne la quantité de travail cherchée, et l'on peut la représenter aisément sous la forme suivante. Soient  $d\omega$  un élément de surface de l'espace fermé, et  $i d\omega$  la quantité d'électricité qui le traverse pendant l'unité de temps, quantité qui sera positive ou négative suivant qu'elle sort de cet espace ou qu'elle y entre; enfin, soit  $W$  le travail effectué à l'intérieur de cet espace; on aura :

$$(I.) \quad W = \int V i d\omega,$$

où l'intégrale doit s'étendre à toute la surface. Si l'on y fait, d'après (1) :

$$= k \frac{dV}{dN},$$

où la normale  $N$  est positive vers l'extérieur, on pourra écrire cette équation sous la forme :

$$(Ia.) \quad W = k \int V \frac{dV}{dN} d\omega.$$

A ces équations se relie immédiatement celles qui déterminent la *chaleur produite* à l'intérieur de l'espace fermé.

Le travail effectué dans celui-ci doit, en effet, être accompagné d'un égal accroissement de force vive. Ce travail est représenté complètement dans le cas actuel par l'équation (I.) ou (Ia.), puisque nous avons exclu tous les autres effets dans lesquels se présente un travail, comme, par exemple, l'électrolyse. Dans la force vive, nous devons à la rigueur considérer non-seulement la masse matérielle du conducteur, mais encore l'électricité. Les particules d'électricité peuvent être,

en effet, accélérées ou retardées sur leur trajectoire, car la condition de l'état stationnaire exige bien que la vitesse soit invariable en chaque lieu du conducteur, mais non qu'elle soit la même en différents lieux. Si, par exemple, le courant parcourt un conducteur de sections très-différentes, le mouvement de l'électricité peut être plus rapide dans les sections étroites que dans les plus larges, de même que l'eau d'un fleuve coule plus rapidement aux lieux où son lit se rétrécit. Toutefois, comme il n'est pas certain que l'électricité soit douée d'inertie, ni par suite qu'elle ait de la force vive lorsqu'elle est en mouvement; comme, de plus, en admettant même qu'il en soit ainsi, il ne s'agit pas ici de toute la force vive, mais seulement de ses variations, nous pouvons pour le moment les laisser de côté <sup>1)</sup>. Nous n'avons donc à considérer que la force vive de la masse du conducteur; et comme par hypothèse il ne se produit aucun mouvement appréciable dans sa masse, il ne reste que l'accroissement ou la diminution de la quantité de chaleur. Ce résultat peut s'exprimer brièvement comme suit : tout le travail est employé à vaincre la résistance à la conductibilité, et il a pour résultat la production d'une quantité de chaleur équivalente, absolument comme le travail qui est employé à vaincre le frottement.

En appelant  $A$  l'équivalent calorifique de l'unité de travail et  $H$  la chaleur produite pendant l'unité de temps dans l'espace fermé, on aura :

$$(5) \quad H = A \cdot W,$$

et, par suite, en vertu de (I.) et (Ia.) :

1) Je ferai remarquer ici que nous en avons agi de même tacitement en admettant la loi d'Ohm. Car si l'équation (1)  $i = k \frac{dV}{dN}$  est exacte, la vitesse de l'électricité en un point donné ne dépend en grandeur et en direction que de la force qui agit en ce point, et par suite l'inertie de l'électricité doit être ou nulle ou tellement faible, que la force nécessaire pour produire les accélérations qui ont lieu dans le conducteur, est négligeable à côté de celle qui est nécessaire pour vaincre la résistance à la conductibilité.

$$(II.) \quad H = A \cdot \int V id\omega$$

$$(IIa.) \quad H = A \cdot k \int V \frac{dV}{dN} d\omega.$$

Les intégrales qui se présentent dans les équations (I.), (Ia.), (II.) et (IIa.) se simplifient généralement beaucoup dans l'application.

Si la surface qui ferme l'espace considéré est en partie celle du conducteur, et si nous négligeons la faible partie d'électricité que celui-ci cède à l'air ambiant à côté de la quantité d'électricité qui le parcourt, nous n'aurons pas à tenir compte dans l'intégration de cette partie de la surface. Si le conducteur, comme c'est ordinairement le cas, est un corps fort étendu en longueur, et que l'électricité parcourt dans le sens de celle-ci, et si nous considérons par exemple une partie de ce corps comprise entre deux sections, nous n'aurons à étendre les intégrales qu'aux surfaces de ces deux sections.

Si, en outre, le conducteur a une forme approximativement prismatique ou cylindrique au lieu où se trouve l'une de ces sections, de sorte qu'on peut admettre que les particules d'électricité se meuvent toutes parallèlement à l'axe, la force motrice devra avoir cette même direction. Si l'on choisit donc un système de coordonnées rectangulaires tel que l'axe des  $x$  soit parallèle à l'axe du conducteur,  $\frac{dV}{dx}$  représentera

toute la force motrice, et  $\frac{dV}{dy}$  ainsi que  $\frac{dV}{dz}$  seront nuls. Il s'ensuit que, si la section est normale à l'axe,  $V$  doit être constant à l'intérieur de celle-ci, et l'on peut donc écrire :

$$\int V id\omega = V \int id\omega.$$

L'intégrale  $\int id\omega$ , prise négativement ou positivement, suivant que cette section est la première ou la seconde rela-

tivement à la direction du courant, représente toute la quantité d'électricité qui traverse cette section pendant l'unité de temps; cette quantité s'appelle habituellement l'intensité du courant, et nous la représenterons par  $J$ , de sorte que l'expression précédente deviendra :

$$\pm V \cdot J.$$

Admettons maintenant que les mêmes conditions soient remplies pour l'autre section et désignons respectivement par  $V_0$  et  $V_1$  les valeurs de  $V$  correspondantes à la première et à la seconde section, le travail effectué à l'intérieur de toute cette portion du conducteur sera :

$$(6) \quad W = (V_1 - V_0) \cdot J,$$

et la chaleur produite :

$$(7) \quad H = A(V_1 - V_0) \cdot J.$$

Or d'après la loi d'Ohm :

$$(8) \quad J = \frac{V_1 - V_0}{l},$$

où  $l$  désigne la résistance à la conductibilité de la portion comprise entre les deux sections; de sorte que les deux équations précédentes deviendront :

$$(9) \quad W = l \cdot J^2$$

$$(10) \quad H = A \cdot l \cdot J^2.$$

La dernière de ces équations renferme les deux lois trouvées par Joule et confirmées par Lenz et Becquerel, que nous avons mentionnées au commencement de notre travail.

## MÉMOIRE XII.

SUR L'APPLICATION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA  
CHALEUR AUX PHÉNOMÈNES THERMO-ÉLECTRIQUES.

Lu à l'Académie de Berlin en novembre 1853, publié dans les *Ann. de Pogg.*,  
livraison de décembre 1853, t. XC, p. 513.

Dans le Mémoire précédent, nous n'avons étudié les effets d'un courant supposé stationnaire qu'à l'intérieur d'un conducteur *homogène*; nous avons admis en outre 1) que celui-ci n'éprouve de la part du courant aucune modification ni mécanique ni chimique, et 2) qu'il ne se présente aucun effet d'induction entre lui et d'autres conducteurs ou aimants. Dans ce cas nous n'avions à considérer que la force qui surmonte la résistance à la conductibilité; nous avons déterminé le travail effectué par cette force, ainsi que la production de chaleur liée à ce travail, et nous avons démontré la concordance de nos résultats avec l'expérience.

Dans le présent Mémoire nous conserverons les deux dernières conditions précédentes; mais au lieu d'un conducteur homogène, nous en supposerons un composé de plusieurs substances conductrices sans électrolyse; et c'est surtout sur les phénomènes qui se passent aux surfaces de contact de deux de ces substances que nous devons porter notre attention.

On regarde habituellement comme un fait suffisamment démontré par des expériences électroscopiques, qu'au contact de deux substances différentes, il naît entre elles une différence de tension électrique, qui provient de ce qu'elles se

partagent inégalement l'électricité. D'après cela, on doit admettre, pour l'état d'équilibre, que la fonction potentielle, constante à l'intérieur de chaque substance, a des valeurs différentes dans deux substances en contact<sup>1)</sup>; et pour l'état qui correspond à un courant continu, on devra admettre que la fonction potentielle varie d'une manière continue à l'intérieur de chaque substance, et d'une manière brusque à la surface de contact.

Nous admettrons provisoirement ce fait comme certain, et nous chercherons les conséquences qui en découlent. La comparaison de ces dernières avec l'expérience nous servira à son tour à vérifier l'exactitude de ce fait. Si donc nous désignons par  $V_1$  et  $V_2$  les valeurs de la fonction potentielle à l'intérieur de la première et de la seconde substance, nous aurons pour deux points situés respectivement de chaque côté de la surface de contact, très-voisins et vis-à-vis l'un de l'autre, l'équation

$$(1) \quad V_2 - V_1 = E,$$

où  $E$  est une quantité qui dépend de la nature des deux substances en contact, et que nous nommerons simplement, par la suite, la *différence de niveau potentiel*\*.

On ne peut naturellement pas regarder cette variation

1) Dans les recherches électrostatiques, on prend généralement pour base ce théorème que dans un système de conducteurs reliés entre eux, qui se trouve en équilibre, la fonction potentielle a partout la même valeur; ce n'est pas à dire que l'on nie les différences produites par la diversité des substances, on les néglige seulement à cause de leur petitesse, parce que dans l'électrostatique on a habituellement affaire à des différences beaucoup plus considérables.

\* L'auteur emploie dans le texte l'expression de *différence électrique*; mais il ajoute, dans une note datée de 1866, que l'expression de *différence de niveau potentiel*, dont il s'est déjà servi plus haut (p. 90) conviendrait mieux; c'est pourquoi, de son consentement, nous avons remplacé la première par la seconde. Nous croyons devoir avertir ici que souvent nous dirons simplement, pour abrégé, *différence de niveau*; de même que nous emploierons, quand il n'y aura pas de doute possible, *résistance* pour *résistance à la conductibilité*.

(Note du traduct.)

subite de la fonction potentielle comme étant, dans un sens rigoureusement mathématique, un saut qui aurait lieu dans une surface idéale, mais seulement comme une variation très-rapide dans le voisinage de cette surface. Pour l'expliquer, on doit admettre, comme on l'a déjà fait plusieurs fois, et comme Helmholtz surtout l'a exprimé récemment d'une manière précise<sup>1)</sup>, qu'il existe des deux côtés de la surface de contact deux couches électriques opposées, c'est-à-dire une disposition analogue à celle d'une bouteille de Leyde chargée, ou d'un carreau de Franklin.

Or, puisque ces deux couches ne sont séparées par aucun corps non conducteur, il s'agit maintenant de savoir quelle est la force qui les empêche d'équilibrer leurs états électriques, et qui, même dans le cas où l'électricité peut s'équilibrer par une autre voie, fait constamment passer une nouvelle quantité d'électricité du côté négatif au côté positif, et donne ainsi naissance à un courant continu.

Dans son ouvrage « fiber die Erhaltung der Kraft \* », Helmholtz s'exprime de la manière suivante (p. 47) : « En effet, tous les phénomènes qui se passent dans les conducteurs de la première classe (c'est-à-dire dans ceux où le courant a lieu sans électrolyse), peuvent évidemment se déduire de l'hypothèse que les différentes substances chimiques exercent des attractions différentes sur les deux électricités<sup>2)</sup>, et que ces attractions n'agissent qu'à des distances inappréciables, tandis que les deux électricités agissent aussi l'une sur l'autre à de plus grandes distances. D'après cela, la force de contact consisterait dans la différence des attractions que les particules de métal les plus voisines de la surface de contact

1) *Ann. de Pogg.*, t. LXXXIX.

\* *Sur la conservation de la force.*

2) Il importe peu que l'on admette l'hypothèse d'une ou de deux électricités. Si, pour plus de facilité, comme je l'ai fait dans le Mémoire précédent, je ne parle par la suite que d'une seule électricité, cela n'exercera aucune influence sur les résultats puisque, comme je l'ai dit, toutes les conclusions peuvent aisément se traduire d'une hypothèse dans l'autre.

exercent sur les électricités de cette surface, et l'équilibre s'établirait lorsqu'une particule électrique qui passe de l'une à l'autre des deux particules métalliques, ne perd ni ne gagne de force vive. »

Les idées de la plupart des autres physiciens concordent, autant que je sache, avec cette explication, quoiqu'ils s'expriment à ce sujet d'une manière moins claire et moins précise; néanmoins, je crois devoir la combattre, du moins en partie. Nous pouvons laisser provisoirement indécidée la question de savoir s'il existe différentes attractions exercées sur l'électricité par différentes substances chimiques, et qui produisent une différence de niveau potentiel de la manière qui vient d'être indiquée; mais que l'on en puisse déduire, comme on l'affirme, tous les phénomènes qui se passent dans les conducteurs de la première classe, c'est ce que je ne puis accorder. Pour l'explication des courants thermo-électriques et de la production de chaleur et de froid occasionnée au contact de deux substances par un courant électrique, et découverte par Peltier, il ne suffit pas d'admettre cette hypothèse, mais on est obligé d'adopter la suivante : *que la chaleur elle-même agit dans la formation et dans la conservation de la différence de niveau potentiel au contact, en ce que le mouvement moléculaire que nous nommons chaleur, pousse l'électricité d'une substance vers l'autre, et que son action ne peut être contre-balancée que par l'action contraire des deux couches électriques ainsi produites, lorsque celles-ci ont atteint une certaine densité.*

Pour le démontrer au moyen des courants thermo-électriques, imaginons une chaîne formée de deux substances que nous pouvons supposer métalliques. Si toute la chaîne se trouve à la même température, les différences de niveau potentiel aux deux contacts opposés sont égales, et, par suite, la fonction potentielle peut avoir une valeur constante dans chaque métal, comme cela doit être pour l'équilibre. Mais si les températures sont différentes aux deux contacts, il naîtra un courant, et l'on doit en conclure qu'il a surgi relativement à la distribution de l'électricité des conditions particulières qui ne peuvent être remplies par aucun état d'équilibre.

Ces conditions ne peuvent pas se déduire de l'hypothèse que les différences de niveau potentiel ne seraient produites que par celles des attractions exercées sur l'électricité par des substances chimiquement différentes. D'abord il est très-peu probable que ces attractions varient avec la température; et s'il n'en est pas ainsi, la distribution de la chaleur ne peut exercer aucune influence sur celle de l'électricité. Mais en laissant même de côté cette objection, et en regardant comme possible la dépendance entre les attractions et la température, on n'y aura rien gagné pour l'explication d'un mouvement continu de l'électricité; car, alors, chaque partie de la chaîne attirerait simplement la quantité d'électricité qui correspondrait à sa force attractive actuelle, et la conserverait aussi longtemps que les températures resteraient les mêmes dans la chaîne. On peut également exprimer la même conclusion de la manière suivante. Si une substance exerçait différentes attractions sur l'électricité à différentes températures, deux parties inégalement chaudes de la même substance se comporteraient sous ce rapport l'une vis-à-vis de l'autre de la même manière que deux substances différentes à la même température, de sorte qu'il devrait naître également entre elles une différence de niveau potentiel. D'après cela, une différence de température entre les parties d'un chaîne thermo-électrique agirait précisément comme un accroissement de diversité de substances à la même température, lequel peut bien produire une variation dans l'état d'équilibre électrique, mais jamais un courant électrique persistant.

Il en est autrement, si l'on admet que la chaleur elle-même intervient dans la formation des différences de niveau potentiel aux points de contact. D'après cette hypothèse, il est non-seulement possible, mais encore très-probable que la grandeur des différences dépende des températures qui existent aux contacts; et il n'en résulte cependant en aucune manière qu'il doive naître également des différences de niveau potentiel correspondantes entre les parties d'une seule et même substance qui auraient des températures différentes. Cette hypothèse présente donc ce caractère particulier que, d'un

côté, l'inégalité des différences de niveau potentiel aux deux contacts fait que la fonction potentielle a nécessairement des valeurs différentes dans les différentes parties de chacune des substances, et que, d'un autre côté, l'état électrique tend à s'équilibrer à l'intérieur de chaque substance, de telle sorte que, dans toutes les parties de celle-ci, la fonction potentielle prenne la même valeur. Ces deux conditions ne peuvent pas être remplies simultanément par un état d'équilibre; au contraire, elles exigent un courant continu, ce qui est entièrement conforme à l'expérience.

Abordons maintenant le second des phénomènes mentionnés plus haut, découvert par Peltier, c'est-à-dire la production de chaleur ou de froid occasionnée à la surface de contact de deux substances par un courant électrique. Nous pouvons naturellement dire de cet effet, comme nous l'avons dit de la variation de la fonction potentielle, qu'il ne peut pas être limité à une surface mathématique, mais qu'il doit se distribuer dans le volume d'une couche, quelque mince du reste qu'elle soit. Nous donnerons à cette couche qui renferme, outre les deux couches électriques mentionnées plus haut, l'espace compris entre elles, le nom de *couche intermédiaire*. Pour expliquer la production ou la destruction de chaleur qui a lieu dans cette couche, il faut démontrer qu'il y a un travail mécanique correspondant, positif ou négatif, qui est effectué par une certaine force.

Avant d'aborder l'étude particulière de ce travail, il sera utile à la clarté de l'exposition, que je commence par quelques remarques générales sur le travail mécanique, et sur sa dépendance vis-à-vis de la force. On sait que, lorsqu'un point se meut sous l'influence d'une force, on appelle travail le produit du chemin parcouru par la projection de la force sur sa direction. Mais dans la détermination de ce travail, il me paraît utile de le rapporter *expressément* autant que possible, et plus qu'on ne le fait habituellement, à la force considérée; car il arrive souvent qu'un point soit sollicité simultanément par plusieurs forces que l'on veut étudier isolément, et non dans leur résultante commune; c'est ainsi qu'en particulier,

dans les mouvements produits par des machines, on a presque toujours affaire à deux forces différentes, la puissance et la résistance. Dans des cas semblables, il existe dans un même mouvement plusieurs quantités de travail qui doivent être rigoureusement distinguées, et dans lesquelles une indétermination de l'expression conduirait facilement à des erreurs. — En outre, on regarde le travail comme *positif* ou *négalif*, suivant que le mouvement a lieu dans le même sens que la composante effective de la force, ou en sens contraire. Mais je trouve que pour relier d'une manière plus commode le travail à la force, et en général pour donner plus de clarté à l'exposition, il serait désirable de pouvoir exprimer cette différence par le verbe lui-même; dans ce but, je proposerai de dire dans le premier cas que le travail est *effectué* par la force, dans le second qu'il est *subi* par elle; de sorte que l'expression « la force subit un travail, » a le même sens que celle-ci, « la force effectue un travail négatif. »

Avant de considérer les phénomènes qui se passent dans la couche intermédiaire, commençons d'abord par y appliquer l'hypothèse de Helmholtz. D'après celle-ci, deux forces différentes agissent sur une particule d'électricité renfermée dans cet espace : en premier lieu, une force purement électrique, provenant de ce que la particule située entre les deux couches électriques est attirée par l'une, et repoussée par l'autre; en second lieu, une force moléculaire, provenant de ce que la particule est attirée avec une intensité différente par les molécules de différentes substances qui se trouvent des deux côtés de la couche intermédiaire. Lorsque l'équilibre s'est établi, ces deux forces agissent en sens contraire avec une même intensité, de sorte que, dans la transmission de la particule, l'une subit un travail égal à celui qui est effectué par l'autre; par suite, comme Helmholtz le déclare lui-même, il n'y a ni perte ni gain de force vive. Dans un courant, au contraire, la force électrique est un peu plus grande ou plus petite que la force moléculaire, de sorte que la particule d'électricité doit obéir à l'une ou à l'autre. La manière la plus simple d'exprimer ce rapport consiste à regarder comme inva-

riables les deux forces égales qui agissent dans l'équilibre, et à y ajouter en outre une troisième force électrique dirigée dans l'un ou dans l'autre sens, et précisément capable de vaincre la résistance à la conductibilité dans la couche intermédiaire, et à maintenir ainsi l'électricité en mouvement. Cette force est identique à celle qui doit exister dans chaque couche d'un conducteur homogène doué de la même résistance, dans le cas d'une égale intensité du courant; et par conséquent, le travail effectué par cette force, et la chaleur produite ne peuvent pas être différents de ceux qui ont lieu dans cette couche homogène, et que nous pouvons négliger ici à cause de la faiblesse de la résistance d'une couche aussi mince. Le phénomène *particulier* qui a lieu au contact et qui a été observé par Peltier reste donc inexpliqué dans cette hypothèse.

Parton maintenant de l'autre hypothèse, d'après laquelle c'est la chaleur qui tend à faire passer l'électricité d'un côté à l'autre de la couche intermédiaire, et qui agit ainsi en sens contraire de la force électrique. Dans l'état d'équilibre cette tendance est exactement compensée par la force électrique; dans un courant, au contraire, cette dernière, comme nous l'avons dit plus haut, est un peu augmentée ou diminuée, ce qui produit la transmission d'électricité dans l'un ou l'autre sens. La force électrique effectue ou subit alors un certain travail, qui ne peut pas être compensé par le travail d'une autre force, puisque, par hypothèse, il n'existe pas de seconde force, et que les effets que l'on croyait devoir lui attribuer sont produits par la chaleur, c'est-à-dire par un mouvement. D'après cela, tout le travail doit avoir pour conséquence une augmentation ou une diminution équivalente de la force vive, et nous obtenons ainsi la production de chaleur ou de froid constatée par Peltier, puisque la force vive ne se manifeste ici que sous forme de chaleur.

Je crois pouvoir comparer l'état de la couche intermédiaire avec celui d'un gaz maintenu par une pression extérieure dans une enveloppe extensible que le mouvement calorifique de ses molécules cherche à dilater. Si la force extérieure,

qui faisait précisément équilibre à la tension produite par la chaleur, devient un peu plus forte ou plus faible, elle comprime le gaz ou le laisse se dilater; elle effectue ou subit alors un certain travail, et en même temps une quantité de chaleur équivalente est produite ou anéantie dans le gaz <sup>1)</sup>.

Nous avons donc trouvé que, si l'on admet au contact de deux substances une différence de niveau potentiel produite par la chaleur, il en résultera nécessairement une production de chaleur ou de froid, selon la direction du courant. Nous pourrions donc réciproquement considérer ce dernier phénomène comme une preuve de l'existence, et en même temps comme une mesure de cette différence de niveau. Mais il y a un autre fait qui paraît être en contradiction avec cette hypothèse. Car, comme c'est entre le bismuth et l'antimoine qu'à lieu la plus grande production de chaleur ou de froid, on doit en conclure que c'est aussi entre ces métaux que la différence de niveau potentiel est la plus grande; mais des expériences électroscopiques constatent de plus grandes différences entre

1) Dans mes Mémoires sur la force motrice de la chaleur, où j'ai traité avec plus de détails cette manière d'être du gaz, j'ai déterminé autrement le sens positif et le sens négatif du travail. J'y ai considéré la tension produite par la chaleur qui agit sur les parties mobiles de l'enveloppe, sur un piston par exemple, à la manière d'une force motrice, comme étant pour nous la force utile; et c'est à elle, et non à la pression opposée, que j'ai rapporté les quantités de travail; par suite, je devais regarder une dilatation qui a lieu en surmontant la pression comme un travail positif, et une compression comme un travail négatif. C'est ce qui a donné lieu à cette manière de dire, comme mode sous certains rapports, qu'une production de travail consomme de la chaleur et *vice versa*, de sorte que la somme de la chaleur et du travail est constante. Dans mes recherches sur l'électricité, au contraire, où il ne s'agissait pas d'une force motrice exercée par la chaleur même, mais d'une augmentation ou diminution de chaleur produite par d'autres forces, c'est à celles-ci que j'ai dû rapporter le travail, et j'ai conservé cette détermination dans le présent Mémoire; c'est pourquoi l'expression précédente a naturellement dû se transformer en celle-ci, qu'un travail positif a pour conséquence un accroissement, et un travail négatif une diminution de force vive ou de chaleur.

d'autres métaux, comme le cuivre et le zinc, qu'entre le bismuth et l'antimoine. Cette contradiction peut s'expliquer de deux manières différentes.

En premier lieu on peut admettre, qu'outre la différence de niveau occasionnée par la chaleur, il en existe simultanément une autre qui, dans l'explication de Helmholtz, ne serait produite que par la différence des attractions moléculaires, et que cette dernière différence de niveau, quoiqu'elle n'exerce aucune influence sur les phénomènes thermo-électriques, a son plein effet dans les phénomènes électroscopiques, et s'y montre même, en général, la plus considérable des deux. En second lieu on peut admettre que la différence observée dans les expériences électroscopiques ne résulte pas du contact immédiat des deux substances, le cuivre et le zinc par exemple, et n'appartient même pas, en général, au nombre des phénomènes qui ont lieu au contact de conducteurs de la *première* classe seulement, mais, au contraire, au nombre de ceux qui sont dus à l'action de conducteurs de la *seconde* classe (c'est-à-dire de ceux qui conduisent l'électricité par électrolyse). Sous ce rapport on peut remarquer que dans une expérience électroscopique, même lorsque les métaux que l'on y soumet ne sont en contact avec aucun corps étranger, comme la main, mais seulement entre eux, l'action de substances étrangères ne peut cependant pas être complètement exclue; car les métaux mêmes sont couverts à leur surface d'une couche de gaz comprimés, et peut-être aussi de vapeurs condensées, qui empêchent le contact métallique réel entre des pièces qui ne sont pas soudées, mais seulement pressées l'une contre l'autre, et modifient essentiellement par leur interposition les phénomènes électroscopiques.

Nous ne rechercherons plus ici laquelle de ces deux explications est préférable; parce que c'est indifférent pour l'étude des courants thermo-électriques et de leurs effets. Pour celles-ci, il suffit que l'on admette, conformément à la conclusion précédente, l'existence d'une différence de niveau potentiel occasionnée par la chaleur; car ce n'est qu'à celle-ci

que nous avons affaire; et quand, par la suite, il sera simplement question de la différence de niveau potentiel, c'est toujours de celle-là qu'il s'agira, qu'il en existe du reste une autre à côté d'elle ou non.

Ces considérations générales exposées, si nous voulons trouver les formules qui déterminent le travail effectué et la chaleur produite à l'intérieur de la couche intermédiaire, nous pourrons appliquer précisément les mêmes conclusions que celles que j'ai développées dans mon précédent Mémoire relativement aux phénomènes qui ont lieu à l'intérieur d'un corps homogène. Il en résulte que dans la couche intermédiaire aussi le travail effectué par le passage d'une quantité donnée d'électricité est exprimé par l'accroissement du potentiel de cette quantité d'électricité et de l'électricité libre l'une sur l'autre. Représentons par  $J$  la quantité d'électricité qui passe pendant l'unité de temps, et par  $E$ , comme dans l'équation (1), la différence des valeurs de la fonction potentielle des deux côtés de la couche intermédiaire, ou simplement la différence de niveau potentiel, prise en retranchant la première valeur de la seconde; le travail effectué pendant l'unité de temps sera :

$$(2) \quad W = E \cdot J,$$

et par suite la chaleur produite :

$$(3) \quad H = A \cdot E \cdot J,$$

où  $A$  représente l'équivalent calorifique de l'unité de travail.

Puisque, d'après cela, le travail suit dans les couches intermédiaires la même loi que dans les conducteurs homogènes, on pourra le déterminer dans tous les deux par un seul calcul, et l'on pourra étendre ainsi l'application des formules développées dans mon précédent Mémoire, p. 122 et suivantes. Soit, en effet, donnée une portion de conducteur de forme quelconque, et qui, au lieu d'être homogène, comme on l'a supposé plus haut, peut être composée de plusieurs substances conductrices; la loi précédente permettra de déterminer le travail effectué dans cette portion du con-

ducteur pendant l'unité de temps; on n'aura simplement qu'à chercher l'accroissement du potentiel pour chaque particule d'électricité qui la traverse pendant l'unité de temps, qu'elle ait passé, dans l'intervalle, d'une substance à une autre ou non; et pour cela, il suffira de multiplier la masse de cette particule par les valeurs de la fonction potentielle à l'entrée et à la sortie, et de retrancher le premier produit du second. Soit donc  $d\omega$  un élément de la surface qui renferme la portion considérée du conducteur,  $V$  la valeur de la fonction potentielle en ce lieu, et  $i d\omega$  la quantité d'électricité qui traverse l'élément pendant l'unité de temps, et qu'on prendra comme positive ou négative, suivant qu'elle sort de l'espace considéré ou qu'elle y entre; le travail effectué dans la portion de conducteur sera :

$$(4) \quad W = \int V i d\omega,$$

où l'intégrale doit s'étendre à toute la surface. Désignons par  $k$  le pouvoir conducteur de la substance dans laquelle se trouve l'élément  $d\omega$ , et par  $N$ , la normale à cet élément, comptée comme positive vers l'extérieur; on aura :

$$i = k \frac{dV}{dN},$$

et par suite :

$$(4a) \quad W = \int kV \frac{dV}{dN} d\omega.$$

De même, la chaleur produite pendant l'unité de temps dans la portion du conducteur sera :

$$(5) \quad H = A \int V i d\omega,$$

$$(5a) \quad H = A \int kV \frac{dV}{dN} d\omega.$$

Ces équations ne diffèrent de celles du précédent Mémoire



qu'en ce que la quantité  $k$  qui était constante, puisqu'il ne s'agissait que d'une substance, a ici des valeurs diverses pour les diverses substances, et, par suite, doit figurer sous le signe d'intégration au lieu d'être un simple facteur constant.

Considérons maintenant dans son ensemble une chaîne thermo-électrique, et choisissons-en d'abord une qui n'est composée que de deux métaux. Nommons ceux-ci  $a$  et  $b$ , et leurs deux lieux de contact  $c$  et  $c'$ . Pour représenter d'une manière complète les différences de niveau en ces deux lieux par une notation simple qui permette de reconnaître à la fois leur grandeur absolue et leur sens, nous devons déterminer une certaine direction du courant comme positive, et former les différences en ces deux lieux dans le même ordre, par exemple, que nous l'avons fait dans l'équation (1), c'est-à-dire en retranchant la première valeur de la fonction potentielle de la seconde. Soient respectivement  $E$  et  $E'$  les différences de niveau ainsi déterminées; l'intensité  $J$  du courant qu'elles occasionnent sera représentée d'après la loi d'Ohm par l'expression

$$(6) \quad J = - \frac{E + E'}{L},$$

où  $L$  représente la résistance à la conductibilité <sup>1)</sup>. La somme négative  $-(E + E')$  est la quantité qu'on appelle, d'après Ohm, la force électro-motrice de la chaîne. Si la température est la même aux deux contacts, les différences  $E$  et  $E'$  sont numériquement égales, mais de signes contraires, de sorte que leur somme est nulle; si, au contraire, les températures ne sont pas les mêmes, nous pourrons, d'après ce qui précède, regarder aussi ces différences comme inégales, et nous obtiendrons par

1) Il est aisé de déduire cette expression de la partie de la loi d'Ohm qui se rapporte à un conducteur homogène unique, et que j'ai déjà appliquée dans mon précédent Mémoire. Désignons en effet les valeurs particulières que prend la fonction potentielle dans le voisinage immédiat des deux surfaces de contact, par  $V_a$  et  $V'_a$  pour le conducteur  $a$ , et par  $V_b$  et  $V'_b$  pour  $b$ ; soit  $l_a$  la résistance du conducteur  $a$  entre les deux surfaces du contact, et de même  $l_b$  pour  $b$ ; on obtiendra pour

suite une somme d'une grandeur assignable, ce qui doit être d'après l'équation pour qu'un courant se produise.

L'équation (6) donne immédiatement le travail effectué et la chaleur produite dans les différentes parties de la chaîne. Pour les couches intermédiaires, nous n'aurons qu'à remplacer  $J$  par sa valeur dans l'équation (2); et pour les parties homogènes  $a$  et  $b$ , nous appliquerons le théorème établi par l'expérience, et démontré théoriquement dans mon précédent Mémoire, savoir: que le travail effectué dans un conducteur pendant l'unité de temps est exprimé par le produit de la résistance et du carré de l'intensité du courant. Nous obtiendrons ainsi les trois quantités de travail suivantes:

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{dans la couche intermédiaire en } c : - E \cdot \frac{E + E'}{L}, \\ \text{dans la couche intermédiaire en } c' : - E' \cdot \frac{E + E'}{L}, \\ \text{dans les conducteurs homogènes } a \text{ et } b : \frac{(E + E')^2}{L}; \end{array} \right.$$

et si l'on multiplie ces expressions par l'équivalent calorifique  $A$  du travail, on obtiendra les quantités de la chaleur engendrées dans les espaces correspondants.

l'intensité du courant dans le sens  $acbc'a$  dans les deux conducteurs isolément les expressions:

$$\begin{aligned} \text{Intensité dans } a &= \frac{V_a - V'_a}{l_a}; \\ \text{intensité dans } b &= \frac{V'_b - V_b}{l_b}. \end{aligned}$$

Comme ces deux intensités doivent être égales entre elles, il en résulte:

$$\frac{V_a - V'_a}{l_a} = \frac{V'_b - V_b}{l_b}.$$

Si l'on compare cette équation à celles qui résultent immédiatement de la définition de  $E$  et  $E'$ , savoir  $V_b - V_a = E$ , et  $V'_a - V'_b = E'$ , et que l'on fasse en même temps  $l_a + l_b = L$ , on aura comme dans (6):

$$\frac{V_a - V'_a}{l_a} = \frac{V'_b - V_b}{l_b} = \frac{V_a - V'_a + V'_b - V_b}{l_a + l_b} = - \frac{E + E'}{L}.$$

La somme des deux premières expressions est toujours négative, puisqu'elle peut se réduire à une fraction dont le numérateur est un carré négatif, et dont le dénominateur est essentiellement positif de sa nature. Ce résultat pouvait aussi se conclure immédiatement de la simple inspection de l'équation (6). Le signe — qui figure au second membre fait voir, en effet, que le courant prend toujours la direction pour laquelle la somme des deux différences de niveau est négative, et qui est par suite opposée aux forces électriques qui agissent dans les couches intermédiaires, si l'on compose ces deux forces en une seule. Ce mouvement peu naturel, en apparence, de l'électricité, dans lequel les forces électriques subissent un travail, est produit par la chaleur, comme nous l'avons dit plus haut. — La dernière expression est essentiellement positive à cause du carré qu'elle renferme, ce qui est conforme à la nature de la chose; car, dans les conducteurs homogènes, la force électrique n'a à vaincre que la résistance à la conductibilité, qui peut être comparée à un frottement et qui ne peut, par suite, engendrer aucun mouvement en sens contraire de la force électrique.

Si l'on fait la somme des trois expressions, on obtient pour résultat zéro, et il en est naturellement de même relativement aux quantités de chaleur. Il est aisé de reconnaître l'exactitude de ce résultat, auquel on peut du reste arriver d'une manière plus directe. Il n'est pas nécessaire pour cela de considérer isolément les phénomènes qui ont lieu dans les différentes parties de la chaîne; mais il suffit d'appliquer à la chaîne tout entière le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail; c'est de cette manière que Helmholtz<sup>1)</sup> et W. Thomson<sup>2)</sup> ont déduit le même résultat, sous une

1) *Ueber die Erhaltung der Kraft*, p. 59.

2) *On a Mechanical Theory of Thermo-Electric Currents*. *Phil. Mag.* s. 4, vol. 3, p. 529. Ce travail n'est qu'un extrait d'un mémoire lu à la Société royale d'Édimbourg, mais qui n'a pas été publié en entier, que je sache. [Thomson a publié plus tard deux mémoires étendus sur les courants thermo-électriques, et sur les propriétés électro-dynamiques des métaux. 1866.]

forme peu différente, pour le faire servir de base à des développements ultérieurs. En effet, si la force électrique effectuait ou subissait un travail pendant un certain temps à l'intérieur de la chaîne considérée en entier, ce ne pourrait être que par une modification dans la distribution de l'électricité, modification qui est exclue par l'hypothèse que le courant est stationnaire. Les quantités de travail doivent donc se compenser mutuellement dans les différentes parties de la chaîne. Mais en outre, puisque le courant, par hypothèse, n'agit pas par induction à l'extérieur, mais que tout son effet reste limité à la chaîne elle-même, que celle-ci ne doit subir aucune modification mécanique ou chimique, de sorte que les quantités de chaleur seules sont variables dans ses différentes parties, il en résulte que tout travail effectué ou subi par la force électrique doit avoir pour conséquence la production ou la destruction d'une quantité de chaleur correspondante; et ces quantités de chaleur doivent se compenser de même que les quantités de travail. Ce dernier résultat peut aussi s'exprimer simplement sous la forme suivante. Le courant lui-même est produit par la chaleur, par suite il y a de la chaleur consommée; mais l'effet du courant consiste dans une reproduction de chaleur; par conséquent, puisqu'en tout, dans ces circonstances, il ne peut y avoir ni perte ni gain de chaleur, celle qui est produite par le courant doit être égale à celle qui a été consommée.

Ces parties de la chaîne thermo-électrique dans lesquelles la chaleur agit elle-même, soit en imprimant à l'électricité un mouvement dans un certain sens, soit en s'opposant à son mouvement, c'est-à-dire, dans le cas simple actuel, les deux couches intermédiaires en *c* et *c'*, peuvent se comparer à une machine parfaite mue par la chaleur. De même, par exemple, que la machine soulève un poids, c'est-à-dire le met en sens contraire de la pesanteur, auquel cas la pesanteur subit un travail, de même ici l'électricité est forcée à se mouvoir en sens contraire de la force électrique, de sorte que celle-ci subit aussi un travail. De même également qu'on peut laisser retomber le poids en l'abandonnant à l'ac-

tion de la pesanteur, auquel cas celle-ci effectue un travail précisément égal à celui qu'elle a subi, travail qu'on peut utiliser à la production de différents effets, de même ici l'électricité retourne au point de départ, en obéissant à l'intérieur des conducteurs homogènes à la force électrique, et le travail que celle-ci effectue dans ce cas peut de même être employé à la production de différents effets, puisque les courants électriques peuvent engendrer un effort mécanique. Si, pour rendre la concordance encore plus parfaite, nous introduisons dans la machine des conditions limitatives analogues à celles auxquelles nous avons soumis plus haut les effets du courant, nous devons admettre que tout le travail de la machine n'est utilisé qu'à vaincre du frottement. Dans ce cas, le frottement engendre précisément autant de chaleur que la machine en consomme; et si, pour avoir un système comparable à la chaîne complète, nous regardons les corps frottants comme faisant partie de la machine, il n'y aura dans ce système ni perte ni gain de chaleur.

Nous n'avons considéré plus haut, dans le travail mécanique, que la *production* ou la *destruction* de chaleur qui est liée à ce travail. Mais dans tous les cas où une certaine force subit un travail au moyen de la chaleur, et où l'opération est conduite de telle sorte que le corps, par l'intermédiaire duquel cet effet se produit, se trouve à la fin de celle-ci dans le même état qu'au commencement, outre la variation qui se produit dans la quantité totale de chaleur existante, il y a encore une *transmission de chaleur d'un corps chaud à un corps froid*, et entre la grandeur de cette transmission et celle du travail produit, il existe un rapport déterminé par la loi de Carnot. Ceci nous amène naturellement à penser que cette loi s'applique aussi aux phénomènes thermo-électriques, et peut nous conduire à de nouvelles conséquences relativement à ces phénomènes, comme elle nous y a conduit déjà relativement aux gaz et aux vapeurs. C'est Thomson qui a le premier traité la chaîne thermo-électrique à ce point de vue; il donne, dans le travail cité plus haut, une équation générale qui exprime la loi de Carnot pour toute chaîne, quelque

compliquée qu'elle soit. Mais il dit qu'il lui reste encore quelque doute sur l'exactitude de l'application de cette loi, parce que le phénomène qui se passe dans un courant thermo-électrique n'est pas complètement réversible, ce qui serait nécessaire pour la démonstration. Il serait trop long de discuter ici jusqu'à quel point il est possible de démontrer rigoureusement le théorème de Carnot pour la chaîne thermo-électrique. Mais comme j'ai fait voir plus haut que l'effet que la chaleur exerce sur l'électricité dans les couches intermédiaires est essentiellement de même nature que ses effets *mécaniques*, tels par exemple que la dilatation d'un gaz, je pense que l'on peut admettre sans la moindre hésitation, et sans qu'il soit nécessaire de le démontrer pour ce cas particulier, qu'il est soumis également à ce principe tout à fait général. Au surplus, l'expérience me semble confirmer cette opinion dans tous les cas où elle conduit à des résultats déterminés d'une manière assez complète.

En nous arrêtant à ce dernier point de vue, recherchons d'abord d'une manière générale s'il existe réellement dans la chaîne une transmission de chaleur d'un corps chaud à un corps froid. Considérons, comme nous l'avons fait jusqu'à présent, une chaîne composée de deux substances homogènes seulement, et où la chaleur n'agit que dans les deux couches intermédiaires. Nous avons montré plus haut que l'expression de la chaleur engendrée dans les deux couches à la fois est négative; on ne peut pas conclure de là qu'il en est de même dans chaque couche prise isolément, mais on doit plutôt, du moins pour de faibles différences de température, admettre comme règle que les deux expressions de la chaleur engendrée sont de signes contraires. En effet, à températures égales, les différences de niveau sont égales et contraires aux deux contacts; si la température varie dans l'un d'eux, la différence de niveau variera aussi, et comme cette variation a lieu d'une manière continue, elle ne peut du moins pas produire tout d'abord un changement de signe; et aussi longtemps que ceci n'aura pas lieu, les différences de niveau conserveront des signes contraires, de même que les

quantités de travail et de chaleur qui y sont liées. Nous supposerons qu'il en est ainsi dans notre chaîne, et nous reviendrons plus tard sur les exceptions qui peuvent se présenter pour de grandes différences de température. Comme par hypothèse l'état de la chaîne entière doit être stationnaire, et que par suite les températures des deux contacts, que nous appellerons  $t$  et  $t'$ , doivent être constantes, imaginons que ceci soit dû à ce que les deux contacts sont mis en communication avec deux corps maintenus aux températures  $t$  et  $t'$ , et dont l'un restitue à l'un des contacts la chaleur détruite, tandis que le second absorbe celle qui est engendrée à l'autre. De cette manière l'un des corps éprouve une perte, l'autre un gain de chaleur, et nous obtenons ainsi une transmission réelle de chaleur, effectuée par la chaîne, d'un corps à un autre.

Il s'agit de savoir si cette transmission satisfait également à la condition de s'effectuer d'un corps chaud à un corps froid, ou si elle ne suit peut-être pas la voie inverse. Considérons sous ce rapport les deux substances dont on a le plus étudié les effets thermo-électriques, et qui par suite laissent le moins de prise au doute, c'est-à-dire le bismuth et l'antimoine; c'est en effet dans le premier sens que s'effectue la transmission, car dans une chaîne composée de ces deux substances, le courant va, au contact le plus chaud, du bismuth à l'antimoine, et au plus froid de l'antimoine au bismuth; et, d'un autre côté, l'on sait qu'un courant qui traverse les lieux de contact dans le premier sens détruit de la chaleur, et que celui qui les traverse en sens inverse en produit. Il en résulte, comme cela doit être, que le corps le plus chaud éprouve une perte, et le plus froid un gain de chaleur. Les autres substances sur lesquelles on a fait des expériences conduisent également au même résultat. On voit aisément combien il rend plus parfaite encore l'analogie que nous avons établie plus haut entre une chaîne thermo-électrique et une machine mue par la chaleur; car évidemment le contact maintenu chaud correspond à la partie chauffée de la machine, et celui qui est maintenu froid au condenseur de la machine à

vapeur ou à la partie dans laquelle l'air froid est comprimé, s'il s'agit d'une machine à air chaud.

Après avoir ainsi établi l'existence de la transmission de chaleur, appliquons-y le principe de Carnot. Admettons pour cela que les deux températures  $t$  et  $t'$  ne diffèrent que d'un infiniment petit l'une de l'autre, de sorte que nous pourrions poser  $t' = t + dt$ ; nous obtiendrons entre le travail que la force électrique a subi pendant l'unité de temps dans les deux couches intermédiaires à la fois, et la quantité de chaleur transmise, la relation suivante :

$$(8) \quad \frac{\text{Travail subi}}{\text{Chaleur transmise}} = \frac{dt}{C},$$

où  $C$  est une fonction de la température qui est la même pour tous les cas, et qui se nomme fonction de Carnot. Dans mon Mémoire sur la force motrice de la chaleur, j'ai prouvé qu'en admettant pour les gaz permanents une hypothèse qui, par des raisons que je développe, est probablement exacte au même degré que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on peut déterminer complètement cette fonction, et lui donner la forme très-simple :

$$(9) \quad C = A(a + t),$$

où  $t$  désigne la température comptée à partir du point de congélation de l'eau, et où  $a = 273^\circ$  cent. environ, tandis que  $A$  est, comme de coutume, l'équivalent calorifique du travail <sup>1)</sup>. Par là l'équation (8) devient :

1) [V. première partie de cette collection, p. 46 de la traduction française.] L'hypothèse consiste en ce qu'un gaz permanent, qui se dilate à température constante, n'absorbe que la quantité de chaleur consommée par le travail extérieur qu'il effectue. [Dans la première impression du présent Mémoire cette note était plus longue à cause des raisons nouvelles que j'apportais à l'appui de cette hypothèse qui n'était pas encore généralement reconnue comme exacte; mais comme ce sujet a été fréquemment traité dans la première partie, j'ai cru pouvoir laisser ici de côté le reste de la note. 1866.]

$$(8_a) \quad \frac{\text{Travail subi}}{\text{Chaleur transmise}} = \frac{dt}{A(a+t)}$$

Le travail subi dans les deux couches intermédiaires à la fois pendant l'unité de temps est représenté par la somme des deux premières des expressions (7), comme nous l'avons dit plus haut; seulement nous laissons le signe *moins* de côté, parce que dans notre relation le travail *subi* est regardé comme positif. Nous aurons donc :

$$\text{Travail subi} = \frac{(E + E')^2}{L}$$

Comme les valeurs absolues de  $E$  et de  $E'$  sont les valeurs d'une seule et même fonction correspondantes aux températures  $t$  et  $t + dt$ , mais que leurs signes doivent être contraires, on peut écrire :

$$E' = - \left( E + \frac{dE}{dt} dt \right),$$

et par suite :

$$(10) \quad E + E' = - \frac{dE}{dt} dt.$$

On obtient ainsi :

$$(11) \quad \text{Travail subi} = \frac{1}{L} \left( \frac{dE}{dt} \right)^2 dt^2.$$

La chaleur transmise ou, ce qui revient au même, la chaleur produite au lieu de contact le plus froid, est représentée par la première des expressions (7), après qu'on l'a multipliée par  $A$ ; donc :

$$\text{Chaleur transmise} = - AE \frac{E + E'}{L},$$

ou, si l'on tient compte de l'équation (10) :

$$(12) \quad \text{Chaleur transmise} = \frac{A}{L} E \frac{dE}{dt} dt.$$

En substituant les expressions (11) et (12) respectivement dans (8) et (8<sub>a</sub>), l'on obtient :

$$(13) \quad \frac{dE}{E} = \frac{Adt}{C}$$

$$(13_a) \quad = \frac{dt}{a+t},$$

et en intégrant :

$$(14) \quad \int \frac{Adt^2}{C} \\ E = \epsilon \cdot e$$

$$(14_a) \quad = \epsilon (a+t),$$

où  $\epsilon$  est une constante qui dépend de la nature des deux substances en contact, et  $e$  la base des logarithmes népériens.

De cette manière on obtient donc, pour les différences de niveau qui surviennent dans les diverses combinaisons qu'on peut faire avec des substances quelconques prises deux à deux, une loi commune, à savoir, qu'elles varient toutes d'après une seule et même fonction de la température; et si l'on regarde comme exacte l'équation plus déterminée (14<sub>a</sub>), cette fonction a une forme extrêmement simple, et la loi peut s'exprimer en disant que toute différence de niveau potentiel varie proportionnellement à la température comptée à partir de  $-273^\circ$  centigr.

Si l'on compare ce résultat à l'expérience, on trouve, sous plusieurs rapports, une concordance manifeste. Étant donné une chaîne composée de plusieurs substances  $a, b, c, \dots, h$ , et représentant les différences de niveau aux contacts dans le même ordre par  $E_{ab}, E_{bc}, \dots, E_{ha}$ , et la résistance totale à la

1) Thomson a donné la même expression, non à la vérité pour la différence de niveau dont il est question dans ce Mémoire, mais pour la chaleur ou le froid produit au lieu de contact par un courant, lesquels, d'après ce que nous avons vu, sont proportionnels à cette différence de niveau.

conductibilité par  $L$ , on obtiendra pour l'intensité du courant l'expression suivante, analogue à l'équation (6) :

$$(15) \quad J = - \frac{E_{ab} + E_{bc} + \dots + E_{ha}}{L}$$

Si toute la chaîne est à la même température, il n'y a pas de courant, et par suite on a dans ce cas :

$$(16) \quad E_{ab} + E_{bc} + \dots + E_{ha} = 0.$$

Si maintenant la température de la chaîne varie uniformément, chacune des différences de niveau variera aussi; mais comme pour chaque température nouvelle il en est de même que pour la température initiale, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de courant, il s'ensuit que la variation des diverses différences de niveau doit s'effectuer de telle sorte que l'équation (16) soit toujours satisfaite. Cette condition est déjà remplie par la forme même de l'expression (14), sans qu'il soit nécessaire de connaître la fonction de la température qui est multipliée par le

facteur constant. Si l'on pose en effet  $e \int \frac{Adt}{C} = \varphi(t)$ , et que l'on désigne respectivement par  $\varepsilon_{ab}$ ,  $\varepsilon_{bc}$ , ...  $\varepsilon_{ha}$  les facteurs constants correspondants à  $E_{ab}$ ,  $E_{bc}$  ...  $E_{ha}$ , l'équation (16) devient :

$$(17) \quad (\varepsilon_{ab} + \varepsilon_{bc} + \dots + \varepsilon_{ha}) \varphi(t) = 0,$$

et si cette expression est nulle pour une certaine température, sans que  $\varphi(t)$  le soit, elle le sera pour toutes les autres.

Les comparaisons qui suivent sont relatives à la fonction de la température elle-même; et pour plus de simplicité je me servirai toujours de la dernière des équations (14) et (14<sub>a</sub>); car, en admettant même que la fonction  $C$  soit réellement différente de  $A(a+t)$ , la différence ne peut pas être tellement importante que nous ayons à en tenir compte ici où il s'agit de démontrer, non une concordance numérique exacte, mais seulement une concordance approchée. Cette équation

conduit aux conclusions suivantes, qui me paraissent propres à une comparaison avec l'expérience.

1) D'après (14<sub>a</sub>) les différences de niveau croissent avec la température. Pour vérifier l'exactitude de cette conclusion, rappelons-nous que le courant prend toujours la direction suivant laquelle la somme des différences de niveau est négative, et par suite, dans le cas où il n'y a que deux différences, la direction suivant laquelle la plus grande des deux est négative. Pour prouver que c'est au contact le plus chaud que la différence de niveau est la plus grande, il suffit donc de montrer qu'elle est négative relativement à la direction du courant; et c'est ce que nous avons vu plus haut, puisque l'expérience prouve qu'au contact le plus chaud il y a destruction de chaleur.

2) D'après (14<sub>a</sub>) les variations de chaque différence de niveau sont proportionnelles aux variations de température correspondantes. Il en résulte que dans toute chaîne composée de deux substances homogènes, la force électromotrice doit être proportionnelle à la différence de température qui a lieu entre les deux contacts; ce que l'on peut regarder en général comme la règle dans le cas où les différences de température ne sont pas trop considérables.

3) D'après (14<sub>a</sub>) les différences de niveau qui croissent le plus rapidement avec la température doivent aussi être celles dont la valeur est la plus considérable. Si nous nommons en effet  $E_1$  et  $E_2$  les différences de niveau qui ont lieu dans deux combinaisons différentes de deux substances quelconques, et  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  les facteurs constants correspondants, on a :

$$E_1 = \varepsilon_1 (a + t) \text{ et } E_2 = \varepsilon_2 (a + t),$$

d'où résulte pour une température quelconque :

$$E_1 : E_2 = \varepsilon_1 : \varepsilon_2 ;$$

1) On ne pourrait pas remplacer simplement ici la force électromotrice par l'intensité du courant, parce que cette dernière dépend aussi de la résistance à la conductibilité, laquelle varie avec la température.

mais on a aussi :

$$\frac{dE_1}{dt} = \epsilon_1 \text{ et } \frac{dE_2}{dt} = \epsilon_2,$$

et par suite :

$$(18) \quad E_1 : F_2 = \frac{dE_1}{dt} : \frac{dE_2}{dt}.$$

Cette conclusion est également confirmée par l'expérience; les combinaisons de substances qui donnent les plus forts courants à une différence de température déterminée, comme celle de bismuth et d'antimoine, présentent en effet aussi ce caractère qu'un courant qui passe par leurs contacts y engendre ou y détruit plus de chaleur; la première de ces propriétés conduit à une valeur considérable du coefficient différentiel  $\frac{dE}{dt}$ , la seconde à une valeur considérable de la fonction E elle-même.

Ces confirmations, jointes à la probabilité intrinsèque du principe de Carnot, ne permettent pas de douter que l'expression donnée dans les équations (14) et (14<sub>a</sub>) ne présente pas simplement, comme une formule empirique, entre certaines limites, une ressemblance extérieure peut-être accidentelle avec la loi que suivent les différences de niveau, mais qu'elle est fondée sur la nature même des choses. Néanmoins à elle seule elle ne représente pas encore les phénomènes avec une exactitude complète; en analysant ceux-ci, surtout dans les cas où il se présente de hautes températures, on trouve en effet des écarts notables, qui montrent que dans la production de ces phénomènes il y a des circonstances accessoires qui agissent, et dont il n'a pas été tenu compte dans la déduction de ces expressions. Ce fait se manifeste surtout dans une chaîne composée de fer et de cuivre : on sait que, lorsqu'on chauffe progressivement l'un des contacts, l'intensité du courant, au lieu d'augmenter constamment, décroît à partir d'une certaine température, et qu'à la chaleur rouge il y a même un renversement du courant.

Thomson <sup>1)</sup> a tiré de ces écarts la conclusion que les effets thermiques du courant, découverts par Peltier, et dont le caractère essentiel consiste en ce que pour des courants contraires ils sont également de sens contraire, n'ont pas seulement lieu aux contacts de substances différentes, mais « qu'un courant électrique produit des effets thermiques différents suivant qu'il passe, dans un même métal, du chaud au froid, ou du froid au chaud. » D'après l'explication que nous avons donnée plus haut des effets thermiques qui ont lieu aux contacts, nous devons induire de cette conclusion qu'à l'intérieur d'un seul et même métal, dont les différentes parties sont à des températures différentes, la chaleur tend aussi à mouvoir l'électricité dans une direction déterminée, et que, par suite, lorsque l'équilibre s'est établi, la fonction potentielle n'a pas partout la même valeur dans le métal, mais qu'il existe également des différences de niveau entre les diverses parties du même métal.

Pour autant que cela signifie seulement qu'il y a des cas où il se présente à l'intérieur d'un seul métal des différences de niveau dues à la différence des températures, je regarde également cette conclusion comme fondée; car c'est le seul moyen de maintenir le principe de Carnot. Si l'on voulait par exemple expliquer la production du courant dans la chaîne fer-cuivre au moyen des seules différences de niveau qui ont lieu aux contacts, on devrait conclure qu'à la température à laquelle s'effectue le renversement du courant, la différence de niveau au contact le plus chaud serait redevenue précisément égale à celle qui existe à l'autre contact, et se trouverait ainsi à un point où elle passe d'une valeur plus grande à une plus petite ou *vice versa*. Dans ce changement de valeur, elle garderait évidemment tout d'abord son signe, et par suite, dans le renversement du courant, les effets thermiques de celui-ci aux deux contacts devraient également se renverser, de telle sorte que si d'abord la chaleur passait d'un corps chaud à un corps froid, ce serait actuellement la transmission inverse qui aurait

1) *Phil. Mag.*, s. 4, v. 3, p. 529.

lieu, résultat qui est en contradiction manifeste avec le principe de Carnot; on est donc obligé d'admettre que dans l'intérieur des deux métaux réunis dans la chaîne, ou de l'un d'entre eux, il a surgi des différences de niveau qui concourent comme forces électro-motrices à la production du courant; et la condition que le principe de Carnot doit toujours se vérifier, fournit en même temps un moyen de tirer du moins une certaine conclusion sur le rapport qui doit exister entre ces diverses différences de niveau.

Mais cela ne veut pas dire que toute différence de température, par cela seul qu'elle existe, doit être nécessairement accompagnée d'une différence de niveau; je pense au contraire que, pour expliquer les écarts observés jusqu'aujourd'hui, il suffit de considérer la différence de niveau qui a lieu dans l'intérieur d'un métal comme étant seulement un effet secondaire de la différence de température, qui se produit lorsque le changement de température d'une de ses parties occasionne un changement dans l'état moléculaire de celle-ci, de sorte que cette dernière partie du métal, et celle qui n'a pas subi le changement, se comportent comme des métaux différents l'une par rapport à l'autre.

Dans plusieurs cas on peut prouver avec assez de certitude qu'il se présente des modifications de ce genre dans une mesure considérable; nous citerons comme exemple l'acier, dans lequel les effets de la chaleur sont particulièrement remarquables. L'acier trempé et l'acier doux se comportent, dans leurs propriétés les plus importantes, comme la dureté, l'élasticité et la fragilité, comme deux métaux tout à fait différents; et l'on sait qu'à leur contact il se produit une différence de niveau, puisqu'on peut en composer une chaîne thermo-électrique, et même, par une multiplication convenable, une pile thermique assez puissante. Or comme toute la différence qui existe entre eux n'a pour cause que la rapidité plus ou moins grande du refroidissement, on doit admettre que la combinaison du fer avec le carbone qui a lieu à une température élevée, et l'état moléculaire corrélatif de toute la masse, tendent à se modifier pendant le refroidissement,

mais que cette modification a besoin d'un certain temps, et que par suite elle peut être arrêtée en tout ou en partie par la rapidité du refroidissement, tandis qu'elle s'effectue par un refroidissement lent. Conformément à ce résultat, on peut conclure de la différence observée entre l'acier refroidi lentement et l'acier refroidi brusquement, à une différence correspondante entre l'acier refroidi lentement et l'acier chaud; et, en effet, Seebeck a tiré cette conclusion de ses expériences thermo-électriques<sup>1)</sup>.

Au reste, tous les courants thermo-électriques que l'on obtient par l'emploi d'un seul métal, en en échauffant des parties isolées, témoignent de la fréquence ainsi que de l'influence électrique de ces différences dans l'état moléculaire. Elles sont surtout considérables dans des métaux qui offrent une texture cristalline bien caractérisée. C'est ainsi que Seebeck<sup>2)</sup> a observé qu'un anneau d'antimoine fondu d'une pièce se comportait comme s'il était formé de deux métaux différents, dont les limites pouvaient se déterminer exactement. Lorsqu'il fut brisé, on constata que l'une des parties avait une structure stelliforme, tandis que l'autre était formée d'un grain fin, et une recherche subséquente assigna comme cause de cette différence l'inégale rapidité de leur refroidissement. Des expériences faites récemment avec beaucoup de soin par Magnus<sup>3)</sup> sur les métaux ductiles l'ont également conduit à ce résultat que les courants qui naissent dans un seul métal ont pour cause une différence dans l'état de ses parties, et surtout dans leur dureté. Or, si la manière dont on traite les différentes parties d'un métal peut occasionner, d'une façon permanente, une différence d'état telle que ces parties se comportent comme des métaux différents quant

1) Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz, von Dr. T. J. Seebeck. Mém. de l'Acad. de Berlin pour 1822 et 1823; et *Ann. de Pogg.*, t. VI, § 47.

2) *Loc. cit.*, § 46.

3) Mém. de l'Acad. de Berlin pour 1851, et *Ann. de Pogg.*, t. LXXXIII, p. 469.



à la formation des courants thermo-électriques, on pourra admettre comme une hypothèse assez probable qu'une différence de température peut aussi produire, d'une manière passagère, une différence d'état analogue.

Supposons que ce cas se présente dans une chaîne thermo-électrique, c'est-à-dire qu'une partie de l'un des métaux change d'état moléculaire; il surgira d'abord, comme nous venons de le dire, entre cette partie et celle qui n'a pas changé d'état, une différence de niveau qui ne se présentait pas précédemment; en outre, au lieu où cette partie est en contact avec un autre métal, la différence de niveau qui existe déjà éprouvera une variation qui n'est pas comprise dans l'équation (14), et que l'on devra introduire en outre dans le calcul; or ces deux circonstances se réunissent dans leur action sur le courant. Pour rester d'accord avec le principe de Carnot dans des cas semblables, on n'aura qu'à décomposer en deux parties les effets électriques produits par la chaleur dans la chaîne, les effets immédiats, et ceux qui sont occasionnés par des changements dans l'état moléculaire; on traitera ces derniers comme s'ils étaient dus à des différences réelles de substances; quant aux premiers, l'équation (14) y est applicable sans modification; et il suffira de l'appliquer également après chaque modification de l'état moléculaire à la chaîne dans son état varié, de la même manière qu'on l'a appliquée précédemment à la chaîne dans son état primitif. Que le changement dans l'état moléculaire se fasse subitement à une température déterminée, ou qu'il y ait un passage continu d'un état à l'autre, cela n'occasionnera aucune différence essentielle; dans ce dernier cas, en effet, au lieu d'une différence de niveau finie, on n'aura qu'à admettre une série infinie de différences infiniment petites.

Si l'on voulait réellement appliquer ce procédé à tous les phénomènes thermo-électriques isolés qui ont leur cause dans de semblables modifications de l'état moléculaire, et les expliquer complètement de cette manière, on éprouverait certainement de grandes difficultés, parce que d'un côté ces phénomènes thermo-électriques, et de l'autre côté ces modi-

fications de l'état moléculaire devraient être mieux connus qu'ils ne le sont jusqu'à présent. Cette entreprise dépasserait également de beaucoup les limites de ce travail. Comme dans toute branche de la science on doit d'abord poser une base certaine pour l'explication des phénomènes qui se représentent habituellement, et que l'on peut considérer comme la *règle*, avant de pouvoir aborder l'étude des *exceptions* isolées, j'ai cru devoir, dans cet essai d'une théorie mécanique des phénomènes thermo-électriques, n'envisager d'abord ces derniers que sous cette forme régulière. Les exceptions n'avaient besoin d'être mentionnées que pour autant qu'il fût nécessaire de démontrer qu'elles ne sont pas en *contradiction* avec les principes établis.

## MÉMOIRE XIII.

### SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DANS LES ÉLECTROLYTES.

*Ann. de Pogg.*, livraison de juillet 1857, t. CI, p. 338; *Phil. Mag.*, 4<sup>me</sup> série, vol. XV, p. 24 1).

1. Dans un Mémoire précédent<sup>2)</sup> j'ai étudié les effets d'un courant galvanique à l'intérieur d'un conducteur de la première classe (c'est-à-dire qui conduit l'électricité sans électrolyse), et je n'ai pas eu égard au mode de production du courant. Il est résulté de cette étude que les lois d'après lesquelles la production de chaleur a lieu dans ces conducteurs sont une conséquence immédiate de la loi d'Ohm, et du principe de l'équivalence de la chaleur et du travail. Si l'on considère en lui-même, abstraction faite des autres parties de la chaîne, un conducteur de la seconde classe, qui conduit par électrolyse, on pourra déduire d'une manière analogue des conséquences, en partie rigoureusement fondées, en partie au moins probables, qui me semblent intéressantes et que je me propose de développer dans ce Mémoire.

2. D'abord, quant aux lois de la production de chaleur, les conclusions du précédent Mémoire peuvent s'étendre sans

1) [Ce Mémoire s'appuie sur une hypothèse qui n'est développée que dans le Mémoire XIV qui suit. Mais comme il appartient, par son sujet, à ceux qui traitent de l'électricité, je l'ai placé à la suite de ces derniers, avant le Mémoire sur lequel il s'appuie.]

2) Sur le travail effectué et la chaleur produite dans le conducteur par un courant stationnaire [Mémoire XI de cette collection.]

aucune modification aux conducteurs de la seconde classe, si l'on admet que la loi d'Ohm leur est applicable, et si l'on suppose en outre, comme plus haut, que le courant est stationnaire, et qu'il n'exerce ni n'éprouve du dehors aucun effet d'induction électro-magnétique ou dynamique.

Pour maintenir l'électricité en mouvement malgré la résistance à la conductibilité, il faut qu'en chaque lieu du conducteur agisse une force qui tende à mouvoir dans une direction déterminée l'électricité qui l'occupe, ou qui, dans le cas où l'on admet deux électricités, tende à mouvoir l'électricité positive dans un sens, et la négative, avec la même intensité, dans le sens opposé. Cette force est exercée par de l'électricité libre qui se trouve, comme Kirchhoff l'a démontré, non à l'intérieur du conducteur, mais seulement à sa surface, ou à la surface de séparation de deux conducteurs différents. Pour l'intérieur d'un conducteur homogène, on peut appliquer à ceux de la seconde classe ce que l'on a dit de ceux de la première; c'est-à-dire que, si l'on part de l'hypothèse qu'il y a deux électricités qui se meuvent en sens contraires, on doit admettre que dans chaque volume appréciable de l'intérieur du conducteur il existe toujours des quantités égales des deux électricités, et si l'on n'admet qu'une électricité, qu'il se trouve toujours dans chaque volume la quantité d'électricité normale pour laquelle ce volume est à l'état neutre.

Le travail effectué par la force motrice peut se déterminer dans le cas actuel de la même manière que dans mon précédent Mémoire; je me contenterai donc d'indiquer le résultat du calcul sans le développer. Imaginons une portion quelconque isolée à l'intérieur du conducteur et limitée par une surface fermée; désignons par  $d\omega$  un élément de cette surface, par  $V$  la valeur de la fonction potentielle de l'électricité libre en cet élément, par  $N$  la normale à celui-ci, comptée comme positive vers l'extérieur, par  $k$  enfin le pouvoir conducteur de la substance; le travail  $W$ , effectué pendant l'unité de temps dans cette portion du conducteur, sera déterminé par l'équation :

$$W = k \int V \frac{dV}{dN} d\omega,$$

où l'intégrale doit s'étendre à toute la surface de la portion considérée du conducteur.

3. Si l'on voulait actuellement déterminer la *chaleur* produite par le courant, il pourrait sembler au premier abord qu'il doit y avoir sous ce rapport une différence entre les conducteurs de la première classe et ceux de la seconde. Dans ceux de la première, les molécules matérielles restent invariablement dans leur position, et l'électricité seule est en mouvement; dans ceux de la seconde, au contraire, les parties constituantes des molécules matérielles sont aussi mises en mouvement, et il se produit des décompositions et des recompositions dans lesquelles, sans aucun doute, les forces moléculaires que les parties constituantes exercent les unes sur les autres développent une activité considérable. Mais en examinant le phénomène de plus près, on se convainc toutefois aisément que, dans la détermination de la chaleur produite, on n'a pas à tenir compte des quantités de travail effectuées par les forces moléculaires, quelque importantes qu'elles puissent être isolément, parce qu'elles se compensent mutuellement.

Si, tandis que le conducteur est parcouru par un courant stationnaire, l'on examine, au commencement et à la fin d'une unité de temps, l'état de la portion considérée, limitée par une surface fermée, on verra qu'il n'a subi pendant ce temps aucune modification essentielle. A la vérité, les parties constituantes électro-positives d'un grand nombre de molécules se sont séparées des électro-négatives avec lesquelles elles étaient combinées, mais en revanche elles se sont combinées avec d'autres parties entièrement semblables, et le travail que les forces moléculaires effectuent dans cette combinaison est indubitablement aussi grand que celui qu'elles subissent (ou qu'elles effectuent négativement) dans la décomposition. De même, autant il est sorti d'un côté de particules matérielles de cet espace, autant il en est entré de

l'autre, de sorte que toute la masse qui se trouve à la fin de cette unité de temps dans l'espace considéré a la même densité, la même composition et la même disposition moléculaires qu'au commencement. Sans connaître les quantités de travail effectuées par les forces moléculaires dans chacun des phénomènes particuliers, on peut donc conclure avec certitude que la somme algébrique de ces quantités est nulle. Il ne reste donc que le travail effectué par la force motrice de l'électricité pour vaincre la résistance à la conductibilité, travail qui doit s'être transformé en force vive, puisqu'il ne s'est produit aucune modification persistante dans le conducteur, et par conséquent en chaleur, puisqu'il ne se présente pas d'autre force vive dans le phénomène.

D'après cela, si l'on représente par H la quantité de chaleur produite pendant l'unité de temps dans cet espace, et par A l'équivalent calorifique du travail, on pourra écrire, en suite de l'équation précédente :

$$H = Ak \int V \frac{dV}{dN} d\omega.$$

Cette équation renferme comme cas particulier, ainsi que je l'ai montré dans mon précédent Mémoire, les lois trouvées expérimentalement pour un conducteur linéaire, à savoir, que la quantité de chaleur produite est proportionnelle à la résistance et au carré de l'intensité du courant.

4. Étudions maintenant plus particulièrement la manière dont on doit se représenter la conductibilité électrique à l'intérieur d'un électrolyte.

Les molécules de l'électrolyte sont décomposées par le courant en deux parties constituantes qui peuvent être, ou des atomes simples, ou même aussi des molécules composées de plusieurs atomes; c'est ainsi que, dans le sulfate de cuivre, l'une des parties constituantes Cu est simple, tandis que l'autre SO<sub>4</sub> est composée. Je nommerai ces parties constituantes, qu'elles se composent d'un ou plusieurs atomes, les *molécules partielles*, et une molécule entière de l'électrolyte,

dans le cas où la distinction sera nécessaire, la *molécule totale*.

De la manière dont la décomposition de l'électrolyte est liée à la conductibilité, on doit conclure que les deux molécules partielles ont dans leur combinaison en une molécule totale des états électriques opposés qui persistent après leur séparation. Si l'on part de l'hypothèse de deux électricités, on doit donc admettre que l'une des molécules partielles a un excès d'électricité positive, et l'autre un excès égal d'électricité négative; en partant au contraire de l'hypothèse d'une seule électricité, on devra admettre que l'une des molécules partielles a plus, et l'autre moins d'électricité qu'à l'état neutre.

On imagine aisément que deux molécules de nature différente puissent prendre au contact des états électriques opposés. De même il n'y a aucune difficulté à imaginer que les états persistent après la séparation, pourvu que l'on admette qu'en aucun lieu à l'intérieur du conducteur il n'y ait une accumulation de molécules partielles positives ou négatives séparées, mais qu'au contraire les deux espèces de molécules sont répandues uniformément, de sorte qu'il en existe un nombre égal des deux espèces dans tout volume appréciable. Dans ce cas, en effet, les actions que la quantité d'électricité inhérente à une molécule partielle éprouve de la part des quantités d'électricité des molécules partielles qui l'environnent, ne peuvent, à cause des effets opposés des molécules partielles positives et négatives, avoir une résultante capable de mouvoir cette première quantité d'électricité dans un sens déterminé, et par suite de la séparer de sa molécule, si le mouvement de celle-ci était empêché.

Si, au contraire, il y avait dans un certain volume un grand nombre de molécules qui fussent toutes chargées de la même électricité, la quantité d'électricité de l'une d'entre ces molécules serait repoussée par les quantités d'électricité de toutes les autres, et ces forces, si la molécule n'était pas précisément au centre de la masse, pourraient par leur réunion produire une force considérable agissant de l'intérieur vers

l'extérieur. Comme les quantités d'électricité inhérentes aux autres molécules seraient soumises à des effets tout à fait analogues, puisque chacune d'elles serait poussée vers l'extérieur par l'action totale de toutes les autres, il y aurait dans l'état électrique de toute la masse une tension qui ne pourrait rester invariable que si cette masse n'était absolument pas conductrice. Mais, si elle l'était, l'électricité libre de toutes les molécules se répandrait avec plus ou moins de rapidité vers l'extérieur, suivant le degré de conductibilité, d'abord à la surface de la masse, et de là, si la masse n'était pas complètement isolée, dans les corps environnants.

5. Considérons maintenant le phénomène de la décomposition lui-même, tel qu'il a lieu dans le liquide qui sert d'électrolyte ou qui renferme celui-ci en dissolution; on peut d'abord regarder comme établi que ce ne sont pas les molécules partielles devenues libres à l'une des électrodes qui se meuvent jusqu'à l'autre à travers le liquide, mais que dans toute la masse de liquide qui se trouve entre les deux électrodes il y a partout des décompositions et de nouvelles combinaisons, de sorte que les molécules partielles positives qui arrivent à la cathode pendant l'unité de temps, sont bien égales en nombre à celles qui partent de l'anode, mais ne sont pas les mêmes; il en est ainsi également des molécules partielles négatives qui arrivent à l'anode.

Mais il faut encore déterminer d'une façon plus précise la manière dont les décompositions qui ont lieu dans les différentes couches du fluide sont reliées entre elles; et, tout d'abord, nous avons en particulier à exclure une explication qui semble assez naturelle, mais qui est complètement inexacte.

On pourrait en effet imaginer que la décomposition part de l'une des électrodes, de l'anode par exemple; que les molécules partielles négatives des molécules totales décomposées y sont retenues, que les positives au contraire passent à la couche voisine de liquide et y opèrent une nouvelle décomposition, en ce qu'elles se combinent avec les molécules partielles négatives de cette couche, et rendent les positives

libres; que ces dernières passent ensuite à la couche suivante, où elles produisent de nouveau le même effet, et ainsi de suite. D'après cela, la décomposition d'une couche serait la cause de la décomposition de la couche suivante, et l'effet de la force motrice qui existe dans le conducteur se bornerait d'abord à mouvoir les molécules partielles positives devenues libres d'une couche à la suivante, et ensuite à faciliter la décomposition en poussant en avant les molécules partielles positives de cette couche.

Mais l'inexactitude de cette manière de voir résulte immédiatement de ce que, d'après elle, il y aurait à l'intérieur du liquide pendant toute la durée du courant un excès de molécules partielles positives, et par suite aussi d'électricité positive libre, ce qui est, comme nous l'avons déjà dit, tout aussi inadmissible pour un courant stationnaire que pour l'état d'équilibre, en vertu des lois de la distribution de l'électricité libre. On trouverait de même, si l'on admettait que les décompositions se propagent de cette manière en sens opposé, de la cathode à l'anode, un excès de molécules partielles négatives à l'intérieur du fluide, ce qui est également inadmissible.

Nous devons admettre, comme condition fondamentale de toutes les considérations suivantes, qu'à l'intérieur de tout volume appréciable du liquide il existe un nombre égal de molécules partielles positives et négatives, que celles-ci soient combinées deux à deux comme molécules totales, ou qu'un certain nombre d'entre elles soient répandues, sans être combinées, parmi les molécules totales.

De là résulte que dans un liquide électrolytique qui se trouve à l'état naturel, en ce qu'aucune espèce de molécules partielles n'y prédomine, il peut se présenter de ces décompositions et recompositions alternatives, telles qu'elles sont nécessaires pour la conductibilité électrique, sous la seule influence de la force qui sert à vaincre la résistance à la conductibilité<sup>1)</sup>.

1) [Pour obtenir un cas dans lequel il ne se présente pas d'élec-

L'explication de ce fait offre une difficulté particulière qui ne peut, me semble-t-il, être levée qu'en admettant que les liquides se comportent d'une toute autre manière qu'on ne l'a généralement cru jusqu'à présent. C'est ce que je tâcherai d'exposer dans les paragraphes suivants.

6. Soit donné un liquide, composé en tout ou en partie de molécules électrolytiques; commençons par admettre que ces molécules, dans l'état naturel du liquide, aient pris une disposition déterminée dans laquelle elles persistent aussi longtemps qu'aucune force étrangère n'agit sur elles, c'est-à-dire que les différentes molécules peuvent bien osciller autour de leurs positions d'équilibre, mais ne peuvent pas en sortir entièrement; supposons en outre, comme on doit l'admettre pour toute disposition de cette espèce, que l'attraction des deux molécules partielles qui forment par leur combinaison une molécule totale, et qui sont par suite très-rapprochées l'une de l'autre, soit plus grande que l'attraction exercée par la molécule partielle positive d'une molécule totale sur la molécule partielle négative d'une autre. Si dans l'intérieur de cette masse agit une force électrique qui tend à mouvoir les molécules partielles douées d'électricité positive dans un sens et celles qui sont douées d'électricité négative en sens contraire, il s'agit de savoir quelle influence cette force exercera sur la manière d'être des molécules.

Le premier effet, pour autant que les molécules soient supposées capables de rotation, consisterait évidemment à les diriger toutes de la même manière, de sorte que les deux

---

trodes, on peut faire l'hypothèse suivante. Imaginons un anneau complet formé d'un conducteur électrolytique. Faisons mouvoir dans le voisinage de cet anneau conducteur un courant électrique circulaire ou un aimant, approchons-le ou éloignons-le par exemple. Il se produira par là dans l'anneau un courant d'induction, et l'on aura ainsi dans l'électrolyte un courant électrique qui ne se met pas d'une électrode à l'autre, mais qui parcourt en cercle un anneau homogène, et qui est produit par une force électro-motrice qui n'agit pas seulement en des lieux déterminés de l'anneau, mais dans toutes ses parties. 1866.]

parties constituantes de chaque molécule totale, qui sont douées d'électricités contraires, se tourneraient du côté vers lequel elles sont poussées par la force motrice.

En outre, cette force chercherait à séparer les deux molécules partielles qui constituent une molécule totale, et à les mouvoir en sens contraires; puis, lorsque ce mouvement se produirait, la molécule partielle positive d'une molécule totale irait rencontrer la molécule partielle négative de la suivante, et se combiner avec elle. Or, pour séparer les molécules partielles combinées, il faut que l'attraction qu'elles exercent l'une sur l'autre soit vaincue, et pour cela il faut une force d'une intensité déterminée; on est ainsi amené à cette conclusion *que, aussi longtemps que la force agissante ne possède pas cette intensité, il ne peut y avoir aucune décomposition des molécules; qu'au contraire lorsque la force aura atteint cette intensité, un grand nombre de molécules devront se décomposer à la fois, puisqu'elles sont toutes sous l'influence de la même force, et qu'elles occupent à peu près la même position les unes par rapport aux autres.* Relativement au courant électrique, on peut énoncer cette conclusion sous la forme suivante, en supposant que le conducteur ne puisse conduire que par électrolyse: *Aussi longtemps que la force motrice qui agit dans le conducteur est en dessous d'une certaine limite, elle ne produit pas de courant; mais lorsqu'elle a atteint cette limite, il naît tout à coup un courant intense.*

Mais cette conclusion est tout à fait en contradiction avec l'expérience. La moindre force <sup>1)</sup> produit déjà un courant qui se propage par des décompositions et des recompositions

1) Je ferai encore une fois remarquer expressément qu'ici, comme dans tout ce Mémoire, il ne s'agit pas des forces qui agissent aux électrodes, où les produits de la décomposition se dégagent et où la polarisation doit être vaincue, mais exclusivement de la force qui agit à l'intérieur de l'électrolyte lui-même, où chaque molécule partielle, séparée de la molécule partielle avec laquelle elle était combinée jusqu'alors, se recombine aussitôt avec une autre molécule partielle de même espèce, de sorte que la masse reste invariable dans son essence, et qu'il n'y a à vaincre que la résistance à la conductibilité.

alternatives, et l'intensité de ce courant croît, d'après la loi d'Ohm; proportionnellement à la force.

D'après cela l'hypothèse précédente, consistant en ce que les molécules partielles d'un électrolyte sont combinées d'une manière stable en molécules totales, et en ce que celles-ci ont une disposition régulière déterminée, doit être inexacte. On peut encore exprimer ce résultat d'une manière plus générale sous la forme suivante. Toute hypothèse qui consiste en ce que l'état naturel d'un liquide électrolytique est un état d'équilibre dans lequel chaque molécule partielle positive est liée d'une manière stable à une molécule négative, et en ce qu'en outre, pour faire passer ce liquide de cet état d'équilibre à un autre, qui est semblable en essence au précédent, et n'en diffère qu'en ce qu'un certain nombre de molécules partielles positives sont combinées avec d'autres molécules négatives que celles avec lesquelles elles l'étaient dans le premier état, il faut une force d'une intensité déterminée agissant sur les molécules qui subissent ce changement, toute hypothèse de cette nature, disons-nous, est en contradiction avec la loi d'Ohm.

Mais je pense que l'hypothèse suivante, qui ne prête pas à cette objection, et qui me semble aussi conciliable avec les autres faits connus, mérite d'être prise en considération.

7. Dans mon Mémoire « sur la nature du mouvement que nous nommons chaleur <sup>1)</sup>, » j'ai exprimé l'idée que les molécules des fluides n'occupent pas des positions d'équilibre déterminées, autour desquelles elles oscillent, mais qu'au contraire leurs mouvements sont tellement rapides, qu'elles se rencontrent dans des positions qui varient sans cesse et toujours nouvelles, et qu'elles se meuvent irrégulièrement les unes parmi les autres.

Commençons par imaginer qu'il se trouve dans le liquide électrolytique une molécule partielle isolée, par exemple une molécule électro-positive, dont nous supposons que l'état électrique est encore tout à fait le même qu'au moment

1) [Mémoire XIV de cette collection.]

où elle s'est séparée de la molécule totale. Je pense que, tandis que cette molécule partielle se meut entre les molécules totales, parmi toutes les positions qu'elle peut prendre, il s'en trouve dans lesquelles elle attire la molécule partielle négative d'une molécule totale avec une force plus intense que celle avec laquelle s'attirent en ce moment les deux molécules partielles qui en constituent une totale, et qui du reste n'occupent pas l'une par rapport à l'autre une position invariable. Aussitôt que la molécule considérée occupe l'une de ces positions, elle se combine avec cette molécule partielle négative, et la molécule partielle positive qui était combinée jusqu'alors avec elle redevient libre. Celle-ci, à son tour, se meut seule, et décompose après un certain temps, de la même manière, une autre molécule totale, et ainsi de suite; tous ces mouvements et ces décompositions ont du reste lieu tout aussi irrégulièrement que les mouvements de la chaleur qui les occasionnent.

Si nous considérons en outre la manière dont les molécules totales se comportent les unes par rapport aux autres, je pense qu'ici également il arrive parfois que la molécule partielle positive d'une molécule totale se trouve dans une position plus favorable vis-à-vis de la molécule négative d'une autre molécule totale, que vis-à-vis de la sienne propre à ce même instant. Alors ces deux molécules, jusqu'à présent étrangères l'une à l'autre, se combineront en une molécule totale, et les deux molécules partielles rendues libres (la négative de la première et la positive de la seconde), ou se combineront également entre elles, ou, si le mouvement de la chaleur les en empêche, elles se mêleront aux autres molécules totales, et y produiront des décompositions semblables à celles que nous avons décrites plus haut pour une molécule isolée.

La fréquence de ces décompositions mutuelles dans un liquide dépendra d'abord de la nature de celui-ci, de la liaison plus ou moins intime des parties des molécules totales entre elles, et ensuite de la rapidité du mouvement moléculaire, c'est-à-dire de la température.

8. Considérons actuellement un liquide dont les molécules ont déjà d'elles-mêmes un semblable mouvement, dans lequel il s'opère un échange irrégulier de molécules partielles, et supposons qu'à l'intérieur de ce liquide agisse une force électrique, qui tende à mouvoir toutes les molécules partielles positives dans un sens, et les négatives en sens contraires; on verra aisément quelle est la différence qu'elle doit apporter dans la nature du mouvement moléculaire.

Une molécule libre ne suivra plus alors entièrement les directions irrégulières et variables dans lesquelles elle est entraînée par les mouvements de la chaleur, mais elle changera la direction de son mouvement dans le sens de la force agissante, de sorte qu'entre les directions des molécules partielles positives libres, tout irrégulières qu'elles sont encore, il y a une certaine direction prédominante, et que les molécules négatives se meuvent de même d'une manière prépondérante dans la direction opposée. En outre, dans l'action d'une molécule partielle sur une molécule totale, et de deux molécules totales l'une sur l'autre, les décompositions qui permettront aux molécules partielles d'obéir également à la force électrique seront facilitées, et deviendront par suite plus fréquentes qu'elles ne le seraient sans cette force, de façon que, dans des cas où la position des molécules n'est pas encore assez favorable pour que la décomposition puisse avoir lieu d'elle-même, l'action de la force électrique peut l'occasionner. Réciproquement, les décompositions, dans lesquelles les molécules partielles devraient se mouvoir en sens contraire de la force électrique, sont contrariées par cette force et par là deviennent plus rares.

Si l'on considère à l'intérieur de ce liquide, tandis que la force électrique agit, une petite portion de surface normale à la direction de cette force, elle sera traversée pendant l'unité de temps par plus de molécules partielles positives dans le sens positif que dans le sens négatif, et par plus de molécules partielles négatives dans le sens négatif que dans le sens positif. Or comme pour chaque espèce de molécules partielles deux passages qui s'effectuent en sens inverse se compensent mutuellement

quant à leur effet, et que nous n'avons par suite à considérer que l'excès des passages qui s'effectuent dans l'une des directions, on peut donner à l'énoncé précédent cette forme plus simple : *la portion de surface est traversée dans le sens positif par un certain nombre de molécules positives, et dans le sens négatif par un certain nombre de molécules négatives.* Ces deux nombres ne doivent pas nécessairement être égaux, parce qu'ils dépendent non-seulement de la force électrique qui a la même grandeur pour les molécules partielles positives et négatives, mais encore du degré de mobilité qui peut être différent, pour plusieurs raisons, dans des molécules d'espèces différentes.

Ces mouvements opposés des deux espèces de molécules partielles forment le courant galvanique à l'intérieur du fluide. Pour déterminer l'intensité du courant, il n'est pas nécessaire de connaître séparément le nombre des molécules partielles positives qui traversent la portion de surface dans le sens positif, et le nombre des molécules partielles négatives qui la traversent dans le sens négatif, mais il suffit d'en connaître la somme. Que l'on parte en effet de l'hypothèse qu'il existe deux électricités, et qu'une molécule partielle électro-négative est douée d'une certaine quantité d'électricité libre négative; ou que l'on suppose qu'il n'existe qu'une électricité, et qu'une molécule électro-négative en possède une quantité moindre que celle qui convient à l'état neutre, on devra admettre dans les deux cas que l'accroissement d'un courant galvanique est tout aussi considérable par le mouvement d'une molécule partielle électro-positive dans le sens du courant, que par celui d'une égale molécule partielle électro-négative en sens contraire. Par suite, pour le cas où le mouvement moléculaire serait de telle nature, que le mouvement des molécules partielles positives fût prépondérant dans un sens, et qu'il en passât  $n$  pendant l'unité de temps à travers la portion de surface dans le sens positif, si nous désignons par  $C_n$  l'intensité du courant produit par le mouvement, nous devons de même, pour un mouvement dans lequel il passe simultanément  $n$  molécules partielles positives

dans le sens positif, et  $n'$  négatives dans le sens négatif, désigner l'intensité du courant par  $C$  ( $n + n'$ ).

9. Dans cette manière de concevoir l'état du liquide, la difficulté mentionnée plus haut disparaît. On voit aisément que l'influence que la force électrique exerce sur les décompositions et les mouvements de molécules qui ont déjà lieu d'eux-mêmes, mais qui sont encore irréguliers, ne se fera pas sentir seulement lorsque cette force aura atteint une certaine intensité, mais que la moindre force, agissant de la manière décrite plus haut, exercera sur eux un effet, et que la grandeur de celui-ci croîtra avec l'intensité de cette force. Tout le phénomène concorde donc très-bien avec la loi d'Ohm.

On n'a pas encore pu expliquer d'une manière satisfaisante pourquoi le pouvoir conducteur électrique, qui dépend de la facilité avec laquelle les décompositions des molécules ont lieu à l'intérieur du liquide, est si différent dans différents liquides; pourquoi, par exemple, les décompositions des molécules du sulfate hydrique ont lieu beaucoup plus aisément que celles des molécules d'eau; ni d'où provient l'influence considérable que le délaïement de l'acide sulfurique exerce sur le degré de conductibilité; mais je ne vois dans cette difficulté rien qui puisse être regardé comme étant en contradiction avec la théorie précédente.

Au contraire, cette théorie explique d'une manière très-naturelle l'accroissement du pouvoir conducteur avec la température, dans les conducteurs de la seconde classe, puisque la rapidité plus grande du mouvement intérieur doit contribuer à faciliter les décompositions mutuelles des molécules.

Comparons l'ancienne théorie de Grotthuss avec celle que nous venons de développer; dans celle-là, on admet que le mouvement n'est produit que par la force électrique, et n'a lieu que dans deux directions déterminées, puisque les décompositions se propagent régulièrement de molécule à molécule; dans celle-ci au contraire les mouvements déjà existants sont seulement modifiés, et non de telle sorte qu'ils deviennent



complètement réguliers, mais de manière que, dans la grande variété de mouvements qui existe encore, les deux directions déterminées sont prédominantes.

10. Après avoir écrit ces idées sur la manière dont se comportent les fluides électrolytiques, j'appris, dans un entretien avec un chimiste, que des idées semblables sur la manière dont se comportent les composés liquides et gazeux avaient déjà été exprimées par Williamson dans un Mémoire sur la théorie de la formation de l'éther <sup>1)</sup>. On y lit entre autres <sup>2)</sup> : « Nous sommes ainsi conduits à admettre que dans un agrégat de molécules de chaque combinaison, il s'effectue un échange perpétuel entre les éléments qu'elle contient. Supposons par exemple qu'un vase renfermant de l'acide chlorhydrique soit rempli d'un grand nombre de molécules de composition  $\text{ClH}$ ; les considérations que nous avons exposées nous conduiraient à admettre que chaque atome d'hydrogène ne reste pas en repos dans sa position relative par rapport à l'atome de chlore, avec lequel il était d'abord combiné, mais qu'il change perpétuellement de place avec d'autres atomes d'hydrogène. »

D'après cela Williamson semble admettre, dans le groupement des molécules partielles, plus de mobilité qu'il n'est nécessaire pour l'explication de la conductibilité électrique. Il parle de l'échange perpétuel d'un atome d'hydrogène avec d'autres atomes semblables, tandis qu'il suffit, pour l'explication de la conductibilité électrique, d'admettre que, dans les rencontres des molécules totales, il se présente un certain nombre de fois, relativement peut-être assez rare, un échange des molécules partielles.

Williamson cite à l'appui de sa manière de voir le fait suivant : lorsque deux combinaisons, dont les parties constituantes électro-positives et négatives sont différentes, se trouvent en dissolution dans un liquide, les deux combinai-

1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXVII, p. 37. Lu à la séance de la *British Association* à Edimbourg.

2) *Ibid.* p. 46.

sons primitives ne persistent pas simplement, et il ne survient pas non plus une autre disposition de telle nature que la partie constituante électro-positive de l'une d'elles se combine exclusivement avec l'une des deux parties constituantes électro-négatives, et l'autre partie électro-positive avec l'autre partie électro-négative, mais les quatre combinaisons possibles se forment dans un certain rapport, d'où il résulte que, si l'une des quatre est insoluble, elle se précipitera. Je pense aussi que ce phénomène s'explique très-naturellement par ce fait, que les combinaisons des molécules partielles deux à deux ne sont pas stables, mais variables, et qu'une molécule partielle positive ne peut pas seulement déplacer une molécule partielle positive de même espèce, mais peut encore en déplacer une d'espèce différente; et c'est également ce phénomène que j'ai eu en vue en avançant la théorie exposée plus haut. Toutefois je ne crois pas non plus qu'il soit ici nécessaire que toutes les molécules se trouvent dans un échange perpétuel; mais il suffit, ce me semble, qu'il s'effectue çà et là de ces échanges; car si même le nombre des échanges est faible relativement à celui des chocs, il peut cependant être très-considérable en lui-même, et produire en un temps très-court une modification considérable dans la nature de la combinaison primitive.

Comme je suis arrivé à la conclusion relative à l'échange qui s'effectue entre les molécules partielles à l'intérieur d'un fluide, d'une manière tout à fait indépendante et par une voie toute différente de celle de Williamson, j'ai cru, même après avoir eu connaissance de son Mémoire, pouvoir publier mes idées sans y rien modifier; du reste, on s'apercevra ainsi d'autant mieux jusqu'à quel point nos deux manières de voir se confirment mutuellement.

11. On a récemment agité plusieurs fois la question de savoir si, dans les conducteurs de la seconde classe, à côté de la conductibilité par électrolyse, il en existe encore une de la même nature que celle qui existe dans les conducteurs de la première classe.

Au point de vue théorique, il n'y a rien qui me paraisse

contraire à l'hypothèse que les deux espèces de conductibilité puissent exister simultanément dans le même corps. Mais à cause du manque de faits bien établis, qui pourraient servir de base à des déductions théoriques, on devra laisser jusqu'à présent à l'expérience de déterminer quel est le rapport des deux espèces de conductibilité dans des cas particuliers.

Pour les corps sur lesquels on a fait des expériences dans ce sens, et qui sont les plus importants à cause de la fréquence de leurs applications, il est établi que la conductibilité sans électrolyse, pour autant qu'elle existe, est en tout cas très-faible; et par suite il ne sera pas nécessaire de nous arrêter à cette espèce de conductibilité, qui du reste ne nous offrirait rien d'essentiellement neuf pour la théorie.

12. Pour terminer, il nous reste encore à mentionner un phénomène, qui, dans plusieurs cas, est lié à la conductibilité électrique, c'est le transport du liquide dans la direction du courant positif, pendant que le courant traverse une paroi poreuse.

Ce phénomène a surtout été analysé avec soin par Wiedemann <sup>1)</sup>; il est arrivé à une série de lois très-importantes pour la théorie de ce phénomène; plusieurs d'entre elles sont condensées vers la fin de son Mémoire dans cette proposition : « Qu'une tension électrique, qui existe aux deux côtés d'une paroi poreuse plongée dans un liquide quelconque, transporte le fluide du côté positif au négatif avec une force égale à une pression hydrostatique directement proportionnelle à cette tension. »

Ce que Wiedemann appelle ici la tension électrique est exprimé mathématiquement, la différence des valeurs de la fonction potentielle de l'électricité libre sur les deux faces de la paroi poreuse; et si l'on tient compte de la manière dont la force électrique, qui agit à l'intérieur de la paroi, et qui produit le courant électrique, dépend de cette même différence, on trouvera que l'on peut énoncer cette proposition

1) *Ann. de Pogg.*, t. LXXXVII, p. 321; et t. XCIX, p. 177.

d'une manière plus simple sous cette forme : *La force qui transporte le liquide à travers la paroi est proportionnelle à la force qui transporte l'électricité elle-même.*

Cette proposition est tellement simple, que l'on serait peut-être engagé par là à lui attribuer une valeur générale, et à croire que, dans la conductibilité électrique dans les électrolytes, il existe en général une relation déterminée entre la force qui transporte l'électricité à l'intérieur du liquide, et celle qui transporte le liquide lui-même, et que par suite une explication de la conductibilité électrique, dans laquelle on ne tiendrait pas compte de cette dernière force, devrait nécessairement être incomplète. Mais cette manière de voir serait inexacte. La proposition ne peut s'appliquer qu'aux cas pour lesquels Wiedemann l'a trouvée. Le liquide doit se trouver dans une paroi poreuse; et si l'on emploie plusieurs de celles-ci pour les comparer entre elles, elles doivent être de même substance. On peut conclure de plusieurs faits connus, et Breda et Logeman <sup>1)</sup> ont récemment démontré, par des expériences spéciales, que dans une masse de liquide continue cette seconde force ou n'existe absolument pas, ou du moins est insensible. Nous avons donc ici affaire à une force qui n'est pas généralement liée à la conductibilité électrique, mais qui n'agit qu'à l'intérieur d'une paroi poreuse, ou, en d'autres termes, qui n'agit que quand le liquide, au lieu de former une masse continue, est partagé en un grand nombre de canaux très-étroits.

Jusqu'aujourd'hui on n'a pas encore réussi à expliquer ce phénomène <sup>2)</sup>, et l'idée que je m'en suis faite moi-même est encore trop hypothétique pour que je croie convenable de m'y arrêter. Pour le but du présent Mémoire il suffit que l'on admette que, dans les considérations précédentes sur la

1) *Biblioth. univ.*, t. XXX, p. 1; et *Ann. de Pogg.*, t. C, p. 149.

2) [Plus tard a paru sur ce sujet un beau travail de Quincke (*Ann. de Pogg.*, t. CXIII, p. 513, 1861), dont les résultats, comme on le reconnaîtra aisément, concordent parfaitement avec les remarques précédentes. 1866.]

manière dont la conductibilité électrique a lieu à l'intérieur d'une masse continue d'un liquide électrolytique, il n'était pas nécessaire de tenir compte de ce phénomène.

13. Je crois devoir toutefois examiner encore brièvement ce phénomène sous un seul point de vue, celui de la production de travail et de chaleur qui y est liée.

D'abord il n'y a pas de doute que le mouvement du liquide à travers la paroi est dû à la même électricité libre qui produit le courant électrique à l'intérieur de cette paroi. En outre, d'après ce que l'on sait du reste de l'action de l'électricité, on doit admettre que la force qui réside dans l'électricité libre ne peut agir que sur de l'électricité, et n'agit sur des molécules matérielles que pour autant qu'elles soient électrisées. Nous pouvons donc dire : l'effet immédiat de l'effort exercé par l'électricité libre ne consiste qu'à mouvoir l'électricité, et le mouvement des masses matérielles est un effet secondaire lié au mouvement de l'électricité.

D'après cela, tout le travail effectué par l'électricité à l'intérieur d'une paroi poreuse peut se déterminer aussi aisément qu'on le fait dans d'autres conducteurs. Il est représenté par l'accroissement du potentiel de l'électricité motrice libre sur l'électricité qui traverse la paroi.

Mais les effets de ce travail, transportés aux masses matérielles, diffèrent en partie, dans une paroi poreuse, de ceux qui se présentent dans une masse liquide continue. Une partie, et même dans la plupart des cas la partie de beaucoup la plus considérable du travail, est employée à vaincre la résistance à la conductibilité, tout à fait de la manière ordinaire, au moyen de décompositions et de recompositions des molécules, ainsi que de mouvements opposés des molécules partielles. Cette partie du travail est entièrement transformée en chaleur à l'intérieur de la paroi. Une autre partie du travail au contraire est employée à mouvoir tout le liquide ; et, relativement à cette dernière, il peut se présenter un double mode d'action.

Il s'agit de savoir si le liquide, en traversant la paroi, a ou n'a pas à vaincre une contre-pression, que l'on peut regarder

comme une pression hydrostatique. Si le liquide n'éprouve pas de contre-pression, il n'y aura à vaincre que le frottement dans la paroi, et cette partie du travail sera aussi entièrement transformée en chaleur. Mais s'il existe une contre-pression, qui n'est toutefois pas assez considérable pour empêcher le mouvement du liquide, le travail consommé par ce mouvement sera déjà moindre en lui-même, parce qu'il passera moins de liquide, et il n'y aura qu'une partie de ce travail qui sera transformée en chaleur, tandis que l'autre sera employée à vaincre la pression hydrostatique, ou, en d'autres termes, sera compensée par le travail négatif de cette contre-pression. Si celle-ci enfin est assez considérable pour faire équilibre à la force motrice, et qu'il n'y ait aucun mouvement du liquide, la partie du travail qui se rapporte à ce mouvement sera aussi nulle.

On peut comprendre ces différents cas dans l'énoncé suivant. Dans les deux cas extrêmes, où il n'y a pas de contre-pression, ou bien où celle-ci est assez grande pour empêcher tout mouvement du liquide, tout le travail effectué par la force électrique est transformé en chaleur ; dans les cas intermédiaires, au contraire, une partie du travail est employée à vaincre la contre-pression hydrostatique.

14. Il est aisé de déterminer la quantité de travail qui est employée à mouvoir le liquide, et celle qui est consommée à vaincre la contre-pression. Si l'on représente la force qui pousse le liquide à travers la paroi, et que l'on peut remplacer également par une pression hydrostatique, par un certain poids sur l'unité de surface, il suffira de multiplier ce nombre par le volume de liquide qui traverse la paroi pendant un certain temps, pour obtenir le travail effectué pendant ce temps par la force qui meut le liquide. De même on obtiendra le travail négatif de la contre-pression en la multipliant par le volume de liquide.

Afin de nous faire une idée approchée de la valeur de ces quantités de travail, admettons par exemple que la force motrice soit telle qu'elle puisse vaincre une contre-pression hydrostatique d'une atmosphère. Cette force, exprimée en

kilog. par mètre carré, sera égale à 10333; et, pour obtenir le travail en kilogrammètres, on devra multiplier ce nombre par le volume, en mètres cubes, du liquide qui a traversé la paroi. Considérons un intervalle de temps pendant lequel un litre ou 0,001 *m. c* du liquide la traverse, nous obtiendrons pour le travail correspondant

$$10333. 0,001 = 10,333 \text{ km.}$$

Ce travail, transformé en chaleur, donnerait

$$\frac{10,333}{423,55} = \frac{1}{41} \text{ calorie,}$$

donc la quantité de chaleur nécessaire pour élever de

$$\frac{1}{41} \text{ degré cent.}$$

la température d'un litre d'eau, qui pèse un kilogramme, ou pour élever de

$$\frac{1}{41. \text{ c. s}} \text{ degré cent.}$$

la température d'un litre du liquide qui a traversé la paroi, si *c* représente la chaleur spécifique, et *s* le poids spécifique de ce liquide.

On peut immédiatement généraliser ce résultat, dans lequel nous n'avons employé des chiffres déterminés que pour la facilité de la comparaison. Supposons que la force qui pousse le liquide à travers la paroi, si on la regarde comme remplacée par une pression hydrostatique, soit exprimée en atmosphères par *p*, le travail effectué par cette force pour faire passer un certain volume du liquide sera tel que, s'il était transformé en chaleur, il pourrait élever la température de ce volume du liquide de

$$\frac{p}{41. \text{ c. s}} \text{ degré cent.}$$

Ce travail est donc si faible que, dans la plupart des cas,

il ne peut former qu'une petite partie du travail total effectué par la force électrique à l'intérieur de la paroi poreuse. Ce n'est que dans des liquides très-peu conducteurs qu'elle pourrait devenir relativement plus considérable, parce qu'à égale intensité du courant il passe à travers la paroi une plus grande quantité d'un liquide mauvais conducteur que d'un bon.

D'après la manière dont le mouvement de l'électricité dans une paroi poreuse est lié au mouvement du liquide, il me paraît probable que, si la différence des valeurs de la fonction potentielle qui ont lieu aux deux côtés de la paroi reste invariable, la quantité d'électricité, qui traverse la paroi pendant l'unité de temps, sera un peu moindre si le mouvement du liquide est empêché par une contre-pression hydrostatique que si cette contre-pression n'existe pas; ou, en d'autres termes, qu'en empêchant le mouvement du liquide, on augmente un peu la résistance à la conductibilité de la paroi. Mais pour des liquides qui ne sont pas très-mauvais conducteurs, la différence ne peut être que faible, par les raisons précédemment exposées.

## NOTICE

SUR LE RAPPORT QUI EXISTE ENTRE L'ACTION CHIMIQUE QUI A LIEU  
DANS UNE PILE VOLTAÏQUE, ET LES EFFETS PRODUITS PAR LE  
COURANT.

Extrait des *Archives des sciences physiques et naturelles*, bibl. univ. de Genève,  
t. XXXVI, p. 119; 1857.

[Lorsqu'un courant électrique est produit par une pile voltaïque, il se passe dans celle-ci une action chimique, qui ne développe pas immédiatement la chaleur qu'elle pourrait développer si elle avait lieu dans d'autres circonstances. Nommons simplement *travail consommé* celui qui est effectué dans cette action par les forces moléculaires, et qui, au lieu de produire immédiatement de la chaleur, engendre le courant électrique. Le courant de son côté, en surmontant la résistance à la conductibilité, engendre de la *chaleur* dans les conducteurs. Pour autant qu'il ne produise pas d'effets extérieurs, la *chaleur produite* est équivalente au *travail consommé*.

Si au contraire le courant doit produire un effet extérieur, comme par exemple mettre en mouvement une machine électro-magnétique, l'intensité du courant décroît, et par là, d'un côté l'action chimique et la consommation de travail qui y est liée, d'un autre côté la chaleur produite en surmontant la résistance à la conductibilité, deviennent moindres. Il s'agit de savoir quel est le rapport de ces deux quantités entre elles, et si la chaleur produite est encore équivalente au travail consommé, ou bien si, en appliquant les lois de l'électricité, on peut démontrer qu'il y a dans la pile un excès de travail consommé, qui peut être considéré comme l'équivalent des effets extérieurs produits.

Quoique la chose ne fût plus neuve, j'ai publié sur ce sujet, à cause d'une différence d'opinion entre M. Soret et moi, quelques remarques dans les *Archives des sciences phys. et nat.* de 1857; je les reproduis ici parce qu'elles font saisir d'une manière simple et aisée, me semble-t-il, le point essentiel dont il s'agit. 1866.]

Lorsque l'intensité du courant décroît dans un certain rapport, tandis qu'il effectue un travail extérieur, l'action chimique décroît suivant la simple puissance, et la chaleur produite suivant le carré de ce rapport. Par conséquent la chaleur produite doit devenir moindre que le travail consommé. Il reste donc dans la pile un excès de travail consommé, qui est l'équivalent du travail extérieur effectué.

Ce fait deviendra encore plus clair au moyen de quelques simples formules.

Soit  $a$  la quantité de zinc qui est dissoute pendant l'unité de temps, dans un élément galvanique, par un courant d'une intensité égale à l'unité. Si  $Z$  représente la quantité de zinc qui est dissoute, pendant l'unité de temps, dans une pile de  $n$  éléments, par un courant de l'intensité  $I$ , nous aurons l'équation :

$$(1) \quad Z = an I.$$

Les autres actions chimiques, qui accompagnent la dissolution du zinc, sont différentes dans les différents éléments galvaniques, et il en est par suite de même du travail consommé dans ces éléments. Soit  $e$  le travail consommé pour l'unité de poids du zinc, quantité de travail qui diffère d'après les éléments, et qui est plus grande, par exemple, dans un élément de Grove que dans un élément de Daniell. Soit en outre  $W$  le travail qui est consommé pendant l'unité de temps dans toute la pile lorsque le courant a l'intensité  $I$ , on aura l'équation :

$$(2) \quad W = eZ = aen I.$$

La quantité de chaleur  $H$  qui est produite par le même courant, tandis qu'il surmonte la résistance à la conductibilité, est déterminée par l'équation :

$$(3) \quad H = AI^2,$$

où  $l$  représente la résistance du circuit, et  $A$  une constante dont j'ai démontré <sup>1)</sup> qu'elle n'est autre chose que l'équivalent calorifique du travail, à supposer que l'intensité du courant et la résistance soient mesurées en unités mécaniques.

Si un circuit qui renferme une pile galvanique se trouve dans des circonstances telles qu'il n'exerce ni ne subisse aucune action extérieure, le courant prendra de lui-même l'intensité nécessaire pour que la chaleur produite soit équivalente au travail consommé. Si donc  $W_1$  et  $H_1$

1) Voir le Mémoire XI.

sont les valeurs particulières de  $W$  et  $H$  qui répondent à ce cas, on aura :

$$(4) \quad H_1 = AW_1,$$

équation qui sert à déterminer l'intensité  $I_1$  du courant qui naît dans ces circonstances. En effet, elle devient, au moyen des équations (2) et (3):

$$(5) \quad AII_1^2 = A aenI_1,$$

d'où résulte :

$$(6) \quad I_1 = \frac{aen}{l}.$$

La quantité  $aen$  qui entre dans cette équation est ce que l'on nomme habituellement la force électro-motrice de la pile.

Supposons maintenant que le courant effectue un travail extérieur, et que par là son intensité décroisse de  $i$ . Pour plus de simplicité nous admettons que ce décroissement soit constant, car, s'il était variable, nous devrions, au lieu de l'unité de temps, n'en considérer qu'un élément. L'intensité actuelle du courant est donc :

$$I = I_1 - i.$$

En substituant cette valeur dans les équations (2) et (3), l'on obtient :

$$(7) \quad W = aen(I_1 - i)$$

$$(8) \quad H = Al(I_1 - i)^2 \\ = A [II_1(I_1 - i) - li(I_1 - i)].$$

Mettant dans cette dernière pour  $I_1$  sa valeur tirée de (6), on pourra écrire :

$$H = A [aen(I_1 - i) - li(I_1 - i)],$$

et en suite, en vertu de (7) :

$$(9) \quad H = A [W - li(I_1 - i)].$$

On voit par cette équation que la chaleur produite est trop petite pour être équivalente au travail consommé. L'excès de ce dernier, à savoir la quantité

$$li(I_1 - i),$$

représente la consommation qui ré pond au travail extérieur effectué.

On trouve de même que, dans le cas où l'intensité du courant est

accrue par une influence extérieure, la valeur produite surpasse le travail consommé dans la pile. Il suffit, pour ce cas, de donner le signe *plus* à la quantité  $i$ , et l'on obtiendra ainsi au lieu de (9) :

$$(10) \quad H = A [W + li(I_1 + i)].$$

Si le circuit, dans lequel le courant  $i$  est induit, ne renferme pas de source de courant propre, on devra poser  $W = 0$  et  $I_1 = 0$ , ce qui changera la dernière équation en :

$$H = A li^2,$$

équation qui est, pour un courant induit, la même que l'équation (3) pour un courant quelconque.

## NOTICE

SUR L'ACCROISSEMENT DE LA RÉSISTANCE A LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES MÉTAUX SIMPLES AVEC LA TEMPÉRATURE

*Ann. de Pogg.*, livraison d'août 1858, t. CIV, p. 650; *Phil. Mag.*, 4<sup>me</sup> série vol. XVI, p. 400.

Dans la livraison de mai de ces annales <sup>1)</sup> se trouve un intéressant Mémoire de Arndtsen sur la résistance des métaux à la conductibilité à différentes températures; l'auteur arrive à cette conclusion que pour les métaux simples sur lesquels il a expérimenté, à l'exception du fer, la résistance croît uniformément avec la température <sup>2)</sup>, et en outre que l'accroissement relatif est peu différent pour les différents métaux. Si l'on appelle 100 la résistance à la conductibilité pour le

1) [*Ann. de Pogg.*, t. CIV, p. 1.]

2) [Tandis que, pour les autres métaux simples, l'accroissement observé de la résistance peut se représenter par un terme, qui a pour facteur la température  $t$ , on doit encore ajouter pour le fer un autre terme affecté du facteur  $t^2$ . Mais le coefficient de  $t^2$  est si petit que, pour de faibles différences de température, on peut le négliger, et assimiler le fer aux autres métaux relativement à la forme de l'expression. 1866.]

point de congélation, les nombres qui en représentent l'accroissement pour 1° cent. sont compris entre 0,327 et 0,413 pour les six métaux soumis à l'expérience, y compris le fer 1); et Arndtsen ajoute que si l'on employait des métaux chimiquement purs, et si l'on donnait une plus grande précision aux expériences, on trouverait peut-être des nombres tout à fait concordants.

En voyant ces nombres, il m'est venu l'idée qu'ils sont peu éloignés du coefficient de dilatation des gaz permanents. Si l'on néglige le terme de la seconde puissance que l'on trouve pour le fer, et que l'on prenne la moyenne de tous les coefficients de la première puissance de  $t$ , on obtiendra pour la résistance à la conductibilité  $w_t$  à la température  $t$ , comparée à la résistance  $w_0$  au point de congélation, la formule:

$$w_t = w_0 (1 + 0,00366 . t),$$

d'où résulterait que la résistance des métaux simples à l'état solide serait à peu près proportionnelle à la *température absolue* 2).

Quoique le nombre des métaux sur lesquels Arndtsen a expérimenté soit encore trop faible, et la concordance trop imparfaite pour permettre d'en tirer une conclusion certaine, je pense que cette remarque ne sera pas dépourvue d'intérêt, et pourra engager peut-être à faire de nouvelles recherches sur ce sujet.

---

1) Les nombres trouvés par M. Mathiessen pour le potassium et le sodium à l'état solide tombent aussi entre ces limites.

2) [En lisant le résultat trouvé par Arndtsen, que l'accroissement relatif de la résistance avec la température était peu différent pour les différents métaux, l'idée me vint immédiatement que, si cet accroissement est indépendant de la nature de la substance, et ne dépend que de la température, il doit nécessairement se trouver dans un rapport simple avec la température *absolue*; et j'ai trouvé la confirmation de cette idée, de la manière indiquée dans le texte, en considérant de plus près les nombres donnés. 1866.]

---

# MÉMOIRES

SUR

## LES MOUVEMENTS MOLÉCULAIRES

ADMIS POUR

### L'EXPLICATION DE LA CHALEUR

---

## MÉMOIRE XIV.

SUR LA NATURE DU MOUVEMENT AUQUEL NOUS DONNONS  
LE NOM DE CHALEUR.

*Ann. de Pogg.*, livraison de mars 1857, t. C, p. 353; *Phil. Mag.*, 4<sup>e</sup> série, vol. XIV, p. 108; *Archives des sciences phys. et nat.*, Bibl. univ. de Genève, t. XXXVI, p. 293.

1. Avant d'écrire mon premier Mémoire sur la chaleur, Mémoire dont la publication remonte à l'année 1850, et dans lequel la chaleur est considérée comme un mouvement, je m'étais déjà fait une idée précise sur la nature de ce mouvement, et je l'avais appliquée à des recherches et à des calculs de diverses espèces. C'est avec intention que je n'ai pas mentionné jusqu'à présent cette idée dans mes Mémoires; je désirais séparer les résultats qui peuvent se déduire de certains principes généraux, de ceux qui supposent une nature déterminée du mouvement, et j'espérais pouvoir rassembler plus tard dans un Mémoire spécial mes vues sur la nature de ce mouvement, ainsi que les conséquences particulières qui en découlent. Mais je n'ai pas pu réaliser ce plan aussitôt que je l'avais espéré d'abord: d'un côté, la difficulté du sujet, d'un autre côté différents travaux ne m'avaient pas permis de donner à ce sujet tout le développement qui me semblait nécessaire pour en entreprendre la publication.

Krönig a récemment publié sous le titre « *Grundzüge einer Theorie der Gase* » un Mémoire <sup>1)</sup> dans lequel j'ai retrouvé

\* *Éléments d'une théorie des gaz.*

1) Publié d'abord à Berlin chez A. W. Hayn; ensuite dans les *Ann. de Pogg.*, t. XCIX, p. 315.



une partie de mes propres idées. Je suis très-loin de vouloir revendiquer la moindre priorité vis-à-vis de Krönig qui est arrivé de lui-même tout aussi bien que moi à ces idées, et qui les a publiées avant moi. Mais comme ce Mémoire a éveillé l'attention sur ce sujet, je crois devoir publier également la partie de mes idées que je n'y ai pas trouvée. Je me bornerai toutefois pour le moment à traiter brièvement quelques points fondamentaux, me réservant de développer plus tard ce sujet d'une manière plus complète <sup>1)</sup>.

1) Je crois à propos de mentionner ici que dans une conversation que j'ai eue il y a assez longtemps à Berlin avec M. William Siemens de Londres, j'ai appris que M. Joule a aussi exprimé des idées analogues dans les Mémoires de la *Société litt. et phil. de Manchester*. C'était pour moi une raison de hâter moins que je ne l'eusse fait sans cette circonstance, la publication de mes idées, puisqu'elles n'étaient plus entièrement neuves. Je n'ai pu me procurer jusqu'à présent ce Mémoire de Joule, et je ne sais pas jusqu'où il a poursuivi ce sujet, ni si ses idées concordent de tous points avec les miennes. Il serait à désirer que M. Joule publiât son Mémoire dans un journal plus répandu.

[M. Joule a bien voulu répondre aux vœux que j'exprimais en faisant réimprimer son Mémoire dans le *Phil. Mag.*, 4<sup>e</sup> sér., vol. XIV, p. 211; il m'a rendu par là un grand service ainsi qu'à beaucoup d'autres physiciens. Depuis lors, j'ai appris qu'avant Joule et Krönig plusieurs auteurs avaient exprimé des idées analogues sur l'état gazeux. J'ai mentionné en note ce qui est arrivé à ma connaissance sur ce sujet dans un Mémoire publié en 1862 (Mém. XVI de cette collection). Il me paraît plus utile pour la suite des idées de transcrire ici ce que j'ai dit dans cette note.

Je rappelle d'abord que Joule lui-même cite déjà Hérapath comme l'ayant précédé, et je continue en ces termes : « Un peu plus tard, P. du Bois-Reymond a fait observer que Daniel Bernoulli a déjà exprimé la même idée dans son *Hydrodynamique* et l'a développée jusqu'à un certain point. Plus récemment, mon attention a été appelée sur un ouvrage édité par Prévost (*Deux Traités de Physique mécanique*, publiés par Pierre Prévost, Genève et Paris 1818); cet ouvrage renferme deux Mémoires, l'un de G. L. Le Sage publié après sa mort par Prévost, l'autre de Prévost lui-même, dans lequel il développe les vues de Le Sage. Ces Mémoires expriment et traitent aussi cette idée que les molécules des gaz sont soumises à des mouvements de translation, et quoique relativement à la naissance et à la conservation de ces mouvements, il y ait dans ces Mémoires des vues qui s'écartent

2. Krönig admet que les molécules d'un gaz n'oscillent pas autour de positions d'équilibre déterminées, mais qu'elles se meuvent uniformément en ligne droite jusqu'à ce qu'elles rencontrent d'autres molécules gazeuses ou une paroi impénétrable. Je partage complètement cette manière de voir et je pense aussi que la force expansive du gaz est le résultat de ce mouvement. Mais d'après moi ce mouvement n'est pas le seul qui ait lieu.

D'abord il paraît naturel d'admettre à côté du mouvement de translation un mouvement de rotation, puisque, du choc de deux corps, à moins qu'il ne soit central et direct, résulte un double mouvement de translation et de rotation.

En outre, je pense qu'à l'intérieur des différentes masses

fort des miennes, cependant la manière dont ils expliquent la force expansive des gaz est au fond la même. Le Sage cite à son tour une série d'auteurs qui ont eu avant lui des idées analogues; il dit textuellement p. 126 : « On trouve des vestiges de cette opinion sur la nature de l'air, et même de quelques autres fluides, dans divers auteurs qui m'ont précédé. Lucrèce, liv. II, vers 111-140. Gassendi, « dans la première section de sa *Physique*, au milieu du 8<sup>e</sup> chapitre « du 4<sup>e</sup> livre, et au commencement du 4<sup>e</sup> chapitre du 6<sup>e</sup> livre. Boyle « dans ses *Nouvelles Expériences physico-mécaniques sur la force élastique de l'air et sur ses effets*, ainsi que dans son *Traité sur la fluidité et la dureté*. Parent, dans l'*Histoire de l'Académie des Sciences de Paris*, pour 1708, à la suite de variations observées dans la règle de Mariotte sur la dilatation de l'air. *Phoronomie* de Herman, « liv. II, chap. 6. Dan. Bernoulli, dans la 10<sup>e</sup> section de son *Hydrodynamique*. Enfin Dan. et Jean Bernoulli, dans une des pièces qui « ont eu part au prix de l'Acad. des Sc. de Paris, en 1746. »

J'ai à peine besoin de faire observer que quand j'ai écrit mon Mémoire, je ne connaissais rien de ces essais antérieurs d'explication de l'état gazeux, sans quoi je n'aurais pas manqué de les citer à côté de ceux de Krönig et de Joule. Dans le grand nombre d'auteurs dont il est déjà fait mention et auxquels on en ajoutera peut-être d'autres, mais qui, comme je le présume, quoique je n'aie pas lu les anciens, se seront en partie exprimés d'une manière assez vague, il serait difficile de déterminer avec certitude, quel est celui à qui l'on doit attribuer la première idée de cette hypothèse; et l'on pourra seulement décider combien les différents auteurs ont contribué à transformer cette idée vague en une théorie physique acceptable. » 1866.]

qui sont animées d'un mouvement de translation, il existe également une vibration. On peut se représenter ces vibrations de différentes manières. Si l'on se borne même à considérer des atomes pondérables, et qu'on les regarde comme absolument rigides, encore est-il possible qu'une molécule qui se compose de plusieurs atomes ne forme pas également une masse absolument rigide, mais que les différents atomes de cette molécule soient mobiles entre de certaines limites, et par suite, puissent osciller l'un par rapport à l'autre.

Je ferai remarquer en même temps qu'en attribuant un mouvement aux atomes pondérables eux-mêmes, on n'exclut pas la possibilité de l'existence d'une substance plus subtile qui entourerait chaque atome pondérable et qui, sans se séparer de lui, pourrait se mouvoir dans son voisinage.

A la fin de ce Mémoire on démontrera par l'analyse mathématique que la force vive du mouvement de translation est trop faible pour représenter à elle seule toute la chaleur contenue dans le gaz; on est donc forcé, abstraction faite de toute autre probabilité, d'admettre encore un ou plusieurs autres mouvements. L'excès de toute la force vive sur celle du mouvement de translation seule est, d'après ce calcul, particulièrement important pour les gaz d'une composition chimique compliquée, dans lesquels une molécule est composée d'un grand nombre d'atomes.

3. Le mouvement de translation de toutes les molécules ainsi que les différents mouvements qu'ont en outre les parties constituantes des molécules, et que je nommerai simplement *les mouvements des parties constituantes*, seront toujours entre eux, pour un gaz déterminé, dans un rapport constant.

Imaginons un certain nombre de molécules dont les parties constituantes ont un mouvement rapide, mais sans mouvement de translation; celui-ci naîtra de lui-même, puisque deux molécules qui se touchent se repoussent à cause du mouvement de leurs parties constituantes, et le mouvement de celles-ci devra naturellement éprouver une perte de force vive correspondant au mouvement de translation produit.

Réciproquement, si un certain nombre de molécules douées d'un mouvement de translation n'étaient soumises à aucun mouvement de leurs parties constituantes, celui-ci naîtrait bientôt du choc des molécules entre elles et contre des parois fixes. Ce n'est que quand tous les mouvements qui peuvent se produire auront l'un par rapport à l'autre un certain rapport dépendant de la constitution des molécules, qu'ils ne pourront plus s'accroître ou se diminuer mutuellement<sup>1)</sup>.

Si deux molécules, dont les parties constituantes sont en mouvement, se choquent, elles ne se repousseront pas suivant les lois ordinaires de l'élasticité, comme le feraient deux sphères élastiques; mais la grandeur et la direction des vitesses avec lesquelles elles se quittent dépendront, non-seulement du mouvement que les molécules entières avaient avant le choc, mais encore du mouvement dont sont animées, au moment du choc, les parties constituantes qui sont, à cet instant, les plus rapprochées les unes des autres. Cependant, lorsque les différents mouvements se seront égalisés de telle sorte qu'en somme le mouvement de translation n'est plus ni accru ni diminué par les mouvements des parties constituantes, on pourra négliger, dans la recherche de l'effet total d'un grand nombre de molécules, les irrégularités qui se présentent dans les chocs particuliers, et admettre que les molécules obéissent, quant au mouvement de translation, aux lois ordinaires de l'élasticité.

4. L'explication de la force expansive du gaz et de sa dépendance vis-à-vis du volume et de la température, telle qu'elle a été donnée par Krönig, n'éprouve pas de modification essentielle par l'introduction des autres mouvements. La pression du gaz contre une paroi fixe provient de ce que ses mo-

1) [On ne veut pas dire ici que pour chaque molécule isolée ce rapport déterminé entre les différents mouvements doit avoir lieu et rester invariable pendant les chocs subséquents; il ne s'agit que des valeurs moyennes, relatives à un très-grand nombre de molécules, des forces vives de ces mouvements. 1866.]

lécules choquent incessamment en grand nombre contre cette paroi et en sont repoussées. La force qui doit en résulter sera, en premier lieu, pour une même vitesse, inversement proportionnelle au volume de la masse de gaz donnée, et, en second lieu, à volume égal directement proportionnelle à la force vive du mouvement de translation, sans que les autres mouvements aient à intervenir immédiatement.

D'un autre côté, on sait par la loi de Gay-Lussac, que la pression d'un gaz parfait sous volume constant croît proportionnellement à la température comptée à partir de  $-273^{\circ}$  centigrades, et que nous nommons température absolue; il résulte donc de ce que nous venons de dire, que la température absolue est proportionnelle à la force vive du mouvement de translation des molécules. Puisqu'en outre, comme nous l'avons remarqué plus haut, les différents mouvements sont entre eux dans un rapport constant pour un gaz déterminé, la force vive du mouvement de translation formera une partie aliquote de la force vive totale, et la température absolue sera donc aussi proportionnelle à toute la force vive existante dans le gaz. Ce sont ces considérations jointes à quelques autres qui s'y rattachent et que je mentionnerai plus bas qui m'ont engagé dans mon Mémoire « sur la force motrice de la chaleur » à exprimer l'idée que la chaleur spécifique des gaz est constante <sup>1)</sup>, quoique cette idée fût en contradiction avec les expériences faites jusqu'alors. La quantité de chaleur que l'on doit communiquer à un gaz sous volume constant pour élever sa température doit être considérée comme l'accroissement de la force vive existante dans le gaz, puisqu'il n'effectue dans ce cas aucun travail qui puisse consommer de la chaleur. La chaleur spécifique *sous volume constant* est donc pour un gaz parfait la quantité que Rankine appelle la *vraie* chaleur spécifique <sup>2)</sup>. Lorsque l'on

1) [1<sup>re</sup> partie de cette collection, p. 46 (de la traduction française).]

2) [Dans une note du Mém. VI, 1<sup>re</sup> partie, p. 269 (de la traduction française) j'ai proposé l'expression de « vraie capacité calorifique » au lieu de celle de « vraie chaleur spécifique. » 1866.]

dit donc que la vraie [capacité calorifique] des gaz est constante, cela signifie simplement que : *toute la force vive existante dans le gaz est dans un rapport constant avec la force vive du mouvement de translation que nous prenons comme mesure de la température.* Pour ce qui regarde la chaleur spécifique sous pression constante, j'ai démontré dans le Mémoire cité plus haut, en me servant d'une hypothèse qui résulte des mêmes considérations, qu'elle ne diffère que par une constante de la vraie [capacité calorifique].

5. Ce que nous venons de dire ne s'applique qu'aux gaz permanents, et encore d'une manière approchée seulement. Il est facile d'apercevoir, au moins en général, la raison des petits écarts qui se produisent.

Pour que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac et celles qui s'en déduisent fussent rigoureusement applicables à un gaz, celui-ci devrait satisfaire aux conditions suivantes relativement à son état moléculaire.

1) L'espace que les molécules du gaz remplissent réellement doit être négligeable à côté de l'espace total occupé par le gaz.

2) La durée du choc, c'est-à-dire le temps qu'emploie une molécule lorsqu'elle choque une autre molécule ou une paroi fixe pour modifier son mouvement de la même manière qu'il est modifié par le choc, doit être négligeable à côté du temps qui s'écoule entre deux chocs.

3) L'influence des forces moléculaires doit être négligeable, ce qui implique deux conditions. En premier lieu, la force avec laquelle toutes les molécules s'attirent encore mutuellement à leurs distances moyennes, doit être négligeable à côté de la force expansive qui provient du mouvement. Or, les molécules ne se trouvent pas toujours à leurs distances moyennes l'une de l'autre, mais, pendant le mouvement, une molécule arrive souvent dans le voisinage immédiat d'une autre ou d'une paroi fixe composée également de molécules actives, et, dans ces moments, les forces moléculaires entrent naturellement en action. De là résulte la seconde condition suivante : les parties du chemin décrit par une molécule, sur

lesquelles ces forces agissent en modifiant, d'une manière sensible, le mouvement de la molécule en grandeur ou en direction, doivent être négligeables à côté des parties de ce chemin sur lesquelles l'action de ces forces peut être regardée comme insensible.

Si ces conditions ne sont pas remplies pour un gaz, celui-ci s'écartera des lois simples qui régissent les gaz, en différents sens et d'une manière d'autant plus sensible que son état moléculaire répondra moins à ces conditions.

Lorsque j'ai eu connaissance des célèbres recherches de Regnault, sur les écarts que manifestent les gaz relativement aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, j'ai essayé, à l'aide des principes que je viens d'indiquer, de déduire des écarts que Regnault a trouvés pour des gaz particuliers, quelques conclusions sur leur état moléculaire. Mais l'exposition de ce procédé serait trop longue et les résultats sont trop peu certains, à cause de quelques difficultés que l'on éprouve en voulant effectuer réellement le calcul, pour que je puisse m'y arrêter ici.

Lorsque, par la suite, je parlerai d'un gaz, j'entendrai donc parler, comme jusqu'à présent, d'un gaz qui remplit *parfaitement* les conditions précédentes et que Regnault appelle un gaz *idéal*, parce que les gaz réels n'atteignent qu'*approximativement* à cet état.

6. Après ces considérations sur l'état *gazeux* se présente naturellement la question de savoir en quoi l'état *solide* et l'état *liquide* se distinguent de l'état *gazeux*. Quoiqu'une définition de ces états convenable à tous les cas particuliers exige une connaissance beaucoup plus complète que nous ne la possédons de l'état des différentes molécules, je crois, cependant, que l'on peut indiquer avec une assez grande probabilité, quelques différences fondamentales.

Il y a dans les trois états un mouvement des molécules.

Dans l'état *solide*, le mouvement est de telle nature que les molécules oscillent autour de certaines positions d'équilibre sans les abandonner complètement aussi longtemps que des forces étrangères n'agissent pas sur ces molécules. Ce mouve-

ment peut donc être considéré, dans les corps solides, comme un mouvement vibratoire. Néanmoins, il peut être encore d'une nature très-compiquée. En premier lieu, les parties constituantes d'une molécule peuvent vibrer entre elles; en second lieu, les molécules peuvent elles-mêmes vibrer, et ces dernières vibrations peuvent consister, soit en un mouvement oscillatoire du centre de gravité, soit en un mouvement oscillatoire de rotation autour de ce centre. Dans des cas où des forces extérieures agissent sur le corps, par exemple dans le cas d'ébranlements, les molécules peuvent prendre d'autres positions persistantes.

Dans l'état *liquide*, les molécules n'ont plus une position d'équilibre déterminée. Elles peuvent tourner complètement autour de leur centre de gravité, et celui-ci peut sortir entièrement de sa position. Mais l'effet de ce mouvement pour écarter les molécules n'est pas assez fort, relativement à leur attraction qui agit en sens contraire, pour pouvoir séparer entièrement les molécules l'une de l'autre. Une molécule n'est plus liée à des molécules voisines déterminées, toutefois elle ne s'en sépare pas d'elle-même, mais seulement sous l'action des forces qu'elle éprouve de la part d'autres molécules relativement auxquelles elle prend alors la position qu'elle avait par rapport aux molécules voisines antérieures. Dans un liquide il y a donc un mouvement d'oscillation, de rotation et de translation des molécules; mais ce mouvement est tel qu'il ne sépare pas les molécules l'une de l'autre, mais qu'elles se maintiennent même sans pression extérieure dans les limites d'un certain volume.

Dans l'état *gazeux*, enfin, les molécules ont été écartées par le mouvement tout à fait en dehors de leurs sphères d'attraction mutuelle, et continuent à se mouvoir en ligne droite, d'après les lois ordinaires du mouvement. Quand deux de ces molécules se choquent dans leur mouvement, elles s'éloignent en général l'une de l'autre avec autant d'énergie qu'elles se sont rapprochées, ce qui peut avoir lieu d'autant plus aisément qu'une molécule est attirée par une autre molécule unique avec beaucoup moins de force qu'elle ne l'est dans

l'état liquide ou solide par toute la masse de molécules qu'elle a dans son voisinage.

7. Un phénomène qui me semblait présenter un intérêt tout particulier est celui de la *vaporisation*, et j'ai cherché à m'en rendre compte de la manière suivante <sup>1)</sup>.

Nous avons dit plus haut que dans les liquides une molécule reste pendant son mouvement dans les sphères d'attraction des molécules voisines, et qu'elle ne quitte celles-ci que pour se placer dans une position analogue, par rapport à d'autres molécules voisines. Mais ceci n'est relatif qu'à la valeur moyenne des mouvements; et comme ceux-ci sont tout à fait irréguliers, on doit admettre que les vitesses d'une molécule déterminée s'écartent entre des limites assez étendues de part et d'autre de la vitesse moyenne.

Si nous considérons d'abord la surface d'un liquide, j'admets que dans la variété des mouvements qui ont lieu en tous sens, il peut se faire qu'une molécule, par un concours favorable du mouvement de translation, d'oscillation et de rotation, est écartée avec tant de violence des molécules voisines qu'avant d'avoir perdu toute sa vitesse par la force attractive de celles-ci, elle a déjà quitté leur sphère d'action et continue à se mouvoir dans l'espace situé au delà du liquide.

Supposons cet espace limité et d'abord vide; il se remplira de plus en plus des molécules entraînées. Celles-ci se comporteront dans l'espace absolument comme un gaz, et iront dans leurs mouvements choquer contre les parois. Or, l'une de ces parois est formée par le liquide lui-même, et celui-ci, lorsqu'une molécule viendra le choquer, ne la repoussera pas en général, mais la retiendra et se l'assimilera par l'at-

1) [L'explication suivante de la vaporisation n'a été, que je sache, donnée avant moi par personne; Joule et Krönig n'en parlent pas, et je n'ai trouvé aucune de mes idées sur le phénomène de la vaporisation chez les auteurs, qui, comme je l'ai appris plus tard, avaient déjà exprimé sur l'état gazeux des idées analogues à celles de Joule et de Krönig et aux miennes. 1866.]

traction que les autres molécules exercent immédiatement sur elle lorsqu'elle s'en approche. L'équilibre s'établira donc lorsqu'il se sera répandu dans l'espace supérieur un nombre de molécules tel que pendant l'unité de temps il y ait en moyenne autant de molécules qui choquent la surface du liquide et qui soient retenues par celui-ci, qu'il y en a d'autres qui sont émises par lui. Cet état d'équilibre n'est donc pas un état de repos dans lequel la vaporisation a cessé, mais un état dans lequel il y a continuellement une vaporisation et une condensation également fortes et qui se compensent.

La densité de la vapeur, qui est nécessaire pour cette compensation, dépend du nombre des molécules qui sont émises par la surface du liquide pendant l'unité de temps; et ce nombre lui-même dépend évidemment de la rapidité du mouvement à l'intérieur du liquide, c'est-à-dire de la température de ce dernier. Je n'ai pas réussi jusqu'à présent à déduire de ces considérations la loi suivant laquelle la pression de la vapeur doit croître avec la température.

Ce que nous avons dit plus haut de l'action de la surface du liquide sur la vapeur qui est en contact avec elle s'applique d'une manière analogue aux autres parois qui limitent l'espace rempli de vapeur. D'abord il s'y condense un peu de vapeur; cette vapeur condensée est alors elle-même soumise à la vaporisation, et il doit à la fin se présenter un état dans lequel la vaporisation et la condensation sont égales entre elles. La quantité de la vapeur qui doit être condensée sur la surface pour que cet état ait lieu, dépend de la densité de la vapeur dans l'espace clos, de la température de la vapeur et de celle de la paroi, et de la force avec laquelle les molécules de vapeur sont attirées par la paroi. Le maximum qui puisse se présenter sous ce rapport aura lieu quand la paroi sera complètement mouillée par le liquide condensé, et alors elle se comportera précisément comme une surface du même liquide.

8. Ceci explique immédiatement pourquoi une autre espèce de gaz en contact avec le liquide ne peut pas empêcher la vaporisation de celui-ci.

La pression du gaz sur le liquide ne consiste qu'en ce que des molécules du premier viennent choquer çà et là la surface du liquide. Mais partout ailleurs l'espace qui est en contact avec le liquide, doit être considéré comme libre et comme pénétrable aux molécules de celui-ci, puisque les molécules gazeuses n'en remplissent en réalité qu'une très-faible partie. En général, les molécules émises par le liquide ne choqueront les molécules gazeuses qu'à des distances relativement considérables de la surface et elles se comporteront alors vis-à-vis d'elles comme les molécules d'un autre gaz quelconque mélangé avec le gaz donné. On doit donc conclure que le liquide émettra aussi ses molécules dans l'espace rempli de gaz, et que la masse de la vapeur mêlée au gaz croîtra également dans ce cas jusqu'à ce qu'il y ait en moyenne autant de molécules de vapeur qui choquent la surface et sont retenues par elle, qu'il y en a d'émises; et le nombre des molécules de vapeur qui devront remplir l'unité d'espace pour que cela ait lieu sera absolument le même, que cet espace renferme, en outre, un autre gaz ou n'en renferme pas.

Mais la pression du gaz exerce un autre effet sur l'intérieur du liquide. En ces points mêmes ou en ceux où la masse du liquide est limitée par la paroi d'un vase, il peut se faire que les molécules s'écartent avec une telle violence l'une de l'autre, que la continuité de la masse soit rompue pour un moment. Mais le petit espace vide qui naîtra est entouré de toute part de masses impénétrables aux molécules en mouvement; cet espace ne s'agrandira donc en bulle de vapeur et ne pourra se maintenir comme telle que si les parois intérieures du liquide émettent continuellement un nombre de molécules tel que la pression de la vapeur qui en résulte puisse faire équilibre à la pression extérieure qui tend à comprimer cette bulle. La force expansive de la vapeur renfermée doit donc être d'autant plus grande que la pression à laquelle le liquide est soumis est plus considérable; et ceci explique la relation qui existe entre la température d'ébullition et la pression.

Si le gaz qui est en contact avec le liquide peut lui-même

se condenser et former un liquide qui se mélange au premier, les phénomènes se compliqueront naturellement en ce que la tendance des deux matières à se mêler intervient comme une nouvelle force. Mais je ne m'arrêterai pas à ces phénomènes.

De même que pour les liquides, on voit également la possibilité de la vaporisation des corps solides; toutefois il n'en résulte pas qu'il doive y avoir une vaporisation à la surface de tous les corps. Il est possible que les molécules d'un corps soient reliées entre elles d'une manière tellement stable qu'aussi longtemps que sa température ne dépasse pas une certaine limite, la combinaison la plus favorable des différents mouvements moléculaires n'est pas capable de rompre la continuité.

9. L'explication de la *production* et de la *consommation de chaleur*, dans les modifications de l'état d'agrégation et du volume des corps, résulte immédiatement, d'après l'analyse précédente, de la considération du travail positif ou négatif effectué par les forces agissantes.

Considérons d'abord le travail *intérieur*.

Lorsque les molécules d'un corps changent de position les unes par rapport aux autres, ce changement peut avoir lieu, soit dans le sens suivant lequel les forces inhérentes aux molécules tendent à les mouvoir, soit dans le sens opposé. Dans le premier cas, les molécules pendant leur passage d'une position à l'autre, reçoivent une certaine vitesse dont la force vive se transforme aussitôt en chaleur; dans le dernier cas, pour autant que nous fassions abstraction pour le moment, de certaines forces étrangères toutes spéciales, c'est la chaleur qui fait mouvoir les molécules dans des directions opposées aux forces intérieures, et la diminution de vitesse qu'elles éprouvent par l'action des forces contraires apparaît comme une diminution du mouvement calorifique.

Dans le passage de l'état solide à l'état liquide, les molécules ne s'éloignent pas, à la vérité, en dehors de leurs sphères d'action mutuelle, mais d'après l'hypothèse précédente, elles passent d'une position déterminée satisfaisant aux forces

moléculaires à d'autres positions irrégulières, et les forces qui cherchent à les retenir dans cette première position, doivent être vaincues.

Dans la vaporisation, les molécules se séparent complètement une à une du reste de la masse, ce qui exige de nouveau que les forces qui s'opposent à cette séparation soient vaincues.

Quant aux corps gazeux, d'après ce qui a été dit sur les conditions de l'état gazeux parfait, on voit aisément que lorsqu'un gaz a atteint cet état, il n'y a plus d'attractions moléculaires à vaincre pour le dilater davantage, et que, par conséquent, il n'y a pas de travail intérieur effectué dans les changements de volume d'un gaz idéal.

10. Outre le travail intérieur, nous avons à considérer le travail *extérieur* et la variation correspondante de la quantité de chaleur.

Occupons-nous, d'abord, des variations de chaleur d'un gaz permanent qui est comprimé ou qui se dilate en surmontant une contre-pression ; König, à la fin de son travail, a déjà conclu, relativement à ce cas, que, si l'une des parois choquées par les molécules du gaz est elle-même en mouvement, ces molécules ne seront pas repoussées avec la vitesse même qu'elles avaient immédiatement avant le choc. Si la paroi se meut à l'encontre des molécules, la vitesse des molécules, après le choc, sera en général plus grande qu'avant ; et plus petite si la paroi se meut dans le même sens qu'elles. On prouve sans difficulté, par l'analyse mathématique, que l'accroissement ou la diminution de force vive qui en résulte doit être équivalent au travail extérieur effectué par la force expansive du gaz ; toutefois, il n'est pas même nécessaire de démontrer ce théorème d'une manière spéciale, puisqu'il est une conséquence immédiate de la loi générale de l'équivalence de la force vive et du travail.

Si la paroi se meut assez lentement pour que la pression du gaz contre elle soit aussi grande que contre une paroi fixe, on n'aura pas à tenir compte, pour la détermination du travail, de la vitesse de cette paroi, mais seulement du chemin total

qu'elle aura parcouru. Si, au contraire, sa vitesse est assez grande pour qu'il se produise dans son voisinage un accroissement ou une diminution dans la densité du gaz, on devra toujours tenir compte, dans le calcul, de la pression réellement exercée par le gaz pendant le mouvement.

Lorsqu'il se produit un écoulement entre deux vases qui sont remplis de gaz de densités différentes ou dont l'un est d'abord vide, il n'y aura en tout aucun travail effectué, et, par suite, il ne peut se produire aucune variation dans la quantité totale de chaleur qui existait primitivement. Ce n'est pas à dire qu'il ne puisse y avoir de variation de la quantité de chaleur dans chacun des deux vases ; car une masse gazeuse, dont les molécules ont des mouvements qui affectent une direction prépondérante déterminée, se comporte, vis-à-vis d'autres masses gazeuses qui la limitent, de la même manière qu'une paroi mobile ; et lorsque la masse gazeuse en mouvement choque des parois fixes, la quantité de force vive, perdue par le mouvement de translation commun à toute la masse, apparaît tout entière comme mouvement calorifique.

De même que dans les changements de volume des corps gazeux, on doit également, dans les autres cas, tenir compte du travail extérieur ; comme, par exemple, du travail qui est employé, dans la vaporisation d'un liquide, à repousser, par pression de la vapeur qui se forme, un obstacle extérieur. Dans les corps solides et liquides qui n'éprouvent que de faibles changements de volume, le travail extérieur est également faible en général ; toutefois, il peut se présenter des circonstances dans lesquelles l'influence de ce travail doit être prise en considération.

11. Il reste encore à mentionner un phénomène dont l'explication me paraît avoir une grande importance ; je veux parler du phénomène suivant : *lorsque deux gaz ou un gaz et un autre corps se combinent entre eux, et que leur combinaison est gazeuse, le volume du composé est dans un rapport simple avec les volumes de ses composants considérés à l'état gazeux.*

Krönig a déjà démontré que la pression qu'un gaz exerce

sur l'unité de surface de son enveloppe doit être proportionnelle au nombre des molécules contenues sous l'unité de volume et à la force vive que ces molécules ont chacune en vertu du mouvement de translation, le seul que Kröaig ait considéré.

Si l'on applique ce résultat aux gaz simples, et que l'on adopte l'hypothèse, très-probable d'ailleurs pour d'autres motifs, que ces gaz renferment sous le même volume le même nombre d'atomes si la pression et la température sont les mêmes, il s'ensuit que les atomes de différents gaz doivent avoir une égale force vive en vertu de leur mouvement de translation.

Recherchons maintenant si cette proposition restera valable dans le cas où on l'appliquera aux molécules des gaz composés.

12. Comparons d'abord entre eux les gaz composés; prenons pour exemple deux gaz dont les composants sont entre eux en volume dans le rapport de 1 à 1, et de 1 à 2, comme le deutoxyde et le protoxyde d'azote.

On sait que des quantités de ces deux gaz qui renferment autant d'oxygène l'une que l'autre occupent le même volume, quoique les molécules de l'un se composent de deux atomes et celles de l'autre de trois; il y aura donc le même nombre de molécules de ces deux gaz dans des espaces égaux; et par suite on doit en conclure que ces molécules, quoique constituées différemment, ont une égale force vive en vertu de leur mouvement de translation.

On arrive à la même conclusion pour le mouvement moléculaire des autres gaz composés, et dans les cas où cette règle n'est pas applicable, il ne me semble pas impossible de rendre compte des écarts, soit parce que le gaz considéré n'était pas suffisamment éloigné de son point de condensation dans la détermination de son volume, soit parce que sa formule chimique actuelle ne représente pas exactement la manière dont les atomes se sont réunis en molécules.

Si l'on compare au contraire les gaz composés aux gaz simples, la règle précédente n'est évidemment plus applicable, puisqu'un atome du gaz simple n'occupe pas le même volume

qu'une molécule du gaz composé. Lorsque deux gaz simples se combinent en volumes égaux, on sait qu'il ne se présente pas de diminution de volume, tandis que d'après cette règle le volume aurait dû décroître dans le rapport de 2 à 1. Lorsqu'un volume d'un gaz se combine avec deux ou trois volumes d'un autre gaz, la combinaison occupe deux volumes, tandis que d'après cette règle elle n'en devrait occuper qu'un, et ainsi de suite.

13. En cherchant la raison de ce phénomène remarquable, et en même temps une loi générale relative aux rapports des volumes des gaz, je me suis enfin arrêté à l'idée suivante qui me paraît la plus probable; je crois pouvoir la soumettre aux savants tout au moins comme une hypothèse qui mérite d'être vérifiée ultérieurement.

J'admets que la force qui donne naissance aux combinaisons chimiques, et qui consiste probablement en une espèce de polarité des atomes, agit déjà dans les corps simples, et que *dans ceux-ci même une molécule est composée de plusieurs atomes.*

Le cas le plus simple et par suite le plus probable d'une telle combinaison serait celui dans lequel deux atomes forment une molécule, et ce cas donne l'explication des rapports de volume qui ont été cités plus haut comme s'écartant de la règle.

Soient donnés par exemple deux volumes égaux d'oxygène et d'azote. Si l'on forme un mélange de ces deux gaz, celui-ci contiendra un certain nombre de molécules qui seront composées soit de deux atomes d'oxygène, soit de deux atomes d'azote. Imaginons maintenant que ce mélange se transforme en une combinaison chimique; celle-ci renfermera tout autant de molécules qui seront seulement constituées différemment en ce que chacune sera formée d'un atome d'oxygène et d'un atome d'azote. Il n'y a donc pas de raison pour que le volume varie. Si l'on se donne au contraire un volume d'oxygène et deux volumes d'azote, chaque molécule sera composée de deux atomes dans le mélange et de trois atomes dans la combinaison. Par suite de la combinaison chimique le nombre des molécules a donc diminué dans le rapport de 3

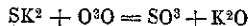


à 2, et par conséquent le volume devait aussi diminuer dans le même rapport <sup>1)</sup>.

On sait qu'il existe quelques corps simples qui n'occupent pas à l'état gazeux le volume auquel on s'attendrait d'après leur poids atomique et d'après le volume de leurs combinaisons, mais qui occupent au contraire un autre volume en général plus petit et

1) (Dans un extrait de ce Mémoire publié dans les *Ann. de Chim. et de Phys.*, ainsi que dans la traduction qui en a paru dans les *Archives des Sciences phys. et nat.*, ce passage est accompagné de notes de MM. Verdet et Marignac; on y rappelle que Dumas, Laurent et Gerhardt ont déjà exprimé l'idée que *les molécules des gaz simples se composent de plusieurs atomes*. Il m'a naturellement été très-agréable de voir appeler mon attention sur cette circonstance qui m'était inconnue; et ces deux Messieurs ont eu la bonté de m'indiquer les passages qui renferment l'expression de cette idée. J'ai vu en les lisant que les conclusions les plus précises à ce sujet se trouvent dans Gerhardt (t. IV de sa *Chimie inorganique*); il est arrivé par de tout autres raisons, purement chimiques, à l'idée que l'hydrogène libre doit être regardé comme un hydrure d'hydrogène (H, H) et le chlore libre comme un chlorure de chlore (Cl, Cl). (V. §§ 2451 et 2457 de l'ouvrage cité). Une telle coïncidence de résultats déduits de considérations différentes est d'autant plus heureuse que le sujet auquel ils se rapportent est plus difficile et plus obscur.

Gerhardt s'exprime d'une manière moins précise sur la composition des molécules de l'oxygène. Le passage qui s'y rapporte le plus particulièrement se trouve dans le § 2452. Après avoir dit que la transformation du sulfure de potassium en sulfate de potasse par le grillage doit être considérée comme une double décomposition entre l'oxygène et le sulfure de potassium, il ajoute: « La molécule de l'oxygène libre étant composée de plusieurs atomes (de deux au moins), il se forme, par double décomposition, de l'acide sulfurique anhydre et de l'oxyde de potassium; mais ces deux produits demeurent unis et peuvent ultérieurement être séparés, comme dans le cas de la liqueur des Hollandais:



restent combinés. »

Dans cette équation chimique la formule  $O^2O$  représente évidemment la molécule d'oxygène libre composée de plusieurs atomes qu'il a mentionnée plus haut. Dans un autre passage (§ 2457) où l'oxygène se trouve mentionné très-brièvement à côté d'autres corps, on trouve la formule  $OO$  comme représentant l'oxygène libre sans qu'il soit men-

qui est dans un rapport simple avec le précédent. Ce ne serait pas ici le lieu d'étudier ces corps d'une manière particulière; deux d'entre eux en effet, le soufre et le phosphore, montrent sous d'autres rapports, par la diversité des états qu'ils peuvent prendre, une manière d'être si frappante que l'on peut attendre de la chimie, relativement à ces corps, des résultats nouveaux qui expliqueront peut-être, en même temps que les autres irrégularités, celles du volume des vapeurs <sup>1)</sup>. Je voudrais cependant rappeler une circonstance qui contribuera peut-être dans quelques cas à cette explication; c'est que l'hypothèse précédente, d'après laquelle les molécules des corps simples sont composées chacune de deux atomes, est à la vérité la plus simple, mais n'est pas la seule possible.

Si l'on compare entre eux tous les cas des gaz simples et composés, on ne peut pas s'attendre à trouver immédiatement partout une concordance parfaite; mais je pense que, vu l'incertitude qui règne encore sur la constitution intime de plusieurs corps et particulièrement de corps d'une composition chimique compliquée, on ne doit pas attacher trop d'importance à quelques exceptions; et je regarde comme probable qu'à l'aide de l'hypothèse faite sur les molécules des corps simples, tous les rapports de volume des gaz pourront se ramener à ce théorème que *les molécules de*

tionné aucune raison de la différence entre cette formule et la précédente. Il semble par là que Gerhardt ait eu des doutes sur la constitution des molécules de l'oxygène libre. Chez les autres auteurs je ne trouve pas non plus de données précises sur le nombre d'atomes que doit renfermer une molécule d'oxygène. Dans ma théorie au contraire, j'admets comme positif que la molécule de l'oxygène ordinaire se compose de deux atomes et je dois attacher d'autant plus d'importance à ce fait qu'il est le point de départ de l'explication que je donnerai plus bas de l'ozone. 1866.]

1) [D'après les recherches de Ste-Claire Deville et Troost, publiées quelques années plus tard (en 1859), le volume de la vapeur de soufre à des températures très-élevées est autre qu'aux températures qui ne sont pas fort éloignées de son point d'ébullition, et répond à la valeur théorique déterminée au moyen du poids atomique. 1866.]

*tous les gaz ont toutes la même force vive relativement à leur mouvement de translation.*

#### ADDITIONS MATHÉMATIQUES.

14. Commençons par chercher l'expression qui indique de quelle manière la pression d'un gaz contre les parois du vase dépend du mouvement de ses molécules.

Comme la forme du vase importe peu, nous la choisirons de la manière la plus convenable pour notre analyse. Admettons que ce vase soit très-plat et terminé de deux côtés par deux parois planes parallèles assez rapprochées pour que leur distance soit négligeable vis-à-vis des autres dimensions du vase. Nous n'aurons pas alors à considérer les cas dans lesquels les molécules choquent contre l'une des petites parois latérales; et nous pourrons admettre que chaque molécule se meut en ligne droite jusqu'à ce qu'elle aille choquer une autre molécule ou l'une des grandes parois parallèles. Du reste la considération des parois latérales ne modifierait absolument en rien le résultat final et ne ferait que compliquer l'analyse.

Considérons une seule des deux grandes parois; elle éprouvera pendant l'unité de temps un certain nombre de chocs de la part de molécules dont les mouvements peuvent avoir toutes les directions possibles, pourvu qu'elles se rapprochent de sa surface. Déterminons d'abord quel est le nombre de ces chocs et combien il y en a en moyenne dans chaque direction.

15. Si le gaz est un gaz idéal, ce que nous supposerons toujours par la suite, en faisant abstraction des irrégularités qui résultent d'un état gazeux imparfait, on pourra, dans la détermination de la pression, comme l'a déjà fait Krönig, au lieu de considérer le mouvement tel qu'il a réellement lieu, introduire quelques simplifications.

Le nombre total des chocs qu'éprouve la paroi ne variera pas si l'on admet que les molécules ne se troublent pas l'une

l'autre dans leurs mouvements, et que chacune d'elles continue à se mouvoir en ligne droite jusqu'à ce qu'elle rencontre une paroi.

En outre, il n'est pas en réalité nécessaire, comme cela aurait lieu d'après les lois ordinaires de l'élasticité pour des sphères élastiques choquant une paroi parfaitement rigide, qu'une molécule soit repoussée par la paroi sous le même angle et avec la même vitesse qu'elle avait en la choquant; mais, d'après les règles de la probabilité, on peut admettre qu'il y a autant de molécules dont l'angle de réflexion est compris dans un certain intervalle, par exemple entre  $60^\circ$  et  $61^\circ$ , que de molécules dont l'angle d'incidence tombe dans cet intervalle; et de même il n'y aura, en somme, rien de changé par la paroi à la vitesse des molécules. Le résultat final restera donc le même si l'on admet que pour chaque molécule l'angle et la vitesse de réflexion sont respectivement égaux à ceux d'incidence. D'après cela une molécule se mouvrait dans les mêmes directions que celles que suit un rayon lumineux entre deux miroirs plans et irait alternativement de l'une à l'autre des grandes parois jusqu'à ce qu'elle rencontrât une paroi latérale; puis, repoussée par celle-ci, elle recommencerait la même série de mouvements alternatifs, et ainsi de suite.

Enfin il existe certainement, dans la réalité, la différence la plus variée dans la vitesse des diverses molécules. Mais dans notre analyse nous pourrons attribuer à toutes les molécules une certaine vitesse moyenne. Comme on le verra par les formules suivantes, il faudra, pour obtenir la même pression, choisir cette vitesse de telle sorte que la force vive de toutes les molécules soit la même pour cette vitesse moyenne que pour les vitesses réelles.

16. Cela posé, il est facile de déterminer combien de fois une molécule choquera pendant l'unité de temps la paroi considérée. Ce nombre sera égal au nombre de fois qu'elle pourra pendant l'unité de temps aller en vertu de son mouvement propre de cette paroi à l'autre et revenir de celle-ci à la première. Soit  $h$  la distance des deux parois,  $\theta$  l'angle que la direction du mouvement fait avec la normale (an-

gle que nous ne compterons que de 0 à 90°) ;  $\frac{h}{\cos \theta}$  sera la longueur du chemin décrit d'une paroi à l'autre, et par suite, si  $u$  désigne la vitesse de la molécule, le nombre des chocs contre la paroi sera :

$$(1) \quad \frac{u \cos \theta}{2h}.$$

Quant à la direction du mouvement des diverses molécules, nous devons admettre qu'en moyenne toutes les directions sont également fréquentes. De là résulte que le nombre des molécules dont les directions forment avec la normale des angles compris entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  est au nombre total des molécules dans le même rapport que la surface d'une zone sphérique, dont les cercles répondent aux angles  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  est à la surface de la demi-sphère, donc comme

$$2 \pi \sin \theta d\theta : 2 \pi.$$

D'après cela, si  $n$  représente le nombre total des molécules, le nombre de celles qui répondent à l'intervalle angulaire compris entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  sera

$$n \sin \theta d\theta,$$

et le nombre des chocs produits par ces molécules :

$$(2) \quad \frac{nu}{2h} \cos \theta \sin \theta d\theta.$$

17. Pour déterminer l'intensité du choc, nous devons décomposer la vitesse suivant deux directions, l'une parallèle et l'autre perpendiculaire à la paroi. La première composante n'est pas altérée par le choc et par conséquent n'intervient pas dans la détermination de son intensité; la seconde au contraire, qui est représentée en grandeur par  $u \cos \theta$ , est transformée par le choc en une vitesse égale et de direction opposée. L'effet de la paroi sur la molécule consiste donc en ce qu'elle lui enlève dans un sens la vitesse  $u \cos \theta$  dans la di-

rection de la normale, et qu'elle lui communique la même vitesse en sens contraire, ou ce qui revient au même, qu'elle lui communique dans ce dernier sens la vitesse  $2 u \cos \theta$ . De là résulte pour la quantité de mouvement qui est communiquée à la molécule en représentant par  $m$  sa masse.

$$(3) \quad 2 mu \cos \theta.$$

En appliquant ce résultat à toutes les molécules qui sont comprises dans l'intervalle compris entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  nous obtiendrons, pendant l'unité de temps,

$$\frac{nu}{2h} \cos \theta \sin \theta d\theta$$

fois cette action, et la quantité de mouvement communiquée à ces molécules pendant l'unité de temps sera donc :

$$(4) \quad \frac{nm u^2}{h} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta.$$

Il suffira d'intégrer cette expression depuis  $\theta = 0$  jusqu'à  $\theta = \frac{\pi}{2}$  pour obtenir la quantité de mouvement que la paroi communique à toutes les molécules qui la choquent pendant l'unité de temps, à savoir :

$$(5) \quad \frac{nm u^2}{3h}.$$

Si nous supposons la paroi mobile, il faudra, pour qu'elle ne soit pas repoussée par les chocs des molécules, qu'il y ait une pression exercée sur l'autre face, et l'on pourra, à cause du grand nombre des chocs et de la faiblesse de chacun d'eux, regarder cette force opposée comme continue. On détermine la grandeur de cette force en exprimant qu'elle doit pouvoir produire, pendant l'unité de temps, la quantité de mouvement précédente. Mais, comme la quantité de mouvement, que peut produire une force pendant l'unité de temps, est la mesure même de cette force, l'expression précédente représente évi-

denient la force cherchée et, par suite, la pression exercée par le gaz à laquelle elle fait équilibre.

En appelant  $\alpha$  la surface de la paroi, et  $p$  la pression sur l'unité de surface, nous aurons :

$$p = \frac{nmv^2}{3\alpha h}.$$

Le produit  $\alpha h$  représente la capacité du vase ou le volume du gaz. Si nous le désignons par  $v$ , il viendra :

$$(6) \quad p = \frac{nmv^2}{3v}.$$

On arrive à la même formule si l'on suppose pour plus de simplicité, comme l'a fait Krönig, qu'un tiers des molécules se meut perpendiculairement à la paroi, et les deux autres tiers suivant deux directions parallèles à cette paroi. Toutefois, j'ai cru convenable de déduire la formule de la pression sans recourir à cette hypothèse 1).

1) [Quoique l'analyse précédente ne s'appuie pas sur l'hypothèse que les molécules ne se meuvent que suivant trois directions, nous en avons admis quelques autres destinées à la faciliter. Nous avons en effet attribué au vase une forme déterminée et nous avons admis, quant au mouvement des molécules, qu'elles allaient d'une paroi à l'autre sans se troubler mutuellement. Pour montrer que le résultat est tout à fait indépendant de ces suppositions, il ne sera peut-être pas hors de propos de traiter dans cette note le même sujet d'une manière encore plus générale.

Imaginons d'abord dans l'intérieur de l'espace rempli par le gaz une couche infiniment mince limitée par deux plans parallèles infiniment rapprochés, et soit  $dx$  l'épaisseur de cette couche. Si nous considérons une portion de cette couche répondant à l'unité de surface des deux plans, le volume de cette portion sera également représenté par  $dx$ . Si nous désignons par  $N$  le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume, le nombre de celles qui se trouvent à un instant quelconque dans cette portion de la couche infiniment mince sera  $Ndx$ . Ces molécules se meuvent dans toutes les directions possibles, de sorte que chaque direction est aussi probable que les autres. D'après cela, le nombre des molécules dont les directions forment avec la normale aux deux plans considérés des angles compris entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$ , sera

Si l'on écrit la dernière équation sous la forme :

$$(6a) \quad \frac{3}{2} pv = \frac{nmv^2}{2},$$

au nombre total des molécules comme la zone sphérique correspondant à l'intervalle compris entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  est à la surface de la sphère, donc comme  $2\pi \sin \theta d\theta : 4\pi$ . Ce nombre sera donc représenté par :

$$\frac{2\pi \sin \theta d\theta}{4\pi} N dx = \frac{1}{2} N \sin \theta d\theta dx.$$

Connaissant ainsi le nombre des molécules de directions déterminées qui se trouvent simultanément dans la portion considérée de la couche, il sera aisé de trouver le nombre des molécules qui parcourent cette portion de la couche dans ces mêmes directions et qui traversent par suite l'unité de surface des deux plans pendant l'unité de temps. Une molécule dont la direction forme avec la normale l'angle  $\theta$  et dont la

vitesse est  $u$ , emploie pour parcourir la couche le temps  $\frac{1}{u} \cdot \frac{dx}{\cos \theta}$ , et

nous pourrons compter ce même temps pour toutes les molécules qui correspondent à l'intervalle angulaire compris entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$ ; nous pourrons faire abstraction du signe du cosinus puisque nous n'aurons affaire par la suite qu'à des angles inférieurs à  $90^\circ$ , dont le cosinus est positif. Imaginons d'abord que chacune des molécules considérées emploie exactement une unité de temps pour parcourir la couche, il y aurait alors simultanément dans cette couche autant de ces molécules qu'il y en a qui la parcourent pendant l'unité de temps. Si au contraire le temps employé à parcourir la couche est plus petit, le nombre des molécules qui y sont simultanément devra être plus petit dans le même rapport, relativement au nombre des molécules qui traversent la couche pendant l'unité de temps. Ces deux nombres devront donc être

dans ce cas dans le rapport de  $\frac{1}{u} \cdot \frac{dx}{\cos \theta}$  à 1. En tenant compte du nombre trouvé précédemment des molécules qui se trouvent simultanément dans la portion considérée de la couche (et nous bornant toujours aux molécules comprises dans cet intervalle infiniment petit des angles) nous obtiendrons pour le nombre de celles qui traversent la couche pendant l'unité de temps, la valeur :

$$\frac{1}{2} N \sin \theta d\theta dx \cdot \frac{u \cos \theta}{dx} = \frac{1}{2} Nu \cos \theta \sin \theta d\theta.$$

Cette expression représente en même temps, comme nous l'avons dit, le nombre des molécules correspondant à cet intervalle qui traversent pendant l'unité de temps, l'unité de surface de chacun des deux plans

le second membre représente la *force vive du mouvement de*

limites. Or, comme un plan quelconque qui coupe le gaz peut être regardé comme la limite d'une couche infiniment mince, l'expression précédente sera applicable à chacun de ces plans.

Si, au lieu de l'unité de surface, on veut considérer un élément de surface  $d\omega$ , il suffira de multiplier la valeur précédente par  $d\omega$ . D'après cela, l'expression

$$\frac{1}{2} N u \cos \theta \sin \theta d\theta d\omega$$

représente le nombre des molécules qui traversent pendant l'unité de temps l'élément d'une surface quelconque donnée dans le gaz, suivant des directions qui font avec la normale des angles compris entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$ .

Ce que nous venons de dire d'un élément de surface donné dans le gaz, peut s'appliquer avec une légère modification, à un élément de paroi du vase. Imaginons en effet une normale élevée à l'élément de la paroi, et considérons pour la détermination des angles la portion de cette normale qui est dirigée de l'intérieur vers l'extérieur. Alors tous les angles que forment avec la normale les directions des mouvements des molécules qui rencontrent la paroi seront plus petits que  $90^\circ$ . Après la réflexion au contraire, les directions des molécules formeront avec la normale des angles plus grands que  $90^\circ$ . Si l'on compare une paroi à une surface donnée dans l'intérieur du gaz, on pourra donc dire : Les molécules qui traversent cette surface sous des angles plus petits que  $90^\circ$ , correspondent aux molécules qui choquent la paroi ; et celles qui se meuvent dans des directions opposées, et qui traversent par suite la surface sous des angles plus grands que  $90^\circ$ , correspondent aux molécules réfléchies par la paroi. Or, comme nous n'avons à compter qu'une seule fois une molécule qui choque la paroi et qui est réfléchi par elle, nous pourrions nous borner à considérer les angles compris entre  $0$  et  $90^\circ$ . Du reste, tout ce qui précède peut s'appliquer ici, et la dernière expression représente par conséquent le nombre des molécules qui choquent un élément  $d\omega$  de la paroi sous des angles compris entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$ .

A partir de ce point, le développement du calcul est le même que dans le texte, et je me bornerai à le résumer brièvement.

Une molécule de masse  $m$  qui choque la paroi sous l'angle  $\theta$  et qui est réfléchi comme une sphère élastique, reçoit de la paroi la quantité de mouvement :

$$2 mu \cos \theta.$$

Toutes les molécules qui choquent pendant l'unité de temps l'élément

translation des molécules du gaz <sup>1)</sup>. Or, d'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on a, en désignant par  $T$  la température absolue

$$pv = T. \text{ Const.}$$

on pourra donc écrire

$$\frac{nmv^2}{2} = T. \text{ Const.}$$

Il en résulte, comme nous l'avons dit plus haut, que la force vive du mouvement de translation est proportionnelle à la température absolue.

de surface  $d\omega$  sous des angles compris entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  recevront donc la quantité de mouvement :

$$\frac{1}{2} Nu \cos \theta \sin \theta d\theta d\omega. 2 mu \cos \theta,$$

ou, en réduisant :

$$Nm u^2 \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\omega.$$

En intégrant cette expression depuis  $\theta = 0$  jusqu'à  $\theta = \frac{\pi}{2}$ , on obtiendra la pression que le gaz exerce sur l'élément de surface  $d\omega$ ; et si l'on désigne cette pression par  $p d\omega$ , on aura :

$$p = Nm u^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{3} Nm u^2.$$

Ce résultat est le même que celui qui est donné dans le texte sous l'équation (6) ; car si l'on désigne par  $n$ , le nombre des molécules qui se trouvent dans un volume quelconque  $v$ , et par  $N$  le nombre des molécules renfermées dans l'unité de volume, on devra poser  $N = \frac{n}{v}$ , et l'on obtiendra ainsi l'équation (6). 1866.]

1) J'appelle force vive, comme on le fait souvent aujourd'hui et comme je l'ai fait jusqu'à présent dans mes Mémoires, non pas tout le produit, mais la moitié du produit de la masse par le carré de la vitesse ; en la définissant ainsi, on peut en effet égaler respectivement un travail et l'accroissement ou la diminution correspondante de la force vive sans qu'il soit nécessaire d'introduire aucun coefficient.

18. Commençons par appliquer les équations trouvées à un problème intéressant, c'est-à-dire à la détermination de la vitesse  $u$  avec laquelle se meuvent les molécules du gaz.

Le produit  $nm$  représente la masse de toute la quantité de gaz donnée. Afin de ramener cette quantité au poids du gaz, nous aurons à diviser celui-ci par l'accélération de la pesanteur  $g$ . En appelant le poids  $q$ , nous aurons :

$$nm = \frac{q}{g},$$

et, en substituant cette valeur dans l'équation (6), nous pourrions en tirer la suivante :

$$(7) \quad u^2 = \frac{3gT\nu}{q}.$$

Choisissons pour unité de longueur le mètre, et pour unité de poids le kilogramme, et soit donné un kilogramme d'un certain gaz sous la pression d'une atmosphère ou de 10333 kilogrammes par mètre carré. On a dans ce cas :

$$\begin{aligned} g &= 9^m,80896 \\ p &= 10333 \\ q &= 1. \end{aligned}$$

Pour déterminer  $\nu$  on sait, d'après Regnault, qu'un kilogramme d'air atmosphérique sous la pression d'une atmosphère et à la température de  $0^\circ$  occupe un volume de  $0^m,7733$ . Par suite, si  $\rho$  désigne le poids spécifique du gaz considéré, son volume à  $0^\circ$  sera :

$$\frac{0,7733}{\rho},$$

et à la température absolue  $T$ , en admettant que la température absolue de la glace fondante soit de  $273^\circ$ , ce volume sera :

$$\frac{0,7733}{\rho} \cdot \frac{T}{273}.$$

D'après cela, on aura :

$$u^2 = 3 \cdot 9,80896 \cdot 10333 \cdot 0,7733 \cdot \frac{T}{273 \cdot \rho}$$

$$= 235130 \frac{T}{273 \cdot \rho},$$

et par suite :

$$(8) \quad u = 483^m \sqrt{\frac{T}{273 \cdot \rho}}.$$

De là résultent, par exemple, pour la température de la glace fondante, les nombres suivants :

pour l'oxygène	461 <sup>m</sup>
» l'azote	492 <sup>m</sup>
» l'hydrogène	1844 <sup>m</sup>

Ces nombres sont ces vitesses moyennes qui donnent pour toutes les molécules ensemble la même force vive que les vitesses réelles. Mais il est possible que ces dernières s'écartent notablement de ces valeurs moyennes.

19. Enfin, nous chercherons encore, au moyen des équations trouvées plus haut, *quel est le rapport de la force vive du mouvement de translation à la force vive totale du gaz, c'est-à-dire à la chaleur contenue dans ce gaz.*

Pour la concordance des résultats, supposons que la quantité de chaleur soit mesurée non au moyen de l'unité habituelle de chaleur, mais au moyen de l'unité mécanique de la force vive ou, ce qui revient au même, au moyen de la chaleur rapportée à l'unité habituelle, par l'équivalent calorifique de l'unité de travail que je nommerai  $A$ , comme précédemment. Soit  $H$ , la quantité de chaleur ainsi déterminée.

Désignons, en outre, par  $c$  la chaleur spécifique du gaz sous volume constant ou sa vraie [capacité calorifique]; l'accroissement de la quantité de chaleur contenue dans la masse de gaz  $q$  pour l'élévation de température  $dT$  sera :

$$dH = \frac{qc}{A} dT.$$

En intégrant cette équation, on obtiendra :

$$(9) \quad H = \frac{qc}{A} T.$$

Il est inutile d'ajouter une constante, puisque, comme nous l'avons dit plus haut, la quantité de chaleur contenue dans le gaz est proportionnelle à la force vive de son mouvement de translation, et par suite à la température absolue.

Le second membre de cette équation peut se mettre sous une autre forme plus appropriée au but que nous avons en vue.

La quantité de chaleur que l'on doit communiquer à la masse  $q$  de gaz pour augmenter sa température de  $dT$  et son volume de  $dv$  est exprimée par

$$\frac{qc}{A} dT + pdv,$$

où le premier terme représente l'accroissement de la chaleur contenue dans le gaz, et le second la chaleur consommée par le travail. Si nous supposons que l'échauffement ait lieu sous pression constante, le rapport entre  $dT$  et  $dv$  sera déterminé. On a en effet :

$$pv = T \cdot \text{Const.}$$

Si l'on différencie cette équation en supposant  $p$  constant, on aura :

$$pdv = dT \cdot \text{Const.}$$

et en éliminant la constante indéterminée au moyen de l'équation précédente

$$dv = \frac{v}{T} dT.$$

Substituons cette valeur de  $dv$  dans l'expression qui précède. En désignant par  $c'$  la chaleur spécifique du gaz sous pression constante, nous pourrions représenter pour ce cas par  $\frac{qc'}{A} dT$  toute la quantité de chaleur communiquée au gaz. Nous obtiendrions ainsi l'équation

$$\frac{qc'}{A} dT = \frac{qc}{A} dT + \frac{pv}{T} dT,$$

d'où résulte :

$$(10) \quad \frac{q(c' - c)}{A} T = pv.$$

A l'aide de cette équation, (9) devient

$$(11) \quad H = \frac{c}{c' - c} pv.$$

20. Revenons à l'équation précédente (6<sub>a</sub>) et désignons pour abrégé par  $K$  la force vive du mouvement de translation, nous aurons :

$$K = \frac{3}{2} pv.$$

En combinant cette équation avec la précédente, nous obtiendrons :

$$(12) \quad \frac{K}{H} = \frac{3}{2} \left( \frac{c'}{c} - 1 \right).$$

Le rapport de la force vive du mouvement de translation, à la force vive totale, se trouve ainsi ramené au rapport des deux chaleurs spécifiques.

Pour comparer entre elles les valeurs que prend le rapport  $\frac{K}{H}$  pour différents gaz, il est préférable d'introduire dans la formule précédente au lieu des chaleurs spécifiques en poids, les chaleurs spécifiques en volume que nous représenterons par  $\gamma$  et  $\gamma'$ . Cette équation deviendra alors :

$$(13) \quad \frac{K}{H} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\gamma' - \gamma}{\gamma}.$$

En faisant abstraction des écarts qui ont leur raison d'être dans l'imperfection de l'état gazeux, et en supposant que tous les gaz se trouvent à l'état idéal, la différence  $\gamma' - \gamma$  sera la même pour tous les gaz, comme je l'ai démontré dans mon

Mémoire « sur la force motrice de la chaleur » <sup>1)</sup>. Il en résulte que le rapport  $\frac{K}{H}$  est inversement proportionnel à la vraie

[capacité calorifique] des gaz rapportée au volume.

Pour les gaz simples qui n'affectent aucune irrégularité relativement à leur volume, et pour les gaz composés qui n'ont subi aucune diminution de volume dans la combinaison,  $\gamma$  et par suite  $\frac{K}{H}$  ont la même valeur. Pour ces gaz, on a approximativement :

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = 1,421$$

d'où résulte

$$\frac{K}{H} = 0,6315.^2)$$

Pour les gaz composés dont le volume a décré par la combinaison  $\gamma$  est plus grand et par suite  $\frac{K}{H}$  plus petit ; et l'écart est d'autant plus considérable que le volume de la combinaison est plus petit par rapport à la somme des volumes des composants, ceux-ci étant tous supposés à l'état gazeux.

Il se confirme donc, comme nous l'avons dit plus haut, que la force vive du mouvement de translation seule ne représente pas toute la chaleur contenue dans le gaz, et que la différence est d'autant plus grande qu'il entre plus d'atomes dans chaque molécule de la combinaison. On doit donc en conclure qu'outre le mouvement de translation des molécules elles-mêmes, il existe encore d'autres mouvements de leurs parties constituantes, mouvements dont la force vive forme également une partie de la chaleur du gaz.

1) [Partie 1. de cette collection, p. 49 de la trad. franç.]

2) [J'ai adopté récemment pour le rapport  $\frac{\gamma'}{\gamma}$  la valeur 1,410 au lieu de 1,421 ce qui fait que  $\frac{K}{H}$  devient égal à 0,615. 1866.]

## MÉMOIRE XV.

SUR LES LONGUEURS MOYENNES DES CHEMINS QUI SONT PARCOURUS PAR LES MOLÉCULES DANS LE MOUVEMENT MOLÉCULAIRE DES CORPS GAZEUX.

*Ann. de Pogg.*, livraison d'octobre 1858, t. CV, p. 239; *Phil. Mag.*, 4<sup>e</sup> série, vol. XVII, p. 81.

1. La livraison de février de ces Annales <sup>1)</sup> contient un Mémoire de Buys-Ballot « sur la nature du mouvement que nous nommons chaleur et électricité ; » dans ce Mémoire, l'auteur élève quelques objections contre les vues que Joule, Krönig et moi nous avons émises sur les mouvements moléculaires des corps gazeux ; la principale de ces objections est la suivante. Si les molécules se mouvaient en ligne droite, il en résulterait, dit-il, un mélange rapide de masses gazeuses qui sont en contact l'une avec l'autre, ce qui n'a pas lieu en réalité. A l'appui de cette dernière affirmation, il cite, page 250, les faits suivants : « Comment se fait-il que la fumée de tabac se répand si longtemps dans les chambres en traînées immobiles ? » Il rappelle aussi le même phénomène relativement au nuage de fumée à l'air libre. Et plus bas : « Lorsque l'on développe dans un coin d'une chambre de l'acide sulfhydrique ou du chlore, il s'écoule plusieurs minutes avant que l'odeur s'en répande dans l'autre coin, tandis que les particules de gaz auraient dû parcourir la chambre des centaines de fois en

1) [*Ann. de Pogg.*, t. CIII, p. 240.]



une seule seconde. » Enfin : « Comment de l'acide carbonique pourrait-il séjourner si longtemps dans un vase ouvert ? »

Comme ces objections peuvent paraître très-frappantes au premier abord, il me semble nécessaire de démontrer d'une manière spéciale que les faits invoqués peuvent fort bien s'accorder avec la théorie du mouvement rectiligne des molécules. Les objections de M. Buys-Ballot me sont même d'autant plus agréables qu'elles me fournissent l'occasion de compléter cette partie de la théorie, que j'ai peut-être traitée un peu brièvement dans mon précédent Mémoire, et d'éviter par là d'autres malentendus pour l'avenir.

2. Ces objections supposent que les molécules parcourent des espaces considérables en ligne droite, ce qui ressort surtout à l'évidence de la seconde où l'on affirme qu'une molécule aurait dû parcourir plusieurs fois la chambre en une seule seconde. Mais cette hypothèse ne peut pas le moins du monde être considérée comme une conséquence nécessaire des vues que j'ai émises sur l'état des gaz. Entre les conditions qui devraient être satisfaites, si les lois de Mariotte et de Gay-Lussac étaient rigoureusement applicables à un gaz, j'ai énoncé la suivante : « Que les parties du chemin décrit par une molécule, sur lesquelles les forces moléculaires agissent en modifiant d'une manière sensible le mouvement de la molécule en vitesse ou en direction, sont négligeables à côté des parties de ce chemin sur lesquelles l'action de ces forces peut être regardée comme insensible. » Or, dans la réalité, les lois de Mariotte et de Gay-Lussac ne sont pas applicables aux gaz en toute rigueur, mais seulement d'une manière approximative; et de là résulte que pour eux ces premières parties du chemin sont à la vérité très-petites par rapport au chemin total, mais ne doivent pas précisément être négligeables. Et comme une des conditions fondamentales sur lesquelles repose toute la théorie est que les forces moléculaires ne sont sensibles qu'à de faibles distances des molécules, un chemin qui est grand relativement à la sphère d'action d'une molécule peut néanmoins être encore très-petit en grandeur absolue.

Au moyen de quelques simples considérations, on peut se

faire une idée approchée de la grandeur moyenne des chemins parcourus par les molécules; et c'est là l'objet que je me suis proposé dans ce qui suit.

3. Il sera utile de présenter d'abord quelques observations sur la manière dont on peut se représenter les forces moléculaires, et sur le sens que l'on devra attacher, en conséquence, à la sphère d'action. Ces observations ne doivent pas être considérées comme une partie essentielle de l'analyse suivante, mais ne serviront qu'à fixer les idées.

Si nous faisons abstraction des forces de l'affinité chimique, et si nous ne considérons que des molécules qui sont chimiquement indifférentes l'une à l'autre, je pense que l'on devra encore distinguer deux genres de forces; c'est-à-dire que quand deux molécules s'approchent l'une de l'autre, il naît d'abord une force attractive, qui commence déjà à devenir sensible à quelque distance, et qui croît à mesure que celle-ci diminue; mais qu'ensuite, lorsque les molécules sont devenues immédiatement voisines, il surgit une force qui cherche à les séparer l'une de l'autre. Il est indifférent pour l'objet que nous nous proposons que l'on se représente cette force comme agissant immédiatement au contact, ce qui arrive, par exemple, dans les cas des corps élastiques qui, après avoir été comprimés l'un contre l'autre avec une certaine force, se repoussent avec la même force, ou bien qu'on la regarde comme naissant déjà avant le contact réel des molécules. De même, nous pouvons laisser de côté la question de savoir si l'on doit attribuer ces deux forces aux particules pondérables elles-mêmes, ou si l'on doit attribuer l'une d'elles à une substance plus ténue dont les particules de matière pondérable peuvent être pourvues.

Imaginons maintenant deux molécules qui se meuvent dans des directions telles que, si elles les conservaient invariablement, elles ne se choqueraient pas, mais passeraient à quelque distance l'une de l'autre; il pourra se présenter plusieurs cas. Si la distance est très-faible, les molécules qui sont de plus en plus attirées l'une vers l'autre par la force attractive, qui agit déjà à quelque distance, se rapprocheront tellement que

la force répulsive agira, et qu'elles se repousseront mutuellement. Si la distance est un peu plus grande, les trajectoires des molécules ne subiront qu'une certaine déviation due à la force attractive, sans que la force répulsive puisse produire d'effet. Enfin, à des distances encore plus considérables l'influence des molécules l'une sur l'autre est entièrement négligeable.

Si l'on avait même une connaissance exacte des forces moléculaires, on ne pourrait néanmoins pas déterminer d'une manière générale quelles doivent être ces distances pour que l'un ou l'autre effet se produise, parce que l'on doit tenir compte également de la vitesse des molécules et de l'inclinaison mutuelle de leurs trajectoires; mais on pourrait du moins déterminer les valeurs moyennes de ces distances. Nous admettrons donc que l'on donne comme valeur moyenne une distance  $\rho$  qui forme la limite entre le premier et le second cas, et dont nous déterminerons encore un peu plus exactement la signification de la manière suivante. Si les centres de gravité de deux molécules se meuvent dans des directions telles, qu'en continuant à se mouvoir en ligne droite dans ces directions, elles passeraient à une distance plus grande que  $\rho$  l'une de l'autre, les directions de leurs trajectoires seulement seront un peu modifiées par leur attraction mutuelle, sans que la force répulsive puisse agir; si, au contraire, cette distance est plus petite que  $\rho$ , cette dernière force agira aussi, et les molécules se repousseront mutuellement.

Si, par choc de deux molécules, nous n'entendons que ce second cas, et que nous laissons de côté les changements de direction qui sont produits par l'attraction à des distances plus grandes, nous pourrions, pour le but proposé, imaginer une sphère décrite du centre de gravité de la molécule avec le rayon  $\rho$ , et la regarder comme la *sphère d'action* de la molécule.

Je rappellerai encore que les hypothèses particulières qui sont faites ici sur la nature des forces moléculaires ne doivent pas être regardées comme une condition nécessaire à la validité des développements qui suivent, mais qu'elles ne

doivent servir qu'à fixer, en quelque sorte, la représentation, et à faciliter ainsi l'étude. Quelle que soit l'idée que l'on se fasse des forces au moyen desquelles les molécules exercent une action mutuelle sur la direction de leurs mouvements, du moment que l'on accorde que leurs effets ne sont sensibles qu'à des distances très-petites, on pourra toujours admettre qu'il existe une certaine limite de distance au delà de laquelle les effets de ces forces peuvent être négligés, tandis qu'on doit en tenir compte en deçà de cette limite; et l'on peut désigner une sphère décrite avec cette distance pour rayon comme la sphère d'action de ces forces.

4. Imaginons maintenant, dans un espace donné, un grand nombre de molécules qui se meuvent d'une manière irrégulière, et considérons-en une particulièrement; elle choquera tantôt l'une, tantôt l'autre des molécules environnantes et sera repoussée par elle; il s'agit de savoir quelles seront les longueurs moyennes des chemins parcourus entre deux chocs successifs, ou, plus exactement, *combien la molécule peut se mouvoir en moyenne jusqu'à ce que son centre de gravité arrive dans la sphère d'action d'une autre molécule.*

Nous ne traiterons toutefois pas cette question sous la forme précédente, mais nous en poserons une un peu plus simple, qui s'y lie de telle sorte que la solution de l'une pourra se relier à celle de l'autre.

Admettons que les molécules qui se trouvent dans l'espace donné ne se meuvent pas toutes, et considérons-en une seule en mouvement, tandis que les autres restent fixes; dans ces conditions, la molécule mobile choquera encore tantôt l'une, tantôt l'autre des molécules environnantes, et nous pourrions comparer le nombre des chocs qu'elle éprouve, dans ce cas, pendant l'unité de temps, au nombre de ceux qu'elle éprouverait dans le cas du mouvement général des molécules. En considérant attentivement le phénomène, on voit aisément que le nombre des chocs qui ont lieu entre des molécules en mouvement doit être plus grand qu'entre des molécules en repos, ou, ce qui revient au même, que la longueur moyenne des chemins que la molécule considérée parcourt

entre deux chocs consécutifs doit être plus petite dans le premier cas que dans le second. Le rapport de ces deux longueurs moyennes peut se calculer exactement dès que l'on connaît la vitesse des autres molécules, relativement à celle de la molécule considérée. Le cas le plus intéressant, pour nos recherches, est celui dans lequel les vitesses de toutes les molécules sont égales en moyenne; dans ce cas, en ne considérant que les vitesses moyennes, nous pourrions admettre plus simplement que toutes les molécules ont la même vitesse, et nous obtiendrions alors le résultat suivant. *Les longueurs moyennes des chemins, pour les deux cas où les autres molécules ou bien se meuvent avec la même vitesse que la molécule considérée, ou bien se trouvent en repos, sont entre elles dans le rapport de 3/4 à 1.*

Il ne serait pas difficile de démontrer l'exactitude de ce rapport; toutefois, il n'est pas nécessaire de nous y arrêter ici; dans notre étude sur le chemin moyen, il ne s'agit pas, en effet, d'en déterminer la valeur exacte, mais seulement de nous en faire une idée approchée, de sorte que la connaissance précise de ce rapport n'est pas nécessaire. Il suffit, pour notre objet, de pouvoir regarder comme certain que le chemin moyen, dans le cas de molécules en mouvement, ne peut pas être plus grand que dans le cas de molécules en repos, ce que l'on admettra sans doute immédiatement. Cela posé, nous nous bornerons à traiter la question dans le cas où la molécule considérée est en mouvement, tandis que toutes les autres sont en repos <sup>1)</sup>

1) [Pour être plus complet je donnerai ici la démonstration du théorème énoncé dans le texte; à savoir que les longueurs moyennes des chemins pour les deux cas où les autres molécules se meuvent avec la même vitesse que la molécule considérée ou bien se trouvent en repos, sont entre elles dans le rapport de  $\frac{3}{4}$  à 1. J'ai déjà publié une démonstration analogue dans le *Phil. Mag.*, livr. de juin 1860, démonstration qui avait été provoquée par une affirmation contradictoire de Maxwell.]

Lorsque la molécule considérée, que nous nommerons  $m$  pour la

En outre, nous pourrions, sans rien changer à la chose, substituer un simple point à la molécule en mouvement,

distinguer des autres, se meut avec la vitesse  $u$  entre des molécules en repos, si l'on représente par  $adt$  la probabilité qu'elle rencontrera l'une de ces molécules pendant un temps infiniment petit  $dt$ , il est évident que  $a$  doit être proportionnel à la vitesse  $u$ ; on peut donc poser :

$$a = au,$$

où  $\alpha$  est un coefficient qui dépend du nombre des molécules et de la grandeur de leurs sphères d'action.

Considérons maintenant le cas où les autres molécules sont aussi en mouvement et supposons qu'elles se meuvent toutes avec une même vitesse  $v$ .

En outre, nous admettrons provisoirement que toutes les molécules se meuvent dans une même direction qui forme avec celle de la molécule  $m$  un angle  $\varphi$ . Alors  $m$  aura par rapport à toutes les autres molécules la même vitesse relative  $r$ , déterminée par la formule :

$$r = \sqrt{u^2 + v^2 - 2uv \cos \varphi}.$$

Si nous appelons  $bdt$  la probabilité que  $m$  rencontre dans ces circonstances une autre molécule pendant le temps  $dt$ , la vitesse relative  $r$  jouera dans la détermination de  $b$  le même rôle que la vitesse  $u$  dans la détermination de  $a$ , et nous aurons donc à poser :

$$b = ar.$$

Abandonnons maintenant l'hypothèse provisoire que toutes les autres molécules se meuvent dans la même direction, et supposons qu'elles se meuvent dans toutes les directions possibles, de sorte que chaque direction de l'espace est également probable pour chaque molécule. Alors  $m$  aura des vitesses relatives différentes par rapport aux différentes molécules. Supposons formée la moyenne arithmétique de ces vitesses relatives, et représentons-la par  $\bar{r}$ . En appelant  $c dt$  la probabilité que  $m$  rencontre une autre molécule dans ces circonstances pendant le temps  $dt$ , nous n'aurons pour déterminer  $c$  qu'à mettre  $\bar{r}$  à la place de  $r$  dans l'expression de  $b$ . Nous aurons ainsi :

$$c = a\bar{r},$$

et de la comparaison de cette expression avec celle de  $a$  résulte la proportion :

$$c : a = \bar{r} : u.$$

La valeur moyenne  $\bar{r}$  pourra se déterminer au moyen des considé-

puisque nous n'avons à nous occuper que de son centre de gravité.

5. Soit donc donné un espace dans lequel se trouve une grande quantité de molécules sans arrangement régulier, mais avec la condition que la densité soit partout la même, c'est-à-dire que dans des portions égales de cet espace, il se trouve un nombre égal de molécules. Nous pour-

rations suivantes. Le nombre des molécules dont les directions font avec la direction de  $m$  des angles compris entre  $\varphi$  et  $\varphi + d\varphi$  est au nombre total des molécules, comme une zone sphérique d'angle polaire  $\varphi$  et de largeur  $d\varphi$  est à la surface de la sphère, donc comme

$2\pi \sin \varphi d\varphi : 4\pi$ , ou comme  $\frac{1}{2} \sin \varphi d\varphi : 1$ . Pour obtenir la vitesse moyenne relative, on devra donc multiplier la valeur précédente de  $r$  par  $\frac{1}{2} \sin \varphi d\varphi$  et intégrer entre 0 et  $\pi$ ; d'où :

$$\bar{r} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sqrt{u^2 + v^2 - 2uv \cos \varphi} \cdot \sin \varphi d\varphi.$$

L'intégration donne d'abord :

$$\bar{r} = \frac{1}{6uv} \left[ (u^2 + v^2 + 2uv)^{\frac{3}{2}} - (u^2 + v^2 - 2uv)^{\frac{3}{2}} \right],$$

et de là résulte si  $v < u$  :

$$\bar{r} = \frac{1}{6uv} \left[ (u+v)^3 - (u-v)^3 \right] = u + \frac{1}{3} \cdot \frac{v^2}{u},$$

et si  $v > u$  :

$$\bar{r} = \frac{1}{6uv} \left[ (u+v)^3 - (v-u)^3 \right] = v + \frac{1}{3} \cdot \frac{u^2}{v}.$$

Dans le cas particulier où  $v = u$ , ces deux expressions prennent une valeur commune, à savoir :

$$\bar{r} = \frac{4}{3} u.$$

Si nous substituons cette valeur dans la proportion précédente, nous obtiendrons pour les deux cas que nous avons à comparer, celui où les

rons déterminer cette densité d'une manière qui s'accorde avec nos recherches, en indiquant la distance qui séparerait deux molécules voisines, si les molécules étaient disposées cubiquement, c'est-à-dire si elles occupaient toutes les sommets de cubes très-petits, égaux entre eux, dans lesquels tout l'espace serait divisé. Nous désignerons cette distance, ou le côté de l'un des petits cubes, par  $\lambda$ , et nous l'appellerons la distance moyenne de deux molécules voisines.

Si un point se meut en ligne droite à travers cet espace, nous imaginerons celui-ci partagé en couches parallèles et perpendiculaires à la direction de ce mouvement, et nous déterminerons quelle est la probabilité que le point parcourt librement une couche d'épaisseur  $x$ , sans rencontrer la sphère d'action d'aucune molécule.

Considérons d'abord une couche d'épaisseur 1, et désignons par  $a$ , qui est une fraction de l'unité, la probabilité que le point ne rencontre, en la parcourant, aucune sphère d'action ; la probabilité correspondante pour une couche d'épaisseur 2 sera égale à  $a^2$  ; car si l'on imagine cette couche partagée en deux couches d'épaisseur 1, on devra multiplier la probabilité

autres molécules se meuvent avec la même vitesse que  $m$  et celui où elles sont en repos, la proportion suivante :

$$c : a = \frac{4}{3} : 1.$$

Le rapport suivant lequel la probabilité que la molécule  $m$  rencontre une autre pendant le temps infiniment petit  $dt$  est plus grande dans l'un des cas que dans l'autre, doit aussi être le rapport suivant lequel le nombre de ces rencontres pendant l'unité de temps est plus grand dans l'un des cas que dans l'autre. De plus, les longueurs moyennes de chemin de cette molécule doivent être entre elles pour ces deux cas dans un rapport inverse à celui des nombres de ces rencontres pendant l'unité de temps ; et nous aurons donc pour les longueurs moyennes de chemin le rapport :

$$\frac{3}{4} : 1,$$

énoncé dans le théorème précédent. 1866.]

que le point parcourt librement la première couche, et arrive à la seconde, par la probabilité qu'il parcourra cette dernière. De même, on obtiendra pour une couche d'épaisseur 3 la probabilité  $\alpha^3$ , et ainsi de suite; et pour une couche d'une épaisseur quelconque  $x$ , on obtiendra de même  $\alpha^x$ . Nous transformerons cette expression en écrivant, au lieu de  $\alpha$ ,  $e^{-\alpha}$ , où  $e$  représente la base des logarithmes naturels, et où

$-\alpha = \log. \text{ nat. } \alpha$ , logarithme qui doit être négatif, puisque  $\alpha$  est plus petit que 1. En appelant  $W$  la probabilité que le point parcourt librement une couche d'épaisseur  $x$ , nous aurons l'équation

$$(1) \quad W = e^{-\alpha x},$$

où il s'agit encore de déterminer la constante  $\alpha$ .

A cet effet, considérons une couche d'une épaisseur tellement mince que nous puissions négliger les puissances de l'épaisseur supérieures à la première. Appelons  $\delta$  cette épaisseur et  $W_\delta$  la probabilité correspondante, l'équation précédente deviendra :

$$(2) \quad W_\delta = e^{-\alpha\delta} = 1 - \alpha\delta.$$

D'un autre côté, nous pouvons dans ce cas déterminer directement la probabilité par des considérations particulières. Choisissons dans la couche un plan quelconque parallèle aux deux plans qui la limitent, et supposons toutes les molécules, dont les centres sont dans la couche, transportées suivant son épaisseur, de telle sorte que leur centre tombe dans ce plan; nous n'aurons qu'à chercher quelle est la probabilité que le point en traversant cette couche ne rencontre aucune sphère d'action; et cette probabilité peut se déterminer d'une manière simple par le rapport de deux surfaces. Une certaine partie de la portion du plan comprise dans l'espace donné est couverte par les grands cercles des sphères d'action dont il renferme les centres, tandis que l'autre partie peut être traversée librement, et la probabilité de ce dernier fait sera donc exprimée par le rapport de la partie libre du plan à sa surface totale.

De la manière dont la densité a été déterminée au commencement de cet article il résulte que, dans une couche d'épaisseur  $\lambda$ , il doit y avoir un nombre de molécules tel que, si on les suppose transportées dans un même plan parallèle aux plans qui la limitent, et disposées en carrés dans ce plan, le côté de l'un des petits carrés aux sommets desquels se trouveraient les centres des molécules serait égal à  $\lambda$ . Il s'ensuit que la partie du plan qui serait couverte par les grands cercles des sphères d'action, serait à la surface totale du plan comme un grand cercle au carré du côté  $\lambda$ , rapport qui est représenté par

$$\frac{\pi r^2}{\lambda^2}.$$

Pour obtenir le rapport correspondant pour une couche d'épaisseur  $\delta$ , il suffit de multiplier le précédent par  $\frac{\delta}{\lambda}$ ; on aura ainsi

$$\frac{\pi r^2}{\lambda^2} \delta \quad (1),$$

1) [Si l'on ne veut pas déterminer la densité du gaz de la même manière que dans le texte, et qu'on préfère l'exprimer simplement par le nombre des molécules qui se trouvent dans l'unité de volume, on pourra donner à ce passage la forme suivante.

Considérons une partie de la couche très-mince d'épaisseur  $\delta$ , correspondante à l'unité de surface des plans qui limitent cette couche et du plan parallèle; le volume de cette partie de la couche sera aussi représenté par  $\delta$ . Si l'on désigne par  $n$  le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume, il y aura  $n\delta$  molécules dans cette partie de la couche. Imaginons que les centres de gravité de ces molécules soient transportés dans le plan parallèle, les grands cercles de leurs sphères d'action y occuperont la surface représentée par le produit  $\pi r^2 n \delta$  qui est équivalent à l'expression  $\frac{\pi r^2}{\lambda^3} \delta$  du texte.

Du reste, on peut, si on le préfère, remplacer toujours dans les formules suivantes la fraction  $\frac{1}{\lambda^3}$  par  $n$ . Je n'ai employé la disposition cubique des molécules pour déterminer la densité que parce que la quantité  $\lambda$  que l'on obtient ainsi, et que j'ai appelée la distance

et si l'on retranche cette quantité de 1, la différence représentera la partie libre du plan rapportée à sa surface totale prise pour unité.

B'après cela, la probabilité que le point traverse notre plan, ou, ce qui revient au même, une couche d'épaisseur  $\delta$  sans rencontrer de sphère d'action, sera représentée par l'équation:

$$(3) \quad W_{\delta} = 1 - \frac{\pi c^2}{\lambda^3} \delta.$$

En comparant cette expression de  $W_{\delta}$  avec celle qui est donnée dans (2), on voit que

$$(4) \quad \alpha = \frac{\pi c^2}{\lambda^3};$$

ce qui fait que l'équation générale (1) devient

$$(5) \quad W = e^{-\frac{\pi c^2}{\lambda^3} x}.$$

6. Au moyen de cette équation, nous pourrions déterminer la valeur moyenne des chemins que le point a à parcourir jusqu'à ce qu'il rencontre une sphère d'action.

Admettons qu'un grand nombre  $N$  de points soient lancés dans une même direction à travers l'espace, et partageons celui-ci en couches très-minces perpendiculaires à la direction du mouvement; un petit nombre de ces points rencontreront déjà les sphères d'action dans la première couche; d'autres dans la seconde, la troisième, et ainsi de suite. En multipliant chacun de ces nombres partiels par les longueurs de chemin correspondantes, faisant la somme des produits, et la divisant par le nombre total  $N$ , on obtiendra pour quotient la longueur moyenne de chemin cherchée.

moyenne de deux molécules voisines, se prête très-bien à la comparaison avec le rayon d'une sphère d'action d'une part, et avec les longueurs moyennes de chemin d'autre part. 1866.]

D'après l'équation (5), le nombre des points qui atteignent, à partir du point de départ, à la distance  $x$ , ou qui la dépassent, est représenté par

$$Ne^{-\frac{\pi c^2}{\lambda^3} x};$$

de même le nombre des points qui atteignent ou dépassent la distance  $x + dx$  sera donné par

$$Ne^{-\frac{\pi c^2}{\lambda^3} (x + dx)} = Ne^{-\frac{\pi c^2}{\lambda^3} x} \left(1 - \frac{\pi c^2}{\lambda^3} dx\right).$$

La différence de ces deux expressions

$$Ne^{-\frac{\pi c^2}{\lambda^3} x} \cdot \frac{\pi c^2}{\lambda^3} dx$$

représente le nombre des points qui rencontrent des sphères d'action entre  $x$  et  $x + dx$ . Nous pourrions représenter le chemin que ces points auront parcouru par  $x$ , en négligeant des différences infiniment petites; c'est donc par cette longueur que nous aurons à multiplier l'expression précédente pour obtenir l'un des produits mentionnés plus haut, savoir :

$$Ne^{-\frac{\pi c^2}{\lambda^3} x} \cdot \frac{\pi c^2}{\lambda^3} x dx.$$

Pour effectuer la somme de tous les produits de cette nature qui répondent aux différentes couches d'épaisseur  $dx$ , nous devons intégrer cette expression, puisque les couches sont infiniment minces. En l'intégrant donc depuis  $x = 0$  jusqu'à  $x = \infty$ , nous obtiendrons :

$$N \frac{\lambda^3}{\pi c^2}.$$

En divisant enfin cette valeur par  $N$ , nous obtiendrons la longueur moyenne cherchée que nous désignerons par  $l'$  :

$$(6) \quad l' = \frac{\lambda^3}{\pi c^2}.$$

Dans le cas où ce n'est pas une molécule unique qui se meut tandis que toutes les autres sont en repos, mais où toutes les molécules se meuvent avec la même vitesse, la longueur moyenne, comme nous l'avons dit plus haut, est les  $\frac{3}{4}$  de la précédente. En la représentant par  $l$  pour ce cas, nous aurons donc :

$$(7) \quad l = \frac{3}{4} \frac{\lambda^3}{\pi r^2}$$

Si nous écrivons cette équation sous la forme suivante :

$$(7a) \quad \frac{l}{\rho} = \frac{\gamma^3}{\frac{3}{4} \pi r^3}$$

il en résultera un théorème très-simple. Il suit de la manière dont nous avons déterminé la densité que la partie de l'espace donné qui est remplie par les sphères d'action des molécules est à cet espace tout entier comme une sphère d'action est à un cube de côté  $\lambda$ , donc comme

$$\frac{4}{3} \pi r^3 : \lambda^3.$$

D'après cela, l'équation précédente peut s'énoncer de cette manière : *La longueur moyenne de chemin d'une molécule est au rayon des sphères d'action comme l'espace total occupé par le gaz est à la partie de cet espace qui est réellement remplie par les sphères d'action des molécules <sup>1)</sup>.*

1) [Je rappellerai ici que d'après la définition précédente, nous entendons par *sphère d'action* une sphère ayant son centre au centre de gravité de la molécule, et d'un rayon tel que le centre de gravité d'une autre molécule puisse s'approcher de la première jusqu'à la surface de cette sphère avant d'en être repoussée. Si l'on veut comparer les molécules à des sphères élastiques qui peuvent s'approcher l'une de l'autre jusqu'au contact, le rayon de l'une de ces sphères est moitié moindre que le rayon de notre sphère d'action. On doit tenir compte de cette différence dans l'application de notre théorème à des sphères élastiques. 1866.]

7. Pour traiter un exemple numérique déterminé, admettons que les sphères d'action des molécules soient si petites qu'elles n'occupent en nombre rond que la millième partie de l'espace occupé par le gaz, et que tout le reste de cet espace soit libre pour le mouvement.

Dans ce cas, on a :

$$\frac{\lambda^3}{\frac{3}{4} \pi r^3} = 1000,$$

d'où résulte

$$(8) \quad \frac{\lambda}{\rho} = 16,12.$$

En substituant cette valeur dans (6) et (7), on obtient :

$$(9) \quad v = 4333 \rho = 83 \lambda.$$

$$(10) \quad l = 1000 \rho = 62 \lambda.$$

Les premières expressions fournies par ces deux équations montrent que dans l'hypothèse que nous avons admise, le chemin moyen a une longueur considérable par rapport aux rayons des sphères d'action, et que par suite, pour autant qu'on veuille avoir égard à l'influence de cette circonstance, les lois de Mariotte et de Gay-Lussac peuvent s'appliquer au gaz avec une grande approximation. On peut établir, par quelques calculs simples, que le rapport de 1000 à 1 est complètement suffisant même pour les approximations que Regnault a trouvées dans ses expériences sur les gaz permanents. Quoique la grandeur des sphères d'action, prise pour exemple, ait été choisie arbitrairement, on peut donc la regarder, du moins, comme renfermée dans les limites de ce qui est possible.

Mais, si nous comparons cette même longueur moyenne de chemin, non aux dimensions moléculaires, mais à nos unités de longueur habituelles, nous obtiendrons de tout autres rapports. Dans toutes les recherches physiques et chimiques où l'on a l'occasion de tirer des conclusions sur la grandeur et le poids des molécules distinctes, on est toujours

amené à conclure qu'elles doivent être excessivement petites par rapport à toutes les grandeurs mesurables, sans qu'on ait jamais pu parvenir encore à déterminer une limite inférieure (pour la petitesse). On doit donc admettre que si l'unité habituelle de volume, le litre par exemple, est rempli de gaz à la pression atmosphérique ordinaire, le nombre des molécules qu'il contient doit être très-grand, et, par suite, leurs distances très-petites. D'après cela, les valeurs  $83 \lambda$  et  $62 \lambda$  trouvées pour  $l'$  et  $l$  doivent être regardées comme des quantités très-petites.

8. Après avoir déterminé dans ce qui précède la longueur du chemin *moyen*, il nous reste encore à chercher dans quel rapport les chemins réels se trouvent avec le chemin moyen.

Tout d'abord, il s'agit de savoir quel est le rapport du nombre des cas où le chemin réel est plus petit que le moyen à celui des cas où il est plus grand. Pour résoudre cette question, nous nous servirons de l'équation (3) dans laquelle il suffit de remplacer  $x$  par le chemin moyen  $l'$  pour obtenir la probabilité que le chemin réel est égal ou supérieur au chemin moyen. En employant l'expression (6) donnée pour  $l'$  et désignant par  $W_1$  la valeur correspondante de  $W$ , on aura :

$$(11) \quad W_1 = e^{-1} = 0,3679,$$

d'où résulte que sur  $N$  cas, il n'y en a que

$$0,3679 N$$

dans lesquels le chemin réel est égal ou supérieur au moyen, tandis que dans les

$$0,6321 N$$

autres cas, il est plus petit.

Si l'on veut trouver le nombre des cas dans lesquels le chemin réel est le double, le triple, etc., du chemin moyen, ou surpasse ces valeurs, on pourra employer le même procédé que plus haut. En appelant  $W_2$ ,  $W_3$ , etc., les probabilités correspondantes, on aura :

$$(12) \quad \begin{cases} W_2 = e^{-2} \\ W_3 = e^{-3} \\ \text{etc.} \end{cases}$$

Ces nombres décroissent très-rapidement, puisqu'on a, par exemple,

$$e^{-10} = 0,000043;$$

on voit par là que, s'il se présente quelques cas dans lesquels une molécule parcourt un chemin beaucoup plus grand que le chemin moyen, ces cas sont relativement rares, et que dans la grande majorité des cas les chemins réels seront inférieurs ou, du moins, peu supérieurs à la faible moyenne trouvée plus haut.

9. Si l'on applique ces résultats à la manière d'être des gaz perceptible à l'expérience, en supposant qu'il n'y ait pas de mouvement commun à toutes les masses en dehors du mouvement moléculaire, on se convaincra aisément que la théorie qui explique la force expansive des gaz par des mouvements rectilignes des molécules ne conduit pas à la conclusion que deux masses de gaz contiguës doivent se mêler rapidement et violemment, mais qu'il n'y a qu'un nombre relativement restreint de molécules qui puissent arriver vite à de grandes distances, tandis que les masses principales ne peuvent se mêler que peu à peu près des surfaces de contact.

Ceci explique pourquoi les nuages de fumée ne changent que lentement de forme dans un air calme. Même dans un air en mouvement, si ce mouvement consiste en un écoulement uniforme de toute la masse, les nuages de fumée peuvent être entraînés sans que leur forme doive changer rapidement. Les deux autres faits rapportés par Buys-Ballot, s'expliquent tout aussi simplement. L'observation présentée par lui à l'occasion de l'un d'eux, que les particules de gaz devraient parcourir la chambre des centaines de fois en une seule seconde, est entièrement étrangère à la théorie. Peut-être pourrait-on conclure d'un passage du développement analytique ajouté au Mémoire précédent qu'il donne lieu à



une conclusion de cette espèce. J'ai supposé, en effet, que le gaz se trouvait dans un vase très-mince, et que ses molécules se mouvaient, sans se gêner mutuellement, entre les deux grandes parois parallèles. Mais j'ai accompagné cette hypothèse des mots suivants : « On pourra, dans la détermination de la pression, au lieu de considérer le mouvement tel qu'il a réellement lieu, introduire quelques simplifications; » par là, je crois avoir assez nettement fait entendre que cette hypothèse ne devait pas servir à donner une image du phénomène réel, mais seulement à faciliter le calcul proposé, sans en modifier le résultat.

## MÉMOIRE XVI.

### SUR LA CONDUCTIBILITÉ DES CORPS GAZEUX POUR LA CHALEUR.

*Ann. de Pogg.*, livraison de janvier 1862, t. CXV, p. 1; *Phil. Mag.*, 4<sup>me</sup> série, vol. XXIII, p. 417 et 512.

[Après qu'il a été prouvé dans le Mémoire précédent que les chemins rectilignes parcourus par les molécules gazeuses doivent être regardés comme très-petits, on s'explique d'une manière satisfaisante cette circonstance que deux masses gazeuses en contact ne se mélangent que lentement. Mais on a encore regardé de diverses parts comme inexplicquée une autre circonstance, à savoir, le faible pouvoir conducteur des gaz.

On disait que, quoique les molécules elles-mêmes ne parcourent que de faibles distances, cependant une vitesse plus considérable qui aurait lieu en un certain point de la masse gazeuse devait, puisqu'elle passe à chaque choc d'une molécule à l'autre, se communiquer si rapidement que des différences locales de température étaient impossibles dans la masse gazeuse. On citait comme un exemple analogue, ce phénomène connu, que dans une série de billes élastiques égales un mouvement que l'on communique à la première peut se transporter rapidement de bille en bille, tandis que chacune d'entre elles ne parcourt cependant qu'une très-faible distance.

Je ne pouvais regarder comme exactes, ni cette comparaison ni la conclusion qu'on en tirait sur la rapidité de la propagation de la chaleur dans les corps gazeux; en effet, à cause de l'irrégularité de mouvement des molécules gazeuses, il

doit surgir de tout autres phénomènes que dans une série de billes qui sont disposées en ligne droite et se transmettent des mouvements qui n'ont lieu que dans cette direction.

C'est d'une autre manière que Maxwell a traité la conductibilité des gaz, dans un Mémoire (très-estimable, paru en 1860<sup>1)</sup>); cependant, il ne s'en est occupé que brièvement à côté d'autres questions relatives à la théorie dynamique des gaz, et je crois avoir des objections importantes à élever contre sa manière de la traiter.

Dans ces circonstances, il m'a paru utile de soumettre à l'analyse mathématique la conductibilité des gaz, en prenant pour base l'hypothèse que j'ai établie sur les mouvements moléculaires des corps gazeux; c'est ce qui fait le sujet du Mémoire suivant. Je crois pouvoir faire remarquer à ce sujet que les principes dont je me servirai dans cette recherche peuvent s'appliquer, avec quelques modifications, dans beaucoup d'autres cas où il s'agit de déterminer les phénomènes intérieurs qui se passent dans une masse gazeuse, et que, par là, les développements qui suivent peuvent même prétendre à une signification plus générale et susceptible de s'étendre au delà des limites du problème proposé. 1866.]

## I. DÉTERMINATION DU CAS À CONSIDÉRER.

### § 1

Imaginons une masse gazeuse comprise entre deux parois planes parallèles et infiniment étendues, dont chacune est maintenue à une température constante. Si la température de l'une des parois est plus élevée que celle de l'autre, la chaleur se transmettra de l'une à l'autre par l'intermédiaire du gaz; elle passera, en effet, constamment de la paroi la

1) *Phil. Mag.*, 4<sup>e</sup> sér., vol. XIX, p. 19; et vol. XX, p. 21. [Il sera peut-être utile de rappeler ici que les remarques que j'ai faites sur le travail de M. Maxwell et que l'on trouvera plus bas se rapportent au Mémoire cité de 1860, et non aux Mémoires que ce géomètre habile a publiés plus tard. 1868.]

plus chaude au gaz, puis elle se transmettra à l'intérieur de celui-ci de couche en couche, et enfin le gaz la cédera à la paroi la plus froide. Comme nous ne voulons considérer ici que le mouvement de la chaleur qui est dû à la conductibilité, et non celui qui peut être occasionné par les courants qui ont lieu dans le gaz, à cause de la différence de poids spécifique des parties chaudes et froides, et qui tendent à mouvoir les unes vers le haut et les autres vers le bas, nous ferons complètement abstraction de l'action de la pesanteur; cela répondra approximativement au cas où les deux parois sont horizontales et où la supérieure est la plus chaude, parce que, dans ce cas, il ne se présente pas de courant de cette nature.

Lorsque les deux parois ont été maintenues pendant longtemps à une température constante, le gaz arrive enfin à un état stationnaire dans lequel la température est invariable en chaque lieu, mais différente en des lieux différents, de telle sorte qu'elle est partout la même dans chaque plan parallèle aux parois, et qu'elle décroît suivant une loi déterminée de la paroi la plus chaude jusqu'à la paroi la plus froide. En même temps, il s'effectue alors à travers le gaz un courant de chaleur d'une grandeur déterminée et constante.

C'est cet état stationnaire que nous allons considérer, et nous chercherons à déterminer le courant de chaleur qui est occasionné dans ce cas par la conductibilité du gaz.

### § 2.

Imaginons une perpendiculaire donnée entre les deux parois, et prenons-la pour axe des abscisses; la température à l'intérieur du gaz sera une fonction de l'abscisse  $x$ , et si, pour fixer les idées, nous supposons que la première paroi où l'abscisse est la plus petite soit la plus chaude, la température décroîtra à l'intérieur du gaz à mesure que  $x$  croîtra. La densité du gaz se comporte d'une manière inverse, puisque, pour l'équilibre, la densité doit être d'autant plus grande que la

température est plus basse; elle est donc une fonction de  $x$  croissante en même temps que cette variable.

Admettons maintenant que les molécules du gaz se meuvent irrégulièrement dans toutes les directions, de sorte qu'elles se choqueront et se repousseront mutuellement en différents points; admettons, en outre, que la rapidité du mouvement est d'autant plus grande que la température est plus élevée. Dans l'espace occupé par le gaz menons un plan parallèle aux parois, ce plan sera traversé pendant l'unité de temps par un grand nombre de molécules qui passeront du côté négatif au côté positif, et *vice versa*. Les molécules qui vont du côté négatif au positif ont, en général, une plus grande vitesse que celles qui vont en sens contraire, parce que du côté négatif du plan la température est, par supposition, plus élevée, et, par suite, la vitesse des molécules plus grande que du côté positif. La force vive totale des molécules qui traversent le plan dans le sens positif, pendant l'unité de temps, est donc plus grande que celle des molécules qui le traversent dans le sens négatif; si nous considérons comme se compensant mutuellement des quantités égales qui traversent le plan en sens contraire, nous aurons encore un certain excès de force vive dans le sens positif. Puisque nous regardons la force vive et la chaleur comme identiques, c'est cet excès de force vive, qui a passé d'un côté du plan à l'autre, qui constitue le courant de chaleur mentionné au paragraphe précédent, auquel nous donnons le nom de conductibilité et que nous aurons à considérer par la suite <sup>1)</sup>.

1) D'après ce qui précède, nous ne considérons dans la conductibilité que la chaleur qui est inhérente aux molécules elles-mêmes, et qui ne se transmet d'une molécule à l'autre que par choc. En outre, les molécules se communiquent encore de la chaleur par rayonnement; cette chaleur se transmet à travers l'éther, et est peu à peu absorbée partiellement sur sa route par les autres molécules. Dans des corps dont le pouvoir rayonnant et absorbant est très-faible, comme c'est le cas pour les gaz, on ne peut guère tenir compte de cette dernière transmission dans la conductibilité, parce qu'elle a un tout autre caractère à cause de la longueur des chemins que les rayons de chaleur peuvent

## II. MODE DE MOUVEMENT DES MOLÉCULES ÉMISES PAR UNE COUCHE INFINIMENT MINCE.

### § 3.

Commençons par étudier de plus près les mouvements des molécules particulières.

Imaginons deux plans infiniment voisins, perpendiculaires à l'axe des  $x$  et renfermant entre eux une couche infiniment mince. Comme cette couche est continuellement parcourue en tous sens par des molécules, il doit arriver, à de certains moments, que deux molécules se choquent à l'intérieur de la couche et se repoussent ensuite. Lorsque ces molécules ont perdu par leur choc leurs vitesses primitives et quittent la couche avec leurs nouvelles vitesses, nous les appellerons simplement *les molécules émises par la couche*; ce sont les mouvements de ces molécules que nous allons étudier.

Ces mouvements sont très-différents entre eux, et parmi les différences qui se présentent, nous aurons à en considérer deux espèces qui sont produites par deux causes indépendantes entre elles, et qui peuvent, par suite, être considérées isolément. La première espèce consiste dans ces différences irrégulières qui ont toujours lieu dans les mouvements moléculaires que nous nommons chaleur et qui, par conséquent, se présenteraient encore quand même le gaz aurait partout la même température et la même densité. Elles ont leurs causes dans diverses inégalités accidentelles qui se manifestent entre les différents chocs, et nous les nommerons différences *accidentelles*. L'autre espèce de différences provient de ce que la température et la densité du gaz ne sont pas partout les mêmes. Ces différences sont dé-

parcourir sans être absorbés. Dans tous les cas il nous sera permis de considérer l'une de ces espèces de mouvement de la chaleur en elle-même; et c'est dans ce sens que nous emploierons toujours par la suite le nom de *conductibilité*.

terminées par les lois auxquelles sont soumises les différences de température et de densité qui se présentent dans le gaz; c'est pourquoi nous les appellerons différences régulières.

Ce sont ces dernières qui sont surtout à considérer dans la conductibilité, et c'est sur elles que nous porterons d'abord notre attention.

Dans le cas actuel, elles proviennent de ce que, de deux molécules qui se rencontrent dans la couche et qui sont venues de côtés opposés, celle qui vient du côté le plus chaud a, en général, une vitesse plus grande que l'autre. La différence de ces vitesses dépend des distances des points où les molécules considérées ont commencé leurs mouvements à la couche considérée; et comme les chemins que les molécules parcourent entre deux chocs successifs sont, en général, très-petits, cette différence doit l'être aussi, de sorte que nous pouvons considérer la valeur moyenne de cette différence comme une quantité du même ordre que la longueur moyenne des chemins des molécules. Nous aurons à établir maintenant quelle influence cette différence qui existe avant les chocs exerce sur les mouvements qui ont lieu après ceux-ci.

#### § 4.

Deux molécules ne se comportent pas dans le choc tout à fait de la même manière que deux sphères élastiques; toutefois, l'étude du choc de celles-ci peut, sous beaucoup de rapports, être utile pour faire connaître ce qui se passe dans le choc des molécules. L'action mutuelle de deux sphères élastiques dans le choc a été exposée d'une manière très-claire, par Maxwell, dans le Mémoire cité plus haut. Je n'énoncerai sur ce sujet que quelques propositions qui peuvent, du reste, être regardées comme suffisamment connues.

Lorsque deux sphères élastiques égales se meuvent avec la même vitesse et en sens contraire, de sorte que leurs centres se meuvent sur la même droite, chacune des sphères se mouvra, après le choc, avec la même vitesse, dans une direction opposée à celle qu'elle avait avant le choc. Si les deux sphères

res se meuvent avant le choc en sens contraire, mais de telle sorte que leurs centres parcourent deux droites parallèles et que par suite elles se choquent excentriquement, elles se meuvent encore après le choc avec des vitesses égales, et leurs centres parcourront encore en sens opposés deux droites parallèles, mais la direction de celles-ci ne sera plus la même que celle des droites sur lesquelles elles se mouvaient avant le choc. La nouvelle direction dépend de la position du point de rencontre sur les surfaces des deux sphères; et comme celles-ci peuvent se rencontrer en un nombre infini de points différents sur leurs surfaces, il y aura aussi une variété infinie dans les directions du mouvement après le choc; on prouve aisément que toutes les directions possibles de l'espace sont également probables pour les mouvements des sphères après le choc.

Supposons maintenant que les deux sphères égales se meuvent, avant le choc, avec des vitesses quelconques et suivant des directions quelconques. Décomposons le mouvement de chaque sphère en deux autres: l'un qui sera le mouvement du centre de gravité du système des deux sphères; l'autre qui sera le mouvement relatif de la sphère considérée par rapport à ce centre de gravité. Le premier de ces mouvements est identiquement le même pour les deux sphères, le second est le même en grandeur, mais opposé en direction. Le premier n'est pas altéré par le choc; le second, au contraire, en reçoit la même altération que s'il existait seul, sans le mouvement commun du centre de gravité. On peut donc lui appliquer ce qui a été dit du cas où deux sphères se meuvent l'une vers l'autre suivant des droites parallèles et peuvent prendre, après le choc, différentes directions suivant la position du point de rencontre. On voit par là jusqu'à quel point les mouvements de sphères qui se choquent irrégulièrement dépendent après le choc de ceux qui avaient lieu avant, et jusqu'à quel point ils en sont indépendants. *Le mouvement de chaque sphère résulte de deux composantes dont l'une est complètement déterminée en grandeur et en direction par les mouvements avant le choc, et dont la seconde a également une grandeur*

déterminée, mais peut avoir un nombre infini de directions différentes dans l'espace et qui sont toutes également probables <sup>1)</sup>.

1) Ce résultat montre clairement combien on s'écarte de la réalité lorsqu'on se borne, comme l'ont fait Jochmann et Hoppe, au cas du choc central pour une étude approximative du phénomène, puisque parmi l'infinie variété de directions qui peuvent se présenter après le choc, on n'obtient ainsi qu'une direction déterminée et qui est précisément favorable à la transmission de la force vive.

[Jochmann et Hoppe ont avancé que, d'après la nouvelle théorie des gaz, la chaleur devait se répandre dans ceux-ci avec tant de rapidité, que des différences locales de température y devenaient impossibles; cette conclusion repose d'après moi, comme je l'ai exprimé ici de même que dans l'introduction reproduite en abrégé en tête de ce Mémoire, sur ce qu'ils ont substitué au cas réel où les molécules se meuvent irrégulièrement dans toutes les directions et se choquent par suite d'une infinité de manières, le cas simple où le mouvement n'a lieu que dans une direction déterminée et où le choc est seulement direct et central. Peu de temps après mon Mémoire, a paru un Mémoire de Stefan, intitulé: « *Bemerkungen zur Theorie der Gase* » (*Sitzungsberichte der Wiener Academie*, janvier 1863, et *Zeitschrift für Math. und Phys.*, t. VII, p. 355); l'auteur s'exprime d'abord comme s'il voulait combattre cette opinion et montrer que l'on peut arriver au même résultat que moi relativement au faible pouvoir conducteur des gaz, dans l'hypothèse de mouvements réguliers (c'est-à-dire, lorsque l'on ne considère que des molécules qui se meuvent toutes suivant une même direction dans un sens et dans l'autre, et qui se choquent de manière qu'il en résulte toujours des mouvements dans cette même direction). Mais la suite de son travail s'écarte considérablement de cette affirmation.

Après quelques développements que je puis passer sous silence, parce que les expressions mêmes que l'auteur emploie immédiatement après, leur ont fait perdre leur importance, il considère de plus près comment, dans l'hypothèse de mouvements réguliers, un excès de force vive qui se présenterait dans une couche d'une masse gazeuse devrait se communiquer de couche en couche (il suppose que celles-ci sont horizontales et que la supérieure est la plus chaude). Il termine par ces mots: « Dans cette hypothèse il est donc impossible qu'il se forme un courant de chaleur continu tel que celui qu'indique l'expérience, c'est-à-dire avec des températures régulièrement décroissantes du haut en bas, » et il ajoute ensuite: « Il en est tout autrement si les mouvements des molécules sont irréguliers, s'ils ont lieu dans toutes les directions possibles, et, ce qui est essentiel, si cette irrégularité des mouvements provient de ce que les chocs des molécules ne sont pas

§ 5.

Pour appliquer ce résultat aux chocs qui ont lieu entre les molécules, nous admettrons donc que, des deux mouvements qu'ont deux molécules avant de se choquer, le mouvement commun seul, c'est-à-dire celui du centre de gravité de leur système, reste invariable en grandeur et en direction, tandis que la seconde composante peut prendre toutes les directions possibles dans l'espace, et que toutes ces directions sont également probables.

Considérons maintenant toute la masse des molécules qui se choquent pendant l'unité de temps dans une couche infiniment mince; il a déjà été question au § 3 des mouvements qu'elles ont avant les chocs. Nous avons vu que ces mouvements ont lieu dans toutes les directions possibles, mais que les molécules qui viennent du côté le plus chaud ont, en général, des vitesses un peu plus grandes que celles qui viennent du côté le plus froid. Comme nous avons admis que la température décroît quand  $x$  augmente, elle sera plus élevée du côté négatif, c'est-à-dire où  $x$  a des valeurs plus petites que dans la couche; en général donc, les molécules qui passent du côté négatif au côté positif ont de plus grandes vitesses que celles qui passent dans le sens opposé; de sorte que si l'on composait ensemble les mouvements de toutes les molécules qui se choquent, on obtiendrait une certaine quantité de mouvement dirigée vers les  $x$  positifs.

Or, cette quantité de mouvement résultante n'est pas altérée par les chocs. Mais, quant à l'autre partie des mouvements, il y a un changement complet dans les directions des molécules, en ce sens qu'elles sont renvoyées sans distinction

centraux. » A l'aide de ces mouvements irréguliers il trouve alors des résultats qui concordent mieux avec l'expérience.

M. Stefan arrive donc enfin à la même idée que moi, et par suite, je ne puis voir, dans le résultat de son travail, qu'une confirmation de mes propres vues sur ce sujet. 1866.]

dans toutes les directions possibles. Par suite, s'il y avait même avant les chocs un partage inégal entre les différentes directions, en ce que, pour certaines d'entre elles, le nombre ou la vitesse des molécules qui les suivent était différent de ce qu'ils sont pour d'autres directions, on doit admettre que les chocs établiront une compensation, de sorte qu'à part le mouvement commun vers les  $x$  positifs, il n'y a plus de différence entre les directions, et que celles-ci sont toutes également représentées dans les nouveaux mouvements.

D'après cela, si l'on ne veut pas considérer les vitesses des diverses molécules, mais que l'on se contente de connaître la vitesse moyenne pour chaque direction, il est facile de représenter d'une manière précise l'état de mouvement des molécules émises par la couche. Imaginons, en effet, d'abord que les molécules se meuvent également dans toutes les directions, de sorte qu'il y en a un nombre égal suivant chacune d'elles, et que ces molécules ont toutes la même vitesse; puis, ajoutons à tous ces mouvements une composante très-petite égale pour toutes et dirigée du côté des  $x$  positifs. Il y aura ainsi une petite variation dans les directions et les vitesses des mouvements, et le système varié de mouvements ainsi obtenus représentera le mouvement des molécules émises par la couche <sup>1)</sup>.

## § 6.

Nous pourrions déterminer mathématiquement, de la manière suivante, ce système de mouvements.

Soit  $A$  la vitesse qu'ont toutes les molécules avant cette faible variation. La composante de la vitesse que nous aurons à ajouter du côté des  $x$  positifs ne peut être, d'après ce que

1) Maxwell dans le Mémoire cité (*Phil. Mag.*, vol. XX) a négligé dans la détermination de la conductibilité cette circonstance, que les molécules émises par une couche ont un excès de quantité de mouvement positive, et il a supposé tacitement dans ses calculs que les molécules sont également émises dans toutes les directions.

nous venons de voir, qu'une quantité très-petite de l'ordre de la longueur moyenne de chemin des molécules. Comme celle-ci dépend de la densité du gaz, elle n'est pas la même en tous les points de la masse gazeuse considérée; il vaudra donc mieux introduire à la place de cette variable une quantité qui ait une valeur déterminée pour chaque gaz. A cet effet, nous choisirons pour chaque gaz un état normal déterminé, par exemple celui dans lequel se trouve le gaz sous la pression d'une atmosphère et à la température uniforme de la glace fondante. Nous appellerons *longueur moyenne normale* celle qui convient à cet état, et nous la désignerons par  $\lambda$ . Nous pourrions regarder la composante précitée comme une quantité de l'ordre de  $\epsilon$ , et nous la représenterons en conséquence par  $p\epsilon$ .

Considérons maintenant une molécule quelconque dont la direction fait un angle  $\alpha$  avec l'angle des  $x$ . Comme c'est le cosinus seul de cet angle auquel nous aurons généralement affaire par la suite, nous l'appellerons, par abréviation, simplement *cosinus de la molécule*, et nous le représenterons par  $\lambda$ . Actuellement si l'on ajoute à la vitesse de cette molécule une composante  $p\epsilon$  dirigée suivant les  $x$  positifs, la vitesse et le cosinus de cette molécule varieront; appelons  $U$  et  $\mu$  les valeurs variées de  $A$  et  $\lambda$ . Nous aurons pour déterminer ces deux quantités les équations:

$$(1) \quad U\mu = A\lambda + p\epsilon$$

$$(2) \quad U^2 = A^2 + 2\lambda A p\epsilon + p^2\epsilon^2.$$

Remplaçant dans la seconde équation  $\lambda A$  par sa valeur tirée de la première, on obtient:

$$U^2 = A^2 + 2\mu U p\epsilon - p^2\epsilon^2.$$

En résolvant cette équation par rapport à  $U$ , on trouve deux valeurs dont on doit évidemment choisir la positive, qui est:

$$(3) \quad U = p\mu\epsilon + \sqrt{A^2 - p^2(1 - \mu^2)\epsilon^2}.$$

En désignant par  $u$  la valeur particulière que prend  $U$  pour  $\mu = 0$ , c'est-à-dire:

$$(4) \quad u = \sqrt{A^2 - p^2 \varepsilon^2},$$

l'équation précédente devient

$$(5) \quad U = p\mu\varepsilon + \sqrt{u^2 + p^2 \mu^2 \varepsilon^2},$$

et si l'on développe cette expression suivant les puissances de  $\mu\varepsilon$ , on obtiendra l'équation suivante, qui exprime, sous une forme commode, la relation qui existe entre  $U$  et le cosinus  $\mu$  :

$$(1.) \quad U = u + p\mu\varepsilon + \frac{1}{2} \frac{p^2}{u} \mu^2 \varepsilon^2 + \text{etc.}$$

Les quantités  $u$  et  $p$ , qui entrent dans cette équation, ont différentes valeurs pour les différentes couches, et doivent donc être regardées comme des fonctions de  $x$ .

Quant à ce qui concerne le partage des molécules entre les différentes directions, on voit aisément que, si le système primitif de mouvements <sup>1)</sup> était tel qu'il y avait le même nombre de molécules en mouvement dans toutes les directions, il n'en pourra plus être de même dans le cas actuel, et qu'il devra se mouvoir plus de molécules suivant les directions pour lesquelles  $\mu$  est positif, que suivant celles pour lesquelles il est négatif.

Afin de pouvoir exprimer cette variation, partons de la considération de ce système primitif de mouvement, et déterminons le nombre de molécules dont les directions forment avec l'axe des  $x$  des angles compris entre deux valeurs infiniment voisines  $\alpha$  et  $\alpha + d\alpha$ . Imaginons une sphère de rayon 1, et prenons pour pôle le point où elle est coupée par une droite partant du centre dans la direction des  $x$  positifs, et décrivons de ce pôle, avec les arcs  $\alpha$  et  $\alpha + d\alpha$  comme distance, deux petits cercles qui comprennent entre eux une zone infiniment mince. Le nombre des molécules dont les directions forment avec l'axe des  $x$  des angles compris entre  $\alpha$  et  $\alpha + d\alpha$  sera au nombre total des molécules qui vont dans toutes les direc-

1) [C'est-à-dire le système de mouvements auquel on n'a pas encore ajouté la composante très-petite suivant l'axe des  $x$ . 1866.]

tions, comme la surface de la zone sphérique décrite est à celle de la sphère, donc comme

$$\frac{2\pi \sin\alpha d\alpha}{4\pi} \text{ ou } \frac{1}{2} \sin\alpha d\alpha.$$

Et comme  $\sin\alpha d\alpha = -d \cos \alpha = -d\lambda$ , on peut dire aussi que le nombre des molécules dont les cosinus sont compris entre  $\lambda$  et  $\lambda + d\lambda$  est une fraction du nombre total des molécules représentée par

$$\frac{1}{2} d\lambda.$$

Afin d'exprimer d'une manière analogue dans le système varié de mouvements, le nombre des molécules dont les cosinus sont compris entre  $\mu$  et  $\mu + d\mu$ , nous aurons à introduire dans l'expression précédente un facteur qui dépendra de  $\mu$ . Si nous appelons ce facteur  $H$ , la nouvelle expression sera :

$$\frac{1}{2} H d\mu.$$

Le facteur  $H$  peut se déterminer de la manière suivante. Comme l'addition de la vitesse composante  $p\varepsilon$  a changé le cosinus  $\lambda$  en  $\mu$ , et de même le cosinus  $\lambda + d\lambda$  en  $\mu + d\mu$ , il y aura le même nombre de molécules dont les cosinus sont compris entre  $\mu$  et  $\mu + d\mu$  qu'il y en avait de celles dont les cosinus étaient compris entre  $\lambda$  et  $\lambda + d\lambda$  avant la variation ; nous pouvons donc poser :

$$\frac{1}{2} H d\mu = \frac{1}{2} d\lambda,$$

d'où résulte

$$(6) \quad H = \frac{d\lambda}{d\mu}.$$

Or, d'après l'équation (1) :

$$\lambda = \frac{U\varepsilon}{A} - \frac{p\varepsilon}{A};$$

nous aurons par suite, puisque  $A$ ,  $p$  et  $\varepsilon$  sont indépendants de  $\mu$  :

$$(7) \quad H = \frac{1}{A} \cdot \frac{d(Uu)}{d\mu}.$$

Substituons à  $U$  la série (I.), et représentons la fraction  $\frac{u}{A}$  par  $h$ , nous obtiendrons :

$$(II.) \quad \Pi = h \left( 1 + 2 \frac{p}{u} u \varepsilon + \frac{3 p^2}{2 u^2} u^2 \varepsilon^2 + \text{etc.} \right).$$

Le facteur  $h$  ne diffère de l'unité que d'une quantité du second ordre par rapport à  $\varepsilon$ . Si l'on remplace en effet, en vertu de l'équation (4),  $A$  par sa valeur  $\sqrt{u^2 + p^2 \varepsilon^2}$ , il vient :

$$(8) \quad h = \frac{u}{\sqrt{u^2 + p^2 \varepsilon^2}} = 1 - \frac{1}{2} \frac{p^2}{u^2} \varepsilon^2 + \text{etc.}$$

Les équations (I.) et (II.) déterminent complètement le système de mouvements obtenu par l'addition de la composante commune  $p \varepsilon$  au système tout à fait régulier dans lequel il y a un nombre égal de molécules animées toutes de la même vitesse suivant toutes les directions.

### § 7.

Le système de mouvements ainsi déterminé correspond aux mouvements des molécules émises par une couche, pour autant qu'on n'ait égard qu'aux différences régulières. Pour obtenir les mouvements réels, on devrait encore tenir compte des différences accidentelles mentionnées au § 3.

Il n'est naturellement pas possible de le faire de telle sorte que le mouvement de chaque molécule soit déterminé; mais le calcul des probabilités permet d'énoncer certains théorèmes relatifs à un grand nombre de molécules. Maxwell a ainsi déduit une formule qui représente la manière dont les différentes vitesses existantes se partagent entre les molécules. Il n'est pas nécessaire de nous y arrêter pour le but que nous nous proposons, mais il suffit que l'on accorde que

les différences accidentelles se présentent également dans toutes les directions, et que par suite, dans une masse gazeuse dont la température et la densité sont uniformes, il y a un même nombre de molécules qui se meuvent dans toutes les directions, et que la vitesse moyenne, suivant chacune de celles-ci, est la même.

Dans ce cas, il est en effet facile de voir que les différences accidentelles ne peuvent en rien contribuer à ce qu'il passe, à travers un plan donné, plus de force vive dans un sens que dans l'autre, puisque ces différences, quels que puissent être du reste leurs effets particuliers, agissent dans tous les cas également de part et d'autre. Dans la déduction des formules générales, nous pourrions donc faire entièrement abstraction des différences accidentelles. Mais dans le calcul numérique, nous aurons à en tenir compte; nous devons alors en effet, si les vitesses et les quantités qui en dépendent, et qui sont représentées dans la formule par des lettres déterminées, ont en réalité des valeurs différentes, calculer les valeurs moyennes qui remplacent exactement les différentes valeurs réelles; et pour calculer ces valeurs moyennes il est nécessaire de connaître la manière dont se partagent les valeurs particulières.

Nous nous réservons de revenir plus loin sur ce dernier point, et nous admettrons, quant à présent, que les quantités  $U$  et  $H$  déterminées par les équations (I.) et (II.) représentent les mouvements réels des molécules émises par une couche. Ceci admis, cherchons à déterminer l'état du gaz, et en particulier la force vive qui traverse un plan.

### III. MODE DE MOUVEMENT DES MOLÉCULES QUI SE TROUVENT SIMULTANÉMENT DANS UNE COUCHE INFINIMENT MINCE.

#### § 8.

Menons perpendiculairement à l'axe des  $x$  deux plans dont les abscisses soient  $x$  et  $x + dx$ , nous obtiendrons, comme dans les paragraphes précédents, une couche infiniment



mince; au lieu de considérer les molécules émises par cette couche, occupons-nous de celles qui se trouvent simultanément dans cette couche.

Si le gaz avait partout la même température et la même densité, les mouvements des molécules seraient tels, que dans toutes les directions il y en aurait le même nombre, et qu'elles auraient toutes la même vitesse. Mais dans le cas actuel où la température et la densité sont fonctions de  $x$ , cette uniformité n'a pas lieu.

Afin de déterminer les vitesses des molécules, choisissons une direction qui fasse avec l'axe des  $x$  un angle dont le cosinus est  $\mu$ , et considérons les molécules qui se meuvent dans cette direction. Avant qu'une de ces molécules arrive dans la couche infiniment mince dont l'abscisse est  $x$ , elle aura en général déjà parcouru un certain chemin depuis son dernier choc. Si nous nommons ce chemin  $s$ , l'abscisse du point où a lieu le dernier choc sera  $x - \mu s$ ; par suite la vitesse de la molécule est déterminée, puisque nous avons admis plus haut que la vitesse avec laquelle une molécule est émise après un choc ne dépend que de l'abscisse du point où le choc a eu lieu, et de la direction du mouvement. Nous avons désigné précédemment par  $U$  la vitesse en fonction de  $x$  et de  $\mu$ ; nous pourrons donc, pour le cas où la molécule est émise par un point dont l'abscisse est  $x - \mu s$ , écrire, en représentant par  $V$  sa vitesse :

$$(9) \quad V = U - \frac{dU}{dx} \mu s + \frac{1}{2} \frac{d^2U}{dx^2} \mu^2 s^2 - \text{etc.}$$

Le chemin  $s$  n'est pas le même pour toutes les molécules d'une direction déterminée qui se trouvent dans la couche, et par suite leurs vitesses diffèrent un peu entre elles. Pour obtenir la vitesse moyenne, nous devons nous servir des valeurs moyennes de  $s$  et  $s^2$ . Par la suite nous représenterons la moyenne arithmétique d'une quantité qui a des valeurs différentes dans les divers cas particuliers, en mettant un trait horizontal au-dessus de la lettre qui représente les valeurs particulières de cette quantité; ainsi  $\bar{V}$  sera la valeur

moyenne de  $V$ , et  $\bar{s}$  et  $\bar{s}^2$  seront celles de  $s$  et  $s^2$ . Nous pourrons alors écrire :

$$(10) \quad \bar{V} = U - \frac{dU}{dx} \mu \bar{s} + \frac{1}{2} \frac{d^2U}{dx^2} \mu^2 \bar{s}^2 - \text{etc.}$$

Il est à remarquer que dans cette expression la quantité  $\bar{s}^2$  n'a pas la même signification que  $(\bar{s})^2$ , mais doit être déterminée spécialement. De même, les valeurs moyennes des puissances  $V^2$ ,  $V^3$ , etc., ne sont pas égales aux puissances correspondantes de la valeur moyenne  $\bar{V}$ . On doit en effet, pour obtenir ces valeurs moyennes, commencer par élever l'équation (9) au carré, au cube, etc. Puis seulement mettre pour  $s$ ,  $s^2$ , etc., leurs valeurs moyennes. On obtient ainsi :

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{V}^2 = U^2 - 2U \frac{dU}{dx} \mu \bar{s} \\ \quad + \left[ U \frac{d^2U}{dx^2} + \left( \frac{dU}{dx} \right)^2 \right] \mu^2 \bar{s}^2 - \text{etc.} \\ \bar{V}^3 = U^3 - 3U^2 \frac{dU}{dx} \mu \bar{s} \\ \quad + \left[ \frac{3}{2} U^2 \frac{d^2U}{dx^2} + 3U \left( \frac{dU}{dx} \right)^2 \right] \mu^2 \bar{s}^2 - \text{etc.} \\ \text{etc.} \end{array} \right.$$

Les quantités  $\bar{V}^2$ ,  $\bar{V}^3$ , etc., ne diffèrent, comme on le voit, des quantités  $(\bar{V})^2$ ,  $(\bar{V})^3$ , etc., qu'on obtiendrait, en élevant l'équation (10) au carré, au cube, etc., que par des termes du second ordre relativement aux chemins  $s$ , et comme ces chemins ont en moyenne de très-petites valeurs, les écarts entre ces quantités seront aussi très-faibles.

## § 9.

Il s'agit maintenant de déterminer les quantités  $\bar{s}$  et  $\bar{s}^2$ .

Nous commencerons par rechercher ce que sont ces quantités lorsque la température et la densité de la masse de gaz donnée sont uniformes. Et nous ajouterons ensuite les modi-

fications qui sont dues à la différence de température et de densité.

Considérons donc dans un gaz de température et de densité uniformes, toutes les molécules contenues à un moment donné dans une couche, et cherchons quelle est la longueur des chemins que les diverses molécules ont parcourus depuis leur dernier choc jusqu'à cet instant. La probabilité qu'une molécule a parcouru, depuis son dernier choc jusqu'au moment donné, un chemin compris entre  $s$  et  $s + ds$  est tout aussi grande que la probabilité qu'elle parcourra un chemin de même longueur, depuis cet instant jusqu'au choc suivant. Cette dernière probabilité peut s'exprimer aisément.

Imaginons un grand nombre de molécules qui se meuvent avec la même vitesse depuis un certain instant dans la masse gazeuse; dans leurs mouvements elles iront choquer d'autres molécules, les unes plus tôt, les autres plus tard; et si  $z$  représente le nombre des molécules qui parcourent un chemin  $s$ , sans en rencontrer une autre,  $z$  doit décroître suivant une loi déterminée à mesure que  $s$  augmente. Appelons  $\alpha ds$  la probabilité qu'une molécule en rencontre une autre sur le chemin infiniment petit  $ds$ ; dans le nombre  $z$  des molécules qui ont parcouru le chemin  $s$  sans être arrêtées, il y en aura un nombre  $z\alpha ds$  qui en rencontreront d'autres sur l'élément de chemin suivant  $ds$ ; le décroissement de  $z$  sera donc représenté par la formule

$$dz = -z\alpha ds,$$

d'où résulte, si nous désignons par  $Z$  la valeur initiale qu'a  $z$  pour  $s = 0$ :

$$z = Ze^{-\alpha s}.$$

Si l'on substitue cette valeur de  $z$  dans le produit  $z\alpha ds$ , on obtiendra, pour le nombre des molécules dont les chemins sont compris entre  $s$  et  $s + ds$ , l'expression:

$$Ze^{-\alpha s}\alpha ds.$$

Pour obtenir la longueur moyenne de tous les chemins,

nous n'aurons qu'à multiplier la dernière expression par le chemin  $s$ , à intégrer ensuite depuis  $s = 0$ , jusqu'à  $s = \infty$ , et diviser l'intégrale par le nombre entier  $Z$ ; ce qui donnera:

$$(12) \quad \bar{s} = \int_0^{\infty} se^{-\alpha s} \alpha ds = \frac{1}{\alpha}.$$

Nous avons trouvé cette valeur pour la moyenne des chemins que les molécules parcourent depuis l'instant considéré, jusqu'aux premiers chocs qui le suivent; mais elle représente également la moyenne des chemins parcourus par les molécules depuis leurs derniers chocs, jusqu'à l'instant considéré, puisque les chemins parcourus avant un certain instant doivent être en moyenne aussi grands que ceux qui sont parcourus après.

On obtient la même valeur  $\frac{1}{\alpha}$ , si l'on cherche la moyenne de tous les chemins parcourus en un certain temps entre deux chocs consécutifs. En effet, si, au lieu de considérer les mouvements de toutes les molécules depuis un certain instant, jusqu'aux premiers chocs qui le suivent, on considère les mouvements d'un grand nombre de molécules depuis les chocs précédents, jusqu'aux suivants, toutes les conclusions que nous venons de tirer restent entièrement applicables à ce cas, et la valeur  $\frac{1}{\alpha}$  donnée par (12) doit donc être aussi la moyenne de ces chemins<sup>1)</sup>.

1) Il peut sembler étonnant, au premier abord, que l'on obtienne pour les chemins parcourus depuis les derniers chocs jusqu'à un certain instant, ou depuis cet instant jusqu'aux premiers chocs suivants, la même valeur moyenne que pour les chemins entiers, parcourus dans le gaz pendant un certain temps d'un choc au suivant. Mais on doit remarquer que la moyenne de tous les chemins qui sont parcourus pendant un certain temps dans le gaz entre deux chocs, n'est pas la même que celle que l'on obtiendrait, si l'on considérait les chemins parcourus par toutes les molécules qui se trouvent simultanément dans une couche, depuis leurs derniers chocs jusqu'aux chocs suivants. Dans

On obtiendra, d'une manière tout à fait analogue, la valeur moyenne  $\bar{s}^2$ , en multipliant avant d'intégrer par  $s^2$  au lieu de  $s$ , et en achevant de même le calcul. On aura ainsi :

$$(13) \quad \bar{s}^2 = \int_0^{\infty} s^2 e^{-as} ds = \frac{2}{a^2}.$$

De là résulte entre les deux valeurs moyennes  $\bar{s}$  et  $\bar{s}^2$ , la relation :

$$(14) \quad \bar{s}^2 = 2(\bar{s})^2.$$

§ 10.

Cherchons maintenant de quelle manière se modifient ces valeurs moyennes, si la température et la densité du gaz, au lieu d'être uniformes, sont des fonctions de  $x$ .

Pour les molécules qui se meuvent perpendiculairement à l'axe des  $x$ , et dont l'abscisse reste par suite constante, toutes les conclusions précédentes sont valables. Si donc nous désignons les valeurs particulières relatives à ce cas en affectant le signe correspondant de l'indice 0 (parce que, dans ce cas  $\mu = 0$ ), nous pourrions écrire :

$$\bar{s}_0 = \frac{1}{a_0} \quad \text{et} \quad \bar{s}_0^2 = \frac{2}{a_0^2}.$$

La quantité  $\frac{1}{a_0}$ , qui représente pour ce cas la longueur

ce dernier cas, les longs chemins l'emportent en effet sur les courts, plus que dans le premier, car une molécule emploie plus de temps à parcourir un long chemin qu'à en parcourir un court, et par suite, à un moment donné, il y a plus de probabilité qu'elle se trouvera sur un long chemin que sur un court, tandis que, dans le premier cas, tous les chemins parcourus dans le gaz entrent également en compte. En effectuant le calcul on trouve, dans le dernier cas, une valeur moyenne deux fois plus grande que dans le premier. La valeur  $\bar{s}$  que nous avons déterminée plus haut est la moitié de la plus grande de ces valeurs moyennes.

moyenne de chemin, est du même ordre que la longueur moyenne normale désignée par  $\varepsilon$ ; et, afin de l'indiquer, nous poserons :

$$(15) \quad \frac{1}{a_0} = c\varepsilon,$$

nous aurons alors :

$$(16) \quad \begin{cases} \bar{s}_0 = c\varepsilon \\ \bar{s}_0^2 = 2c^2\varepsilon^2. \end{cases}$$

Pour les molécules qui ne se meuvent pas perpendiculairement à l'axe des  $x$ , les longueurs moyennes de chemin ont des valeurs un peu différentes; et nous pourrions l'exprimer en remplaçant dans les équations précédentes les coefficients  $c$  et  $c^2$  par des quantités qui dépendent de la direction. Cette dépendance est fondée sur deux circonstances qui peuvent être considérées isolément.

La première circonstance consiste en ce qu'aux points d'où partent les molécules, et dans les couches qu'elles doivent traverser avant d'arriver à la couche considérée, il ne règne ni la même température ni la même densité que dans celle-ci. Si  $\mu$  est le cosinus de l'angle qu'une certaine direction fait avec l'axe des  $x$ , une molécule dont la longueur de chemin est  $s$  aura son point de départ à une distance  $\mu s$  de la couche infiniment mince. Les valeurs différentes de la température et de la densité à cette distance pourront se représenter, comme on sait, par des séries ordonnées suivant des puissances entières de  $\mu s$ . Or, comme les modifications que doivent subir les coefficients  $c$  et  $c^2$ , en vertu des différences de température et de densité, doivent correspondre à ces différences mêmes, nous pourrions en conclure que les coefficients variés pourront se représenter par des séries analogues, mais renfermant au lieu des valeurs particulières de  $s$ ,  $s^2$ , etc., leurs valeurs moyennes. Nous pourrions donc écrire :

$$\begin{aligned} \bar{s} &= \varepsilon (c + a\mu\bar{s} + a'\mu^2\bar{s}^2 + \text{etc.}) \\ \bar{s}^2 &= 2\varepsilon^2 (c^2 + b\mu\bar{s} + \text{etc.}) \end{aligned}$$

Si nous remplaçons dans le second membre  $s$  et  $s^2$  par les valeurs qui résultent de ces équations mêmes, nous obtiendrons des séries qui procéderont suivant les puissances de  $\mu\epsilon$ , et que nous pourrons écrire de la manière suivante, en remplaçant, par de simples lettres, les coefficients de ces différentes puissances :

$$(17) \quad \begin{cases} \bar{s} = \epsilon(c + A\mu\epsilon + A'\mu^2\epsilon^2 + \text{etc.}), \\ \bar{s}^2 = 2\epsilon^2(c^2 + B\mu\epsilon + \text{etc.}). \end{cases}$$

La seconde circonstance qui influe sur la longueur moyenne consiste en ce que, dans chaque couche considérée en elle-même, les molécules ne se meuvent pas également dans tous les sens, et par suite la probabilité, qu'une molécule en rencontre une autre sur un élément de chemin  $ds$ , diffère au même point, suivant les différentes directions que peut avoir  $ds$ . Pour tenir compte de cette circonstance, nous remplacerons de nouveau, dans l'équation précédente, tous les coefficients  $c$ ,  $c^2$ ,  $A$ ,  $A'$ ,  $B$  par des quantités qui dépendent de la direction. Or, nous avons vu plus haut que les quantités  $U$  et  $H$  qui déterminent les mouvements inégaux dans les différentes directions des molécules émises par une couche, ne varient que faiblement avec  $\mu$ , et peuvent se représenter par des séries qui procèdent suivant les puissances de  $\mu\epsilon$ . Nous pouvons conclure de là que les coefficients modifiés à cause de l'inégalité des mouvements pourront aussi se représenter par des séries analogues, de sorte que nous pourrons mettre au lieu de  $c$  :

$$c + c_1\mu\epsilon + c_2\mu^2\epsilon^2 + \text{etc.}$$

et de même des autres coefficients. Si nous substituons ces séries aux coefficients contenus dans les équations (17), et si nous ordonnons suivant les puissances de  $\mu\epsilon$ , nous obtiendrons de nouveau pour  $\bar{s}$  et  $\bar{s}^2$  des séries procédant suivant ces puissances et qui ne différeront des précédentes, que par les coefficients des termes supérieurs. Si nous désignons ces

coefficients par de nouvelles lettres, les expressions définitives que nous obtiendrons en tenant compte des deux circonstances, seront les suivantes :

$$(18) \quad \begin{cases} \bar{s} = \epsilon(c + C\mu\epsilon + C'\mu^2\epsilon^2 + \text{etc.}), \\ \bar{s}^2 = 2\epsilon^2(c^2 + D\mu\epsilon + \text{etc.}). \end{cases}$$

Il faut remarquer, du reste, que parmi les coefficients de ces séries, nous ne ferons usage, par la suite, que de  $c$ , et que les termes supérieurs, là où il s'en trouve, ne sont ajoutés que pour rendre les expressions plus complètes.

## § 11.

Nous avons maintenant à substituer les expressions  $\bar{s}$  et  $\bar{s}^2$  dans les équations (10) et (11) du paragraphe 8. Si l'on place en même temps  $U$  par la série donnée dans l'équation (I.) [§ 6], on obtiendra pour  $\bar{V}$ ,  $\bar{V}^2$ ,  $\bar{V}^3$ , etc., des séries qui procéderont suivant les puissances de  $\mu\epsilon$ , et que l'on pourra écrire sous la forme suivante, en introduisant quelques lettres nouvelles :

$$(III.) \quad \begin{cases} \bar{V} = u + q\mu\epsilon + r\mu^2\epsilon^2 + \text{etc.} \\ \bar{V}^2 = u^2 + 2uq\mu\epsilon + (2ur + q_1^2)\mu^2\epsilon^2 + \text{etc.} \\ \bar{V}^3 = u^3 + 3u^2q\mu\epsilon + 3(u^2r + uq_1^2)\mu^2\epsilon^2 + \text{etc.} \\ \text{etc.} \end{cases}$$

Les lettres  $q$ ,  $q_1$  et  $r$  représentent les expressions suivantes :

$$(19) \quad \begin{cases} q = p - c \frac{du}{dx} \\ q_1^2 = q^2 + c^2 \left(\frac{du}{dx}\right)^2 \\ r = \frac{1}{2} \frac{p^2}{u} - c \frac{dp}{dx} - C \frac{du}{dx} + c^2 \frac{d^2u}{dx^2}. \end{cases}$$

## § 12.

Après avoir déterminé de cette manière les vitesses des molécules qui se trouvent simultanément dans une certaine couche, il s'agit encore de rechercher comment les mouvements de ces molécules se partagent entre les différentes directions.

Si les mouvements avaient également lieu dans toutes les directions, nous trouverions, par les mêmes raisons qui ont été exposées au § 6, pour le cas d'une molécule émise par une couche, que le nombre des molécules dont les cosinus sont compris entre  $\mu$  et  $\mu + d\mu$ , serait exprimé par  $\frac{1}{2} d\mu$  en fraction du nombre total. Dans le cas actuel, où les mouvements n'ont pas également lieu dans toutes les directions, mais où cette égalité n'existe que pour celles qui font des angles égaux avec l'axe des  $x$ , nous représenterons le nombre des molécules dont les cosinus sont compris entre  $\mu$  et  $\mu + d\mu$ , par  $\frac{1}{2} J d\mu$  en fraction du nombre total,  $J$  désignant une fonction de  $\mu$ . Par des considérations analogues à celles des paragraphes précédents, il est aisé de se convaincre que cette fonction  $J$  doit pouvoir se représenter par une série qui procède suivant les puissances de  $\mu^2$ , et l'on pourra, par suite, l'écrire sous la forme suivante :

$$(IV.) \quad J = i(1 + q'\mu^2 + r'\mu^4 + \text{etc.}),$$

où  $i, q', r'$ , etc., sont des quantités indépendantes de  $\mu$ .

La quantité  $i$  peut se déterminer immédiatement. Si l'on intègre l'expression  $\frac{1}{2} J d\mu$ , depuis  $\mu = -1$ , jusqu'à  $\mu = +1$ , l'intégrale s'étendra à toutes les molécules existantes, et sa valeur doit, par suite, être égale à 1. En effectuant cette opération, après avoir remplacé  $J$  par la série précédente, on aura :

$$1 = i(1 + \frac{1}{3}r'e^2 + \text{etc.}),$$

et par suite

$$(20) \quad i = 1 - \frac{1}{3}r'e^2 + \text{etc.}$$

Nous ne déterminerons pas les autres quantités  $q', r'$ , etc., qui entrent dans la série (IV), parce que nous aurons bientôt l'occasion de les déterminer autant qu'il sera nécessaire.

#### IV. MODE DE MOUVEMENT DES MOLÉCULES QUI TRAVERSENT UN PLAN DONNÉ PENDANT L'UNITÉ DE TEMPS.

## § 13.

Considérons un plan quelconque perpendiculaire à l'axe des  $x$ , et les molécules qui le traversent. Choisissons, par exemple, le plan qui a pour abscisse  $x$ , et qui forme la première limite de la couche infiniment mince dont il a été question aux paragraphes 8 et suivants; nous pourrions déduire du mode de mouvement des molécules qui se trouvent simultanément dans la couche, des conclusions déterminées sur le mode de mouvement des molécules qui traversent ce plan pendant un certain temps.

Imaginons, dans ce plan, une étendue égale à l'unité de surface. Le volume de la portion de la couche d'épaisseur  $dx$ , correspondante à cette étendue superficielle, sera représenté par  $Ndx$ ; et nous désignerons par  $Ndx$  le nombre des molécules qui se trouvent simultanément dans cet espace,  $N$  étant un nombre très-grand qui dépend de la densité du gaz au lieu considéré. Ces  $Ndx$  molécules se meuvent dans toutes les directions possibles, et le nombre de celles dont les cosinus sont compris entre  $\mu$  et  $\mu + d\mu$ , sera, d'après le paragraphe précédent, la fraction  $\frac{1}{2} J d\mu$  de ce nombre total, et il sera, par suite, représenté par le produit :

$$\frac{1}{2} NJ dxd\mu.$$

Nous avons à déduire de ce nombre, qui est relatif aux molécules qui se trouvent simultanément dans la couche, le

nombre de celles qui la parcourent pendant l'unité de temps et qui traversent, par suite aussi, le plan considéré; pour cela, nous aurons à tenir compte du temps qu'emploie une molécule pour parcourir la couche de l'un à l'autre des plans qui la limitent. La longueur du chemin d'une molécule dont le cosinus est  $\mu$ , d'un de ces plans à l'autre, est, abstraction faite du signe, égale à  $\frac{dx}{\mu}$ ; et en représentant par  $V$  sa vitesse,

le temps nécessaire pour parcourir ce chemin sera égal à  $\frac{dx}{\mu V}$ . Admettons, provisoirement, que toutes les molécules dont le cosinus sont compris entre  $\mu$  et  $\mu + d\mu$  ont des vitesses égales, et mettent, par suite, le même temps à parcourir la couche; le nombre des molécules qui se trouvent simultanément dans la couche sera au nombre de celles qui la parcourent pendant l'unité de temps, comme la durée du parcours est à l'unité de temps, et, pour obtenir le dernier nombre, nous aurons donc à diviser le premier par cette durée.

Dans le cas qui nous occupe, nous aurons donc à diviser  $\frac{1}{2} NJ dx d\mu$  par  $\frac{dx}{\mu V}$ , et nous obtiendrons ainsi pour le nombre des molécules qui traversent, pendant l'unité de temps, l'unité de surface considérée, dans des directions dont les cosinus sont compris entre  $\mu$  et  $\mu + d\mu$ , l'expression :

$$\frac{1}{2} NJ V \mu d\mu.$$

Il faut remarquer, en outre, que la différence de signe qui provient dans cette expression de ce que le cosinus  $\mu$  peut être positif ou négatif, correspond à une différence essentielle dans la manière dont s'effectue le passage. Si  $\mu$  est positif, les molécules traversent le plan du côté négatif ou positif, et si  $\mu$  est négatif, elles le traversent en sens contraire <sup>1)</sup>.

1) [Pour indiquer d'une manière simple la signification de cette différence, on peut dire que cette expression représente le nombre des pas-

## § 14.

Avant de développer l'expression, trouvée plus haut, qui ne se rapporte qu'à une variation infiniment petite du cosinus  $\mu$ , et qui suppose des vitesses égales, nous déduirons encore deux autres expressions analogues.

Une molécule qui se meut avec la vitesse  $V$  aura, si  $m$  désigne sa masse, la quantité de mouvement  $mV$ ; la composante de celle-ci suivant l'axe des  $x$  sera  $mV\mu$ , et elle sera dirigée du côté des  $x$  positifs dans le cas où la valeur du produit est positive. C'est pourquoi nous nommerons simplement ce produit la *quantité de mouvement positif* de la molécule. D'après cela, la *quantité totale de mouvement positif* des  $\frac{1}{2} NJ V \mu d\mu$  molécules considérées, qui traversent le plan, sera représentée par

$$\frac{1}{2} m NJ V^2 \mu^2 d\mu. \quad 1)$$

En outre, une molécule de masse  $m$  et de vitesse  $V$  a une force vive  $\frac{1}{2} mV^2$ . Si la molécule possède, outre son mouvement de translation dont la vitesse est  $V$ , un mouvement de rotation ou un mouvement d'oscillation de ses parties constituantes, sa force vive totale sera supérieure à ce produit. Dans mon Mémoire « sur la nature du mouvement que nous nommons chaleur », j'ai parlé de ces mouvements qui peu-

sages positifs (c'est-à-dire des passages du côté négatif au positif), et qu'un passage négatif (c'est-à-dire du côté positif au négatif) doit être pris négativement. 1866.]

1) [Dans cette expression, la différence mentionnée plus haut disparaît, puisque cette expression reste positive même quand  $\mu$  devient négatif. Voici l'explication de ce fait : cette expression représente une quantité de mouvement positive qui traverse le plan dans le sens positif. Or, si  $\mu$  devient négatif, nous avons affaire à une quantité de mouvement négative qui traverse le plan dans le sens négatif, de sorte qu'à cause du double changement de signe, elle sera comptée absolument de même qu'une quantité de mouvement positive qui traverse le plan dans le sens positif. 1866.]

vent avoir lieu simultanément avec le mouvement de translation, et j'ai fait remarquer que pour une espèce déterminée de molécules, il doit exister, en moyenne, un rapport déterminé entre les divers mouvements simultanés, de sorte que la force vive du mouvement de translation forme une partie aliquote déterminée de la force vive totale. Nous représenterons donc par  $\frac{1}{2} kmV^2$  la valeur moyenne de la force vive totale d'une molécule,  $k$  étant un facteur qui a une valeur déterminée pour chaque espèce de gaz <sup>1)</sup>. On obtiendra ainsi pour la force vive des  $\frac{1}{2} NJV\mu d\mu$  molécules qui traversent le plan, l'expression :

$$\frac{1}{2} kmNJV^2\mu d\mu^2).$$

## § 15.

Afin de transformer les expressions des deux paragraphes précédents de telle sorte qu'elles restent valables pour le cas où les vitesses des molécules ne sont pas égales, nous n'aurons qu'à remplacer les valeurs  $V$ ,  $V^2$  et  $V^3$  par leurs valeurs moyennes  $\bar{V}$ ,  $\bar{V}^2$  et  $\bar{V}^3$ . En outre, pour étendre à toutes les molécules qui traversent le plan, les expressions qui ne se rapportent qu'à une variation infiniment petite du cosinus  $\mu$ , nous aurons à les intégrer depuis  $\mu = -1$  jusqu'à  $\mu = +1$ . Pour plus d'uniformité, nous multiplierons la première ex-

1) J'ai montré dans le Mémoire cité plus haut comment on peut calculer ce facteur à l'aide des deux chaleurs spécifiques. Pour les gaz simples qui n'affectent aucune irrégularité relativement à leur volume, et pour les gaz composés qui n'ont pas éprouvé de diminution de volume par la combinaison, ce facteur est approximativement égal à  $\frac{1}{0,6315}$  ou 1,584.

Pour les gaz qui éprouvent une diminution de volume par la combinaison, il est plus grand.

2) [Relativement au signe, cette expression se comporte de la même manière que celle qui représente le nombre des passages. 1866.]

pression par la masse  $m$  d'une molécule, de sorte qu'elle représentera la masse de celles-ci au lieu de représenter leur nombre. Appelons, pour abrégé,  $E$  la masse,  $F$  la quantité de mouvement positif, et  $G$  la force vive, qui traversent, pendant l'unité de temps, l'unité de surface du plan dans le sens positif; nous obtiendrons les équations suivantes :

$$(V.) \quad \left\{ \begin{array}{l} E = \frac{1}{2} mN \int_{-1}^{+1} J\bar{V}\mu d\mu \\ F = \frac{1}{2} mN \int_{-1}^{+1} J\bar{V}^2\mu^2 d\mu \\ G = \frac{1}{2} kmN \int_{-1}^{+1} J\bar{V}^3\mu d\mu \end{array} \right.$$

La dernière de ces trois quantités représente la *conductibilité* du gaz, et c'est elle, surtout, qu'il s'agit de déterminer par la suite. Nous devons, en même temps, considérer les deux autres, parce que, comme nous le verrons bientôt, elles servent à la détermination de la dernière.

Si l'on substitue, dans ces trois équations, à  $\bar{V}$ ,  $\bar{V}^2$ ,  $\bar{V}^3$  et  $J$  les séries données dans (III.) et (IV.), et si l'on effectue l'intégration, on obtiendra :

$$(VI.) \quad \left\{ \begin{array}{l} E = \frac{1}{2} mN (q + uq')\varepsilon + X_2\varepsilon^3 \\ F = \frac{1}{2} mNu^2 + X_1\varepsilon^2 \\ G = \frac{1}{2} kmNu^2 (3q + uq')\varepsilon + X_2\varepsilon^3 \end{array} \right.$$

Les termes  $X_2\varepsilon^3$ ,  $X_1\varepsilon^2$  et  $X_2\varepsilon^3$ , dans lesquels les facteurs  $X$ ,  $X_1$  et  $X_2$  sont des fonctions non déterminées de  $x$ , n'ont été ajoutés que pour indiquer de quel ordre sont les termes que l'on obtiendrait en développant le calcul. On voit que, dans les trois équations, le second terme est de deux ordres plus élevé que le premier; si donc nous nous contentons dans nos résultats d'une approximation telle que nous négligeons vis-

à-vis de l'unité des quantités de l'ordre de  $\varepsilon^2$ , ce que nous pouvons faire sans difficulté, puisque  $\varepsilon$  est une quantité très-petite, nous pourrions par la suite négliger les termes que nous avons ajoutés sans les déterminer.

Si l'on considère l'ordre du premier terme de ces expressions, il pourra sembler surprenant que la quantité F soit de l'ordre zéro par rapport à  $\varepsilon$ , tandis que E et G sont du premier ordre. Mais cela s'explique par cette raison que la quantité de mouvement se comporte, quant au signe, autrement que la masse et la force vive. En effet, la quantité de mouvement d'une molécule qui traverse le plan dans un sens négatif est négative en elle-même, et comme elle doit encore être prise en signe contraire, à cause de son passage dans un sens négatif, elle redevient positive; dans ce cas donc, les passages positifs et négatifs ne se retranchent pas comme dans les deux autres, mais, au contraire, ils s'ajoutent.

## § 16.

De ce que le gaz doit, par hypothèse, se trouver dans un état stationnaire, on peut immédiatement déduire les propositions suivantes, relativement aux quantités E, F et G.

1) *La masse de gaz qui traverse le plan doit être égale à zéro.* Car, comme toute la masse de gaz donnée est comprise entre deux parois fixes, si du gaz traversait un plan intermédiaire dans un certain sens, la densité devrait croître d'un côté du plan, et décroître de l'autre, ce qui serait contre l'hypothèse.

2) *La quantité de mouvement positif, qui traverse le plan considéré pendant l'unité de temps, doit être indépendante de la position de ce plan, et par conséquent de  $x$ .* Si l'on imagine, en effet, une couche limitée par deux plans parallèles, la quantité de mouvement qui pénètre dans cette couche, à travers l'un de ces plans, doit être égale à celle qui en sort à travers l'autre; sans quoi, la quantité de mouvement existante dans cette couche varierait, ce qui est incompatible avec la condition de l'état stationnaire.

3) *La force vive, qui traverse le plan pendant l'unité de temps, doit être indépendante de  $x$ , pour la même raison que celle qui a été donnée quant à la quantité de mouvement.*

Nous pouvons donc poser les trois équations de condition suivantes :

$$(21) \quad \begin{cases} E = 0 \\ F = \text{Const.} \\ G = \text{Const.} \end{cases}$$

Nous allons introduire, dans ces équations, les expressions trouvées pour E, F et G.

La première équation donne, en négligeant le terme  $X_2 \varepsilon^3$  :

$$q + uq' = 0,$$

ce qui détermine la relation qui existe entre les coefficients  $q$  et  $q'$  :

$$(22) \quad q' = -\frac{q}{u}.$$

L'équation (IV.) deviendra par là, si nous remplaçons en même temps  $i$  par sa valeur donnée dans (20) :

$$(VII.) \quad J = 1 - \frac{2}{u} \mu \varepsilon + r' (\mu^2 - \frac{1}{3}) \varepsilon^2 + \text{etc.}$$

La seconde des équations précédentes donne en y négligeant  $X_1 \varepsilon^2$  :

$$(23) \quad Nu^2 = \text{Const.}$$

N détermine la densité du gaz au lieu considéré, et  $u^2$  est proportionnel à la température absolue; il s'ensuit que le produit de la densité par la température absolue, ou, ce qui revient au même, que la pression doit être constante dans toute la masse gazeuse, résultat que l'on pourrait regarder d'avance comme évident.

Enfin la troisième des équations (VI.) donnera, en tenant compte de (22) et négligeant le terme  $X_2 \varepsilon^3$  :



$$(VIII.) \quad G = \frac{1}{3} kmNu^2qe.$$

Puisque  $Nu^2$  est constant par ce qui précède, et que  $k$ ,  $m$  et  $e$  sont des constantes, il s'ensuit que, pour que  $G$  soit constant, on doit avoir

$$(24) \quad q = \text{Const.}$$

Pour la détermination de la conductibilité, il ne nous restera plus, abstraction faite de la quantité  $e$  dont j'ai parlé dans le Mémoire précédent, qu'à déterminer l'unique constante  $q$ .

V. RELATION ENTRE LES MOLÉCULES QUI SE TROUVENT SIMULTANÉMENT DANS UNE COUCHE, ET CELLES QUI SONT ÉMISES PAR LA MÊME COUCHE.

§ 17.

Pour trouver combien de molécules sont émises par une couche, nous devons savoir quelle est la probabilité qu'une molécule qui traverse la couche choquera une autre molécule qui s'y trouve, puisque ce sont celles qui se sont choquées qui sortent de la couche avec une vitesse et une direction différentes de celles qu'elles avaient avant le choc, et que ce sont celles-là que nous nommons les molécules *émises par la couche*.

La probabilité qu'une molécule en rencontre une autre sur un chemin infiniment petit  $ds$  sera désignée, comme au § 9, par  $\alpha ds$ ; et il s'agira de déterminer la quantité  $\alpha$ .

Dans mon précédent Mémoire, j'ai déterminé la valeur  $\alpha$  pour le cas où une molécule se meut dans un espace qui en renferme un très-grand nombre d'autres en repos en des points déterminés, et j'ai trouvé<sup>1</sup> :

$$\alpha = \frac{\pi p^2}{\lambda^3},$$

1) [Voir p. 228.]

où  $p$  désigne le rayon de la sphère d'action d'une molécule dans le sens défini plus haut, et  $\lambda$  la distance qui existerait entre deux molécules voisines, si les molécules, au lieu d'être disposées irrégulièrement comme elles le sont en réalité, étaient disposées régulièrement en cubes (c'est-à-dire si l'on suppose tout l'espace partagé en petits cubes dont les centres des molécules occupent les sommets). Au lieu de la quantité  $\lambda$ , on peut introduire aussi le nombre  $N$  des molécules qui se trouvent dans l'unité de volume. Dans cette unité, il doit en effet se trouver autant de molécules qu'il y existe d'espaces cubiques de côté  $\lambda$ , et l'on a par suite  $N = \frac{1}{\lambda^3}$ , ce qui change l'équation précédente en :

$$(25) \quad \alpha = \pi p^2 N.$$

Il est facile de transformer cette expression de  $\alpha$ , de telle sorte qu'elle convienne encore au cas où les autres molécules ne sont pas en repos, mais se meuvent également d'une manière quelconque.

Si nous désignons par  $adt$  la probabilité que la molécule considérée en rencontre une autre pendant l'élément de temps  $dt$ , et par  $ds$ , le chemin parcouru pendant le temps  $dt$ , nous aurons :

$$(26) \quad adt = \alpha ds,$$

ou si nous remplaçons  $\frac{ds}{dt}$ , qui est la vitesse de la molécule, par  $v$  :

$$(27) \quad a = \alpha v.$$

Si nous substituons à  $\alpha$ , sa valeur tirée de (25), nous aurons :

$$(28) \quad a = \pi p^2 N v.$$

Supposons maintenant que les autres molécules, au lieu d'être au repos, se meuvent toutes dans une direction déterminée avec une vitesse commune, la probabilité que la mo-

lécule considérée en rencontre une autre pendant le temps  $dt$  sera évidemment représentée par la même formule que dans le cas précédent, pourvu que l'on remplace la vitesse réelle  $v$  de la molécule par sa vitesse relative par rapport aux autres. Soient  $V$  la vitesse commune des autres molécules,  $\varphi$  l'angle que leur direction fait avec celle de la molécule considérée, et  $R$  la vitesse relative, on aura :

$$(29) \quad R = \sqrt{V^2 + v^2 - 2Vv \cos \varphi},$$

et au moyen de cette valeur, nous pourrions poser :

$$(30) \quad a = \pi \varphi^2 N R.$$

Supposons enfin que les autres molécules se meuvent dans des directions différentes et avec des vitesses qui peuvent être inégales, les vitesses relatives de la molécule considérée par rapport aux autres seront différentes entre elles, et nous devrions employer dans l'équation leur valeur moyenne. En la représentant par  $\bar{R}$ <sup>1)</sup>, nous aurons donc :

$$(31) \quad a = \pi \varphi^2 N \bar{R},$$

et de là résulte pour  $\alpha$ , en vertu de (27), l'équation :

$$(32) \quad \alpha = \pi \varphi^2 N \frac{\bar{R}}{v}.$$

§ 18.

Il s'agit maintenant de déterminer, pour une molécule donnée qui se meut dans une couche infiniment mince, la vitesse moyenne relative qu'elle a par rapport à toutes les molécules qui se meuvent simultanément avec elle dans la couche.

1) On verra bientôt pourquoi nous avons employé dans ce cas deux traits au-dessus de la lettre  $R$ , tandis que dans les cas précédents nous n'en avons employé qu'un.

La vitesse relative  $R$  de la molécule donnée, par rapport à une autre dont la direction fait avec la sienne un angle  $\varphi$ , et qui a la vitesse  $V$ , est déterminée par l'équation (29). Or, si nous considérons toutes les molécules qui se meuvent dans la même direction, nous avons vu, au § 8, que leurs vitesses ne seront pas tout à fait égales; par suite, les vitesses relatives de la molécule donnée, par rapport aux autres, seront aussi un peu différentes, et c'est pourquoi nous introduirons d'abord, pour chaque direction donnée, une vitesse relative moyenne que nous désignerons par  $\bar{R}$ .

Afin de nous figurer d'une manière simple les différentes directions qui se présentent, décrivons, comme plus haut, une sphère de rayon  $r$ , du centre de laquelle partent des droites dirigées vers tous les points de la surface et qui représenteront toutes les directions. Si les molécules se mouvaient également dans toutes les directions, le nombre de celles dont les directions tombent en un élément  $d\omega$  de la surface de la sphère, seraient au nombre total des molécules, comme la surface de cet élément est à celle de la sphère; et il serait par suite représenté, en fraction du nombre total, par  $\frac{d\omega}{4\pi}$ . Dans le cas actuel, où toutes les molécules ne se meuvent pas également dans toutes les directions, cette expression doit être modifiée; et en employant la notation du § 12, le nombre des molécules, dont les directions tombent dans l'élément  $d\omega$ , sera représenté, en fraction du nombre total, par  $J \frac{d\omega}{4\pi}$ .

Or, si  $\bar{R}$  représente la vitesse relative moyenne de la molécule donnée par rapport à celles dont les directions tombent dans l'élément  $d\omega$ , et  $\bar{R}$  la vitesse relative moyenne de la molécule donnée par rapport à toutes les autres, celle-ci sera déterminée par l'équation suivante :

$$(33) \quad \bar{R} = \int \frac{d\omega}{4\pi} J \bar{R},$$

où l'intégrale doit s'étendre à toute la surface de la sphère. Nous allons développer cette intégrale.

§ 19.

D'après (29), on a :

$$R = \sqrt{V^2 + v^2 - 2Vv \cos \varphi};$$

nous écrivons cette équation sous la forme suivante :

$$(34) \quad R = \sqrt{2} \sqrt{Vv} \sqrt{1 - \cos \varphi + \frac{(V-v)^2}{2Vv}}.$$

La vitesse  $V$  d'une molécule quelconque qui se trouve dans la couche ne diffère, comme nous l'avons vu plus haut, de la vitesse  $u$  des molécules qui se meuvent perpendiculairement à l'axe des  $x$ , que d'une quantité de l'ordre  $\epsilon$ . Or, si nous admettons que la vitesse  $v$  de la molécule donnée ne diffère de la vitesse  $u$  que d'une quantité du même ordre, la différence  $V - v$  sera également de cet ordre, et, par suite, le terme  $\frac{(V-v)^2}{2Vv}$  qui se trouve sous le dernier radical sera de l'ordre  $\epsilon^2$ .

Par l'intégration, il ne résultera également de ce terme qu'une quantité du même ordre, et, par conséquent, si nous convenons de négliger dans l'expression cherchée de  $\bar{R}$  les termes d'un ordre supérieur au premier, nous pourrions négliger la quantité  $\frac{(V-v)^2}{2Vv}$ ; ce qui simplifie beaucoup le calcul.

L'équation précédente deviendra ainsi :

$$(35) \quad R = \sqrt{2} \sqrt{1 - \cos \varphi} \sqrt{Vv}.$$

Or, d'après l'équation (9) :

$$V = U - \frac{dU}{dx} \mu s + \text{etc.};$$

en substituant cette valeur dans l'équation précédente, et en

s'arrêtant dans le développement au terme du premier ordre en  $s$ , elle deviendra :

$$R = \sqrt{2} \sqrt{1 - \cos \varphi} \sqrt{Uv} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{U} \frac{dU}{dx} \mu s \right).$$

Enfin, si l'on remplace  $s$  par la valeur moyenne  $\bar{s}$ , on obtiendra, au lieu de  $R$ , valeur moyenne  $\bar{R}$  :

$$(36) \quad \bar{R} = \sqrt{2} \sqrt{1 - \cos \varphi} \sqrt{U\bar{v}} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{U} \frac{dU}{dx} \mu \bar{s} \right).$$

Substituons maintenant à  $U$  et  $\bar{s}$ , les expressions (I.) et (18) qui deviennent, si l'on néglige les termes d'ordres supérieurs :

$$\begin{aligned} U &= u + p\mu\epsilon \\ \bar{s} &= c\epsilon, \end{aligned}$$

et posons en même temps

$$(37) \quad v = u + \delta,$$

où  $\delta$  représente une quantité de l'ordre  $\epsilon$ . Nous aurons :

$$\bar{R} = \sqrt{2} \sqrt{1 - \cos \varphi} \left[ u + \frac{1}{2} \delta + \frac{1}{2} \left( p - c \frac{du}{dx} \right) \mu \epsilon \right];$$

ou bien, en remplaçant  $p - c \frac{du}{dx}$ , comme nous l'avons fait dans (19), par  $q$  :

$$(38) \quad \bar{R} = \sqrt{2} \sqrt{1 - \cos \varphi} \left( u + \frac{1}{2} \delta + \frac{1}{2} q \mu \epsilon \right).$$

Nous avons à multiplier cette expression par  $J$ , qui d'après (VII) est représenté par  $1 - \frac{q}{u} \mu \epsilon$ , en négligeant les termes d'ordres supérieurs; nous aurons donc :

$$(39) \quad J\bar{R} = \sqrt{2} \sqrt{1 - \cos \varphi} \left( u + \frac{1}{2} \delta - \frac{1}{2} q \mu \epsilon \right),$$

produit que nous aurons à substituer dans (33) pour effectuer ensuite l'intégration.

Pour cela, nous devons connaître la relation qui existe entre  $\cos \varphi$  et le cosinus désigné par  $\mu$ . Ce dernier est celui de l'angle que la direction d'une molécule quelconque fait avec l'axe des  $x$ , et  $\varphi$  est l'angle compris entre la direction de cette molécule et celle de la molécule donnée. En outre, soient  $\eta$  l'angle de la direction de la molécule donnée avec l'axe des  $x$ , et  $\psi$  l'angle compris entre les deux plans passant par la direction de la molécule donnée et renfermant les angles  $\varphi$  et  $\eta$ . Nous aurons alors :

$$(40) \quad \mu = \cos \eta \cos \varphi + \sin \eta \sin \varphi \cos \psi.$$

L'élément  $d\omega$  de la surface sphérique peut se représenter par  $\sin \varphi d\varphi d\psi$ . Par ces substitutions l'équation (33) deviendra :

$$(41) \quad \bar{R} = \frac{\sqrt{2}}{4\pi} \iint d\varphi d\psi \sin \varphi \sqrt{1 - \cos \varphi} \left[ u + \frac{1}{2} \delta - \frac{1}{2} q (\cos \eta \cos \varphi + \sin \eta \sin \varphi \cos \psi) \varepsilon \right],$$

où l'intégrale relative à  $\psi$  doit s'étendre depuis 0 jusqu'à  $2\pi$  et celle relative à  $\varphi$  depuis 0 jusqu'à  $\pi$ .

En effectuant les intégrations, on obtient :

$$(IX.) \quad \bar{R} = \frac{4}{3} \left( u + \frac{1}{2} \delta + \frac{1}{10} q \cos \eta \cdot \varepsilon \right)^2.$$

§ 20.

Nous avons à substituer cette expression de  $\bar{R}$  dans les

1) Pour plus de clarté, je n'ai écrit dans les expressions précédentes que les termes du premier ordre relativement à  $\varepsilon$ ; toutefois, j'indiquerai ici le résultat du calcul plus complet, dans lequel il est tenu compte des termes du second ordre :

$$\begin{aligned} \bar{R} = & \frac{4}{3} \left\{ u + \frac{1}{2} \delta + \frac{1}{10} q \cos \eta \cdot \varepsilon + \frac{1}{4} \frac{\delta^2}{u} - \frac{1}{3} q \cos \eta \frac{\delta \varepsilon}{u} \right. \\ & + \frac{1}{5.7} \left[ -6q^2 + 2q_1^2 + 6ru + \frac{4}{3} r'u^2 \right. \\ & \left. \left. + \left( \frac{1}{3} q^2 + \frac{4}{3} q_1^2 - \frac{1}{2} ru - r'u^2 \right) \cos^2 \eta \right] \frac{\varepsilon^2}{u} \right\}. \end{aligned}$$

équations (31) et (32) pour obtenir les expressions de  $\alpha$  et de  $\alpha$ . Nous aurons ainsi, en mettant de nouveau  $u + \delta$  au lieu de  $v$  :

$$(42) \quad \alpha = \frac{4}{3} \pi \rho^2 N \left( u + \frac{1}{2} \delta + \frac{1}{10} q \cos \eta \cdot \varepsilon \right)$$

$$(43) \quad \alpha = \frac{4}{3} \pi \rho^2 N \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{\delta}{u} + \frac{1}{10} q \cos \eta \frac{\varepsilon}{u} \right).$$

Nous pouvons encore éliminer la quantité inconnue  $\rho$  de ces expressions. Si l'on admet, en effet, comme cas particulier, que la molécule donnée est toutes les autres ont la vitesse  $u$ , on devra faire  $\delta = 0$  et  $q = 0$ , et l'on aura :

$$(44) \quad \alpha = \frac{4}{3} \pi \rho^2 N.$$

En outre, d'après le § 9, pour ce cas où toutes les molécules ont des vitesses égales, la fraction  $\frac{1}{\alpha}$  représente la longueur moyenne de chemin entre deux chocs consécutifs, et son expression sera par suite :

$$\frac{3}{4} \frac{1}{\pi \rho^2 N}.$$

Afin de spécialiser encore davantage cette expression, de telle sorte qu'elle représente la longueur moyenne normale, que nous avons désignée par  $\varepsilon$ , nous n'avons qu'à remplacer  $N$  qui est le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume, par la valeur particulière correspondante à l'état normal du gaz, et que nous nommerons  $N_0$ ; nous aurons donc :

$$(45) \quad \varepsilon = \frac{3}{4} \frac{1}{\pi \rho^2 N_0}.$$

En éliminant, au moyen de cette équation, la quantité  $\rho^2$  des expressions précédentes, on obtiendra :

1) J'ai déjà indiqué dans mon Mémoire précédent [p. 230], sans effectuer entièrement le calcul, cette valeur de la longueur moyenne de chemin pour le cas où toutes les vitesses sont égales. [J'ai complété le calcul dans une note, p. 222 et suiv. 1866.]

$$(X.) \quad a = \frac{N}{N_0 \varepsilon} \left( u + \frac{1}{2} \delta + \frac{1}{10} q \cos \eta \cdot \varepsilon \right),$$

$$(XI.) \quad \alpha = \frac{N}{N_0 \varepsilon} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{\delta}{u} + \frac{1}{10} q \cos \eta \frac{\varepsilon}{u} \right).$$

On voit, par ces expressions, que les quantités  $a$  et  $\alpha$  dépendent de la vitesse et de la direction de la molécule donnée, et, qu'en outre, puisque  $N$  et  $u$  sont fonctions de  $x$ , elles dépendent de la position de la couche, dans laquelle on considère le mouvement de cette molécule<sup>1)</sup>.

Au moyen de ces expressions, nous pouvons déterminer facilement les quantités nécessaires à notre but.

### § 21.

Cherchons à déterminer combien de molécules en choquent d'autres pendant l'unité de temps dans la couche infiniment mince, et quelle est la quantité totale de mouvement positif de ces molécules.

La probabilité qu'une molécule, qui se meut dans la couche, en choque une autre pendant l'élément de temps  $dt$ , est représentée par  $adt$ , pourvu que dans l'expression de  $a$  on mette pour  $\cos \eta$  et  $\delta$  les valeurs correspondantes à la direction et à la vitesse de la molécule considérée. Si donc on veut déterminer, dans un grand nombre donné de molécules, le nombre de celles qui en choquent d'autres pendant le temps  $dt$ , on n'aura qu'à multiplier le nombre total par  $adt$ , en ayant soin, si la valeur de  $a$  n'est pas la même pour toutes les molécules, d'en employer la valeur moyenne. Considé-

1) Maxwell n'a pas assez tenu compte dans ses calculs des différentes circonstances dont dépend la quantité  $\alpha$ , en ce qu'il traite les mouvements des molécules émises par une couche infiniment mince comme si la valeur de  $\alpha$  était égale et constante pour toutes ces molécules. Or, il se fait que la négligence qu'il commet ici produit un résultat contraire à celui de la négligence que nous avons mentionnée au § 5, de sorte qu'elles se compensent en partie, du moins dans le calcul de la conductibilité.

rons maintenant les molécules qui se trouvent simultanément dans une portion de la couche correspondante à l'unité de surface, et particulièrement celles dont les cosinus sont compris entre  $\mu$  et  $\mu + d\mu$ ; le nombre en sera  $\frac{1}{2} N d\mu dx$ ; si

nous multiplions cette expression par  $\bar{a} dt$ , où  $\bar{a}$  désigne la valeur moyenne de  $a$  pour ces molécules, le produit  $\frac{1}{2} N \bar{a} d\mu dx dt$

représentera, comme nous venons de le voir, le nombre des molécules qui, parmi celles-là, en choquent d'autres pendant le temps  $dt$ . Si l'on intègre cette expression par rapport à  $\mu$  depuis  $-1$ , jusqu'à  $+1$ , on obtiendra le nombre de toutes les molécules qui se choquent dans la couche pendant le temps  $dt$ . Il suffira, ensuite, de le diviser par  $dt$ , pour obtenir le nombre des molécules qui se choquent dans la couche pendant l'unité de temps. En nommant ce nombre  $M dx$ , on aura :

$$(46) \quad M = \frac{1}{2} N \int_{-1}^{+1} J \bar{a} d\mu.$$

La quantité  $J$  qui entre dans cette intégrale est, comme nous savons,  $1 - \frac{q}{u} \mu \varepsilon$ . Pour obtenir la quantité  $\bar{a}$ , nous n'avons qu'à remplacer dans l'équation (X.) qui donne  $a$ ,  $\cos \eta$  par  $\mu$  et  $\delta$  par  $V - u$ , puisque nous avons désigné par  $V$  la vitesse d'une molécule. Or, comme les molécules pour lesquelles le cosinus  $\mu$  a une valeur déterminée n'ont pas toutes la même vitesse, nous devons, pour obtenir la valeur moyenne  $\bar{a}$ , nous servir de la valeur moyenne  $\bar{V}$ . D'après l'équation (III.) celle-ci est égale à  $u + q\mu\varepsilon + \text{etc.}$ , et, par suite, la valeur moyenne de  $\delta$  sera égale à  $q\mu\varepsilon$  en négligeant les puissances supérieures de  $\varepsilon$ . Substituons ces expressions dans l'équation (X.), nous obtiendrons :

$$(47) \quad \bar{a} = \frac{N}{N_0 \varepsilon} \left( u + \frac{3}{5} q\mu\varepsilon \right).$$

D'après cela, l'équation (46) devient :

$$M = \frac{1}{2} \frac{N^2}{N_0^2} \int_{-1}^{+1} \left(u - \frac{2}{5} u^3\right) q(u) du,$$

et l'intégration effectuée donne

$$(48) \quad M = \frac{N^2 u}{N_0^2}.$$

On peut déterminer, de la même manière, la quantité totale de mouvement positif des molécules qui se choquent, dans la couche, pendant l'unité de temps. La quantité positive de mouvement d'une molécule de vitesse  $V$  et de cosinus  $\mu$  est  $m\mu V$ , et, par suite, au lieu de la quantité  $a$ , nous aurons à faire entrer le produit  $m\mu Va$ , dans lequel nous devons prendre la valeur moyenne de  $Va$  comme nous avons pris plus haut celle de  $a$ . L'expression de la quantité de mouvement cherchée est donc :

$$\frac{1}{2} dxmN \int_{-1}^{+1} J \bar{V} a \mu d\mu.$$

Si nous y substituons, comme plus haut, à  $J$  et à  $\bar{V}a$  leurs valeurs, elle devient :

$$\frac{1}{2} dxm \frac{N^2}{N_0^2} \int_{-1}^{+1} \left(u^2 + \frac{2}{5} u^4\right) \mu d\mu,$$

et en effectuant l'intégration, il en résulte :

$$\frac{1}{5} dxm \frac{N^2}{N_0^2} uq,$$

que nous pourrions écrire d'après l'équation (48), sous la forme suivante :

$$\frac{1}{5} dxmMq.$$

## § 22.

Cette dernière expression peut nous servir à déterminer la constante  $q$ .

Les mêmes molécules qui se choquent dans la couche, sont aussi celles qui sont émises par la couche après les chocs; et la quantité totale de mouvement positif qu'elles avaient auparavant doit encore subsister après sans altération. Or, il est facile d'exprimer, au moyen de la notation précédente, la quantité de mouvement positif des molécules émises par la couche. Nous avons vu, en effet, que les mouvements de ces molécules peuvent se décomposer en deux autres, dont le premier serait tel que toutes les molécules se mouvraient également dans toutes les directions, et dont le second consisterait en une faible vitesse composante, communiquée à toutes les molécules dans le sens positif de  $x$ , et que nous avons désignée par  $p$ . De là résulte que si  $Mdx$  représente le nombre des molécules émises pendant l'unité de temps, la quantité totale de mouvement positif de ces molécules sera

$$dxmMp.$$

Comparant cette expression à la précédente, nous trouverons

$$dxmMp = \frac{1}{5} dxmMq;$$

et par suite

$$(49) \quad p = \frac{1}{5} q.$$

Revenons maintenant à la première des équations (19) :

$$q = p - c \frac{du}{dx},$$

elle deviendra par la substitution de la valeur de  $p$  :

$$(50) \quad q = -\frac{4}{5} c \frac{du}{dx}.$$

On peut déduire, de la manière suivante, la quantité  $c$ , de ce qui précède. On a par l'équation (15) :

$$\frac{1}{\alpha_0} = c\epsilon,$$

où  $\alpha_0$  désigne la valeur particulière que prend  $\alpha$  pour les molécules qui se meuvent perpendiculairement à l'axe des  $x$ ; on obtient cette valeur en égalant  $\delta$  et  $\cos \pi$  à zéro dans l'équation (XI) :

$$\alpha_0 = \frac{N}{N_0\epsilon}.$$

Par la substitution de cette valeur, l'équation précédente donnera :

$$(51) \quad c = \frac{N_0}{N}.$$

Et, par suite, l'équation (50) deviendra

$$(XII.) \quad q = -\frac{5}{4} \frac{N_0}{N} \cdot \frac{du}{dx} \quad 1).$$

Le coefficient  $q$  étant connu, l'équation (22) donnera le coefficient  $q'$ ; et, par suite, dans les équations (III) et (IV) qui déterminent la nature du mouvement des molécules qui se trouvent simultanément dans une couche, nous connaissons les termes des séries dont nous avons besoin, c'est-à-dire dans chacune d'elles, outre le terme indépendant de  $\epsilon$ , le terme du premier ordre par rapport à cette quantité <sup>2)</sup>.

1) Si l'on effectue les calculs en conservant partout une puissance de  $\epsilon$  de plus que nous ne l'avons fait, on trouvera que les expressions données dans le texte pour le nombre et la quantité de mouvement des molécules qui se choquent dans une couche, et pour la quantité  $q$ , sont exactes à une quantité près qui est de deux ordres (par rapport à  $\epsilon$ ) plus élevée que l'expression donnée.

2) Dans les termes du second ordre entre les quantités  $q_1^2$ ,  $r$  et  $r'$  que l'on peut déterminer de la même manière que  $q$  en effectuant les calculs d'une manière plus complète. Je ne leur donnerai pas cette

## VI. RÉSULTATS DÉFINITIFS.

## § 23.

Après avoir déterminé, dans ce qui précède, les coefficients nécessaires, nous pourrons maintenant chercher à tirer, des équations trouvées, des conclusions sur l'état du gaz, et sur la conductibilité qui y a lieu.

Nous avons vu au § 16 que  $q$  doit être une constante et, par suite, en le remplaçant par sa valeur, nous pourrons écrire :

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{du}{dx} = \text{Const.}$$

En outre, nous savons par le même paragraphe que

$$Nu^2 = \text{Const.}$$

et en multipliant ces deux équations entre elles, nous obtiendrons

$$(52) \quad u^2 \frac{du}{dx} = \text{Const.}$$

Or, comme la quantité  $u^2$  est proportionnelle à la température absolue  $T$ , on peut écrire :

$$u = \text{Const.} \sqrt{T},$$

de sorte que l'équation précédente devient

extension qui ne présente absolument aucune difficulté, et je me contenterai d'écrire simplement les valeurs de ces quantités :

$$q_1^2 = \frac{41}{25} q^2$$

$$r = -\frac{31}{50} \frac{q^2}{u}$$

$$r' = \frac{266}{17.25} \frac{q^2}{u^2}$$

$$(53) \quad \sqrt{T} \frac{dT}{dx} = \text{Const.}$$

En intégrant cette équation, on en obtiendra une de la forme

$$(54) \quad T^{\frac{3}{2}} = Cx + C_1,$$

où  $C$  et  $C_1$  sont des constantes.

La masse gazeuse renfermée entre deux parois de températures données ne prend donc pas, comme on pourrait le croire au premier abord, un état tel que sa température soit une fonction linéaire de l'abscisse; mais la variation de température de l'une à l'autre paroi suit une loi un peu plus compliquée, puisque c'est sa puissance  $T^{\frac{3}{2}}$  qui est représentée par une fonction linéaire de l'abscisse.

Lorsque l'on aura déterminé dans l'équation (54) les constantes  $C$  et  $C_1$ , à l'aide des températures données des parois, on pourra déterminer la température du gaz en tout autre point. Comme de plus, le produit de la température et de la densité à l'intérieur du gaz doit être constant, on pourra, si la densité est donnée en un seul point, la déterminer en tous les autres au moyen de la température; et l'on connaîtra ainsi complètement l'état du gaz quant à sa température, sa densité et sa pression.

#### § 24.

Pour déterminer la conductibilité  $G$ , qui a lieu dans le gaz, nous obtiendrons, en substituant dans l'équation (VIII.) la valeur trouvée pour  $q$ , l'équation suivante :

$$(XIII.) \quad G = -\frac{5}{12} kmN_0 u^2 \frac{du}{dx} \varepsilon.$$

Nous pouvons donner à cette équation une forme plus com-

1) Maxwell donne pour la force vive qui, en vertu des mouvements moléculaires, traverse pendant l'unité de temps dans le sens positif,

mode. Soit désignée par  $u_0$  la vitesse des molécules et par  $T_0$  la température absolue pour l'état normal du gaz; on aura :

$$\frac{u^3}{u_0^3} = \frac{T}{T_0},$$

l'unité de surface d'un plan perpendiculaire à l'axe des  $x$ , l'expression suivante (*Phil. Mag.* Vol. XX, p. 32) :

$$(A) \quad G = -\frac{1}{3} \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{2} kmu^2 Nul \right),$$

où  $l$  représente la longueur moyenne de chemin des molécules pour la densité qu'a le gaz au lieu considéré. Si nous mettons pour  $l$  sa valeur

$$l = \frac{N_0}{N} \varepsilon,$$

il vient :

$$G = -\frac{1}{3} \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{2} kmN_0 u^3 \varepsilon \right) = -\frac{1}{3} kmN_0 u^3 \frac{du}{dx} \varepsilon.$$

Cette expression ne diffère de la précédente qu'en ce qu'elle renferme  $\frac{1}{2}$  au lieu de  $\frac{1}{3}$ . Mais si l'on prend garde à la manière dont Maxwell est arrivé à l'équation (A), on trouve que cette concordance approximative de son résultat avec le mien n'est qu'apparente.

En représentant par  $E$  la masse de gaz qui traverse pendant l'unité de temps cette unité de surface dans le sens positif, Maxwell a posé l'équation suivante (*Loc. cit.*, p. 23) :

$$(B) \quad E = -\frac{1}{3} \frac{d}{dx} (mNul).$$

Pour obtenir la force vive au lieu de la masse, il s'est contenté de remplacer dans cette équation la *masse*  $m$  d'une molécule par la *force vive*  $\frac{1}{2} kmu^2$  d'une molécule, et il est ainsi arrivé à l'équation A. Si nous considérons de plus près l'équation B, et si nous y substituons de même à  $l$  sa valeur  $\frac{N_0}{N} \varepsilon$ , nous aurons :

$$E = -\frac{1}{3} \frac{d}{dx} (mN_0 u \varepsilon) = -\frac{1}{3} mN_0 \frac{du}{dx} \varepsilon.$$

Cette équation exprime que, si la température du gaz varie dans la direction de l'axe des  $x$ , de telle sorte que  $\frac{du}{dx}$  a une valeur appréciable, il doit se produire un mouvement continu de la masse dans cette direction, puisqu'il y a plus de molécules qui traversent le plan dans un



et par suite,

$$(55) \quad u = \frac{u_0}{\sqrt{\frac{T}{T_0}}} \sqrt{\bar{T}}.$$

Par là, l'équation précédente devient :

$$(56) \quad G = -\frac{5}{24} \frac{kmN_0u_0^3\varepsilon}{T_0} \sqrt{\frac{T}{T_0}} \cdot \frac{dT}{dx}.$$

Si nous prenons pour température de l'état normal celle de la glace fondante, nous aurons approximativement  $T_0 = 273$ , et  $T = 273 + t$ ,  $t$  étant la température comptée à partir de celle de la glace fondante. En outre, désignons par  $\alpha$ , comme on le fait d'habitude, le coefficient de la dilatation des gaz permanents, c'est-à-dire  $\frac{1}{273}$ , nous pourrons écrire :

$$(XIV.) \quad G = -\frac{5}{24} \frac{kmN_0u_0^3\varepsilon}{273} \sqrt{1 + \alpha t} \frac{dt}{dx}.$$

Posons enfin

$$(XV.) \quad K = \frac{5}{24} \frac{kmN_0u_0^3\varepsilon}{273},$$

sens que dans le sens opposé. Cette équation est donc en contradiction avec l'hypothèse que nous devons faire quand nous parlons de conductibilité; car nous entendons par là un transport de chaleur *sans transport de masse*.

On doit donc, abstraction faite de la question de savoir si l'équation (B) peut être exacte, conclure nécessairement : ou bien que Maxwell en posant ces équations a eu en vue un tout autre état que celui que nous supposons dans la conductibilité, c'est-à-dire un état dans lequel la masse gazeuse se meut dans une direction déterminée; dans ce cas, son équation (A) ne représente plus ce que nous entendons par conductibilité, et ce qui est donné par l'équation (XIII), mais au contraire un mouvement de la chaleur lié à un mouvement de la masse et occasionné en partie par celui-ci; ou bien l'on devra conclure que Maxwell a réellement eu en vue cet état dans lequel il y a mouvement de la chaleur sans mouvement de la masse; alors l'équation (B) est fautive, et l'équation (A) qui s'en déduit n'est devenue approximativement exacte que par une compensation partielle des deux erreurs.

notre équation deviendra :

$$(XVI.) \quad G = -K \sqrt{1 + \alpha t} \frac{dt}{dx}.$$

§ 25.

§

Le facteur  $K$  ne renferme que des quantités qui se rapportent à l'état normal du gaz, et, par suite, c'est une constante dépendant de la nature du gaz considéré. Par suite, la forme de la dernière équation nous conduit immédiatement à deux conclusions générales.

1° Pour une valeur donnée de  $\frac{dt}{dx}$ , la conductibilité croît avec la température qu'a le gaz au lieu considéré; et elle croît avec elle dans le même rapport que la vitesse du son, c'est-à-dire proportionnellement à  $\sqrt{1 + \alpha t}$ .

2° La conductibilité est indépendante de la pression à laquelle est soumis le gaz. Cela s'explique par cette raison que, si le nombre des molécules qui peuvent transmettre la chaleur est plus considérable quand le gaz est plus comprimé, d'un autre côté, les chemins parcourus par les molécules sont plus petits.

Cette dernière proposition pourrait conduire à des absurdités, si l'on voulait admettre qu'elle est toujours valable, quelque grande ou quelque petite que devienne la densité du gaz. Mais on doit songer que son application est naturellement bornée à des états du gaz qui ne s'écartent pas trop de l'état moyen; car, d'un côté, le gaz ne doit pas être comprimé, à un point tel qu'il se présente de trop grands écarts quant aux lois des gaz parfaits, qui forment la base de toute notre analyse; d'un autre côté, il ne doit pas être dilaté au point que la longueur moyenne de chemin des molécules devienne trop grande pour qu'il soit permis de négliger ses puissances supérieures.

§ 26.

Pour le calcul numérique des formules développées plus

haut, il sera nécessaire de revenir encore une fois sur le sujet mentionné au § 7, c'est-à-dire sur les différences *accidentelles* qui surviennent entre les vitesses des molécules, même lorsque la température et la densité du gaz sont partout les mêmes.

D'après cela, on ne doit pas attribuer la même valeur pour toutes les molécules à la quantité  $u$  qui se présente dans les formules relatives aux mouvements des molécules, et qui désigne leur vitesse pour le cas où il n'y a pas de différences de température ou de densité ; mais on devra attribuer à  $u$  différentes valeurs qui varient irrégulièrement de molécule à molécule ; et il en est de même d'autres quantités dépendantes de la vitesse, comme, par exemple, de la longueur de chemin  $s$  qui se présente dans les §§ 8 et suivants, et qui doit être en moyenne un peu plus grande pour les molécules qui ont une plus grande vitesse que pour celles qui ont une vitesse plus petite. Il s'agit donc de déterminer, pour ces quantités, quand elles entrent dans les formules, des valeurs moyennes telles que les formules donnent les mêmes résultats que si l'on attribuait à chaque molécule sa vitesse réelle.

Pour pouvoir calculer d'une manière exacte ces valeurs moyennes, il faudrait connaître la loi que suivent les différentes vitesses qui se présentent. Comme je l'ai déjà dit, Maxwell a posé une loi à ce sujet, et l'on pourrait peut-être s'en servir pour le calcul des valeurs moyennes<sup>1)</sup>. Mais je ne m'arrêterai pas sur ce sujet, parce que j'aurais à faire sur la loi quelques observations qui me conduiraient trop loin ; je crois d'autant plus pouvoir m'en abstenir que la valeur numérique de  $\epsilon$  est encore trop peu connue pour qu'il soit pos-

1) Je dois faire remarquer que ce calcul ne serait pas aussi simple qu'on se l'imaginerait au premier abord. On doit observer en effet, comme nous l'avons déjà vu plus haut dans une circonstance analogue, que la moyenne [arithmétique] d'une puissance de  $u$  n'est pas identique avec la puissance correspondante de la moyenne [arithmétique] de  $u$  ; et il en est de même des puissances d'autres quantités dépendantes de  $u$  ou de leur produit. Si l'on considère par exemple la série

sible de calculer exactement les formules dans lesquelles elle entre. Dans le calcul de la conductibilité, je me contenterai donc de me servir de la formule précédente, dans laquelle il a été fait abstraction des différences accidentelles, et d'employer pour la vitesse une valeur moyenne facile à calculer, et qui, si elle n'est pas rigoureusement la véritable, peut du moins être considérée comme suffisamment exacte, vu l'incertitude qui règne encore sur la valeur de  $\epsilon$ .

## § 27.

La moyenne que nous emploierons pour  $u$  sera celle qui donnera la même force vive que les vitesses réelles ; on l'obtiendra en prenant la moyenne arithmétique des carrés des vitesses, et en en extrayant la racine carrée.

Dans ce cas, le produit  $\frac{1}{2} k N_0 m u_0^2$  a une signification simple. Il représente la force vive ou la quantité de chaleur contenue dans une unité de volume du gaz à l'état normal. Si l'on représente par  $\gamma$  la chaleur spécifique de l'unité de volume du gaz sous volume constant, cette quantité de chaleur sera  $\gamma T_0$ , ou bien approximativement  $\gamma \cdot 273$ , en prenant pour la température normale  $T_0$  celle de la glace fondante ; et l'équation (XV.) deviendra par là :

$$(57) \quad K = \frac{\epsilon}{\frac{1}{2}} \gamma u_0^2.$$

suivante d'expressions dans lesquelles, comme plus haut, un trait horizontal sert à désigner les moyennes [arithmétiques] :

$$\overline{u^2}; \quad (\overline{u})^2; \quad a \overline{u^2} + (1 - a) (\overline{u})^2; \quad \frac{u^2 + 2}{u^n} \text{ etc.,}$$

on voit aisément qu'elles prendraient toutes la forme commune  $u^2$ , si toutes les valeurs de  $u$  étaient égales entre elles, tandis qu'il n'en serait pas de même, si les valeurs de  $u$  étaient inégales. Si donc, dans une formule qui a été déduite dans l'hypothèse de valeurs égales de  $u$ , la quantité  $u^2$  se présente, on ne saura pas *a priori* laquelle des valeurs moyennes indiquées plus haut, on devra choisir, et pour le décider on devra reprendre tout le développement de la formule.

Dans l'application de cette formule, si  $\gamma$  est exprimé en calories, la conductibilité le sera également. La quantité  $u_0$  résulte de la formule posée plus haut pour la vitesse des molécules<sup>1)</sup>:

$$(58) \quad u_0 = \frac{485^m}{\sqrt{\sigma}}$$

où  $\sigma$  désigne le poids spécifique du gaz considéré par rapport à l'air atmosphérique. En substituant cette valeur dans l'équation précédente, elle devient :

$$(XVII.) \quad K = 202,1 \frac{\gamma}{\sqrt{\sigma}} \epsilon.$$

Pour les gaz permanents simples, ainsi que pour les gaz composés qui n'ont pas subi de diminution de volume dans la combinaison, la chaleur spécifique  $\gamma$  a la même valeur que pour l'air, c'est-à-dire en prenant pour unité de volume le mètre cube qui contient à l'état normal 1,2932 kil. d'air :

$$(59) \quad \gamma = 0,1686 \cdot 1,2932 = 0,21803.$$

Au moyen de cette valeur, on obtiendra pour les gaz précités :

$$(XVIII.) \quad K = \frac{44,06}{\sqrt{\sigma}} \epsilon.$$

De là résultent pour les trois gaz permanents simples et pour l'air qui, sous le rapport de la conductibilité, doit être traité comme un gaz simple, les valeurs suivantes de  $K$  :

pour l'air atmosphérique....	44,06 . $\epsilon$
» l'oxygène.....	41,90 . $\epsilon$
» l'azote.....	44,71 . $\epsilon$
» l'hydrogène.....	167,49 . $\epsilon$ .

Pour la détermination numérique complète de ces valeurs, il faudrait connaître encore le facteur  $\epsilon$ . Il ne serait pas pos-

1) [V. p. 213.]

sible de calculer numériquement cette quantité d'après les principes exposés précédemment, parce que l'on devrait connaître le rayon  $\rho$  de la sphère d'action; on doit donc partir d'autres données pour la détermination de  $\epsilon$ . Maxwell a calculé la longueur moyenne de chemin des molécules en se fondant sur des données relatives au frottement de masses d'air en mouvement et à la diffusion des gaz; et il a trouvé, dans les deux cas, des nombres qui ne diffèrent pas beaucoup de

$$\frac{1}{400000} \text{ pouce angl. ou } \frac{1}{16000000} \text{ mètre.}$$

Sans vouloir m'exprimer sur le degré de confiance qu'on peut avoir en ce nombre, je pense, toutefois, que nous pourrions nous en servir, pour nous faire une idée approchée de la nature des quantités dont il s'agit ici. Par la substitution de cette valeur, nous obtiendrons pour l'air :

$$(60) \quad K = \frac{44}{16000000} = \frac{11}{4000000}.$$

Cette quantité représente en calories la quantité de chaleur qui passerait par seconde à travers 1 mètre carré, si  $\frac{dt}{dx}$  était égal à  $-1$ , c'est-à-dire si la température, dans le voisinage du lieu considéré, décroissait dans le sens de l'axe des  $x$ , de telle sorte que, en admettant un décroissement uniforme sur une plus grande étendue, la température baisserait de 1° cent. sur une longueur de 1 mètre.

### § 28.

Pour comparer cette conductibilité à celle des métaux, nous nous servirons d'un résultat dû à Péclet. Ce physicien a déterminé, par l'expérience, la quantité de chaleur qui traverse une plaque de plomb, et il a trouvé que, si une grande masse de plomb était portée à un état tel que la température y décrût de 1° cent. sur une longueur de 1 mètre, il pas-

serait, pendant une heure, 14 calories, à travers une surface d'un mètre carré <sup>1)</sup>. Pour comparer ce nombre à celui que nous avons trouvé pour l'air, et qui a été rapporté à la seconde, comme unité de temps, nous devons multiplier ce dernier par 3600 (le nombre de secondes contenues dans une heure); il deviendra ainsi :

$$\frac{11 \cdot 3600}{4000000} = \frac{1}{100}.$$

Ce calcul conduit donc à une conductibilité 1400 fois plus faible que celle du plomb <sup>2)</sup>.

Quoique ce nombre ne présente qu'un degré d'exactitude assez faible, et qu'on ne puisse le regarder que comme une valeur approchée, il peut, du moins, servir à démontrer que la conductibilité, déduite théoriquement de l'hypothèse sur les mouvements moléculaires des gaz, qui sert de base à ce Mémoire, est beaucoup plus faible que celle des métaux, résultat qui est entièrement conforme à l'expérience. L'objection que cette hypothèse conduirait à une propagation tellement rapide de la chaleur, qu'elle rendrait impossibles des différences locales de température dans la masse gazeuse, est donc dénuée de tout fondement. Bien plus, on peut considérer ce même phénomène, que l'on faisait valoir avec une insistance particulière contre cette hypothèse, comme une nouvelle vérification de celle-ci.

1) *Traité de la chaleur*, t. I, p. 391.

2) Maxwell a trouvé un résultat tout différent; d'après lui, la conductibilité de l'air est dix millions de fois plus faible que celle du cuivre. Mais ce résultat repose sur deux erreurs qu'il a commises dans son calcul numérique. En premier lieu, au lieu de se servir des nombres donnés par Péclel, qui expriment la conductibilité des métaux en mesures françaises, il emploie ceux que Rankine en a déduits par la résistance à la conductibilité en mesures anglaises (*Manual of the Steam Engine*, p. 259.) Mais ces nombres doivent être multipliés par 0,4536, rapport de la livre anglaise au kilog., pour correspondre aux nombres donnés par Péclel. En second lieu Maxwell s'est servi des nombres rapportés à l'heure comme s'ils se rapportaient à la seconde.

## § 29.

Les expressions trouvées pour K permettent, en outre, d'établir une comparaison approchée de différents gaz entre eux, sous le rapport de leur conductibilité.

Dans l'expression (XVII), on connaît avec assez d'exactitude le poids spécifique  $\sigma$ , et l'on peut calculer approximativement la chaleur spécifique  $\gamma$  au moyen des expériences de Regnault. Si nous considérons en particulier les gaz simples, et les gaz composés qui n'ont pas subi de diminution de volume dans la combinaison, nous pourrons, comme nous l'avons déjà dit, regarder  $\gamma$  comme constant, et l'expression de K prend alors la forme (XVIII), qui ne contient, outre un facteur numérique,

que la fraction  $\frac{\epsilon}{\sqrt{\sigma}}$ .

La quantité  $\epsilon$ , qui est la longueur moyenne de chemin des molécules, n'est pas nécessairement la même pour différents gaz, et nous ignorons quel est, pour ceux-ci, le rapport de ces longueurs de chemin. Mais il n'y a pas de raison pour admettre que cette longueur serait plus petite pour des gaz d'un moindre poids spécifique que pour ceux d'un plus grand poids spécifique; car elle est inversement proportionnelle au rayon de la sphère d'action, et il est difficile d'attribuer de plus grandes sphères d'action à des molécules légères qu'à de plus lourdes. Si donc  $\epsilon$  n'est pas plus faible pour des gaz

moins denses, la fraction  $\frac{\epsilon}{\sqrt{\sigma}}$ , et, par suite, la conductibilité doit être plus grande pour ceux-ci que pour des gaz plus denses.

Ce résultat concorde parfaitement avec les résultats d'expériences connus jusqu'à présent, et particulièrement avec ceux des belles recherches de Magnus <sup>1)</sup>, dans lesquelles il a évité les courants de gaz qui étaient intervenus conjointement

1) [*Ann. de Pogg.*, t. CXII, p. 407.]

avec la conductibilité propre dans les expériences de Dulong et Petit. Il ressort surtout d'une manière remarquable de ces expériences que le gaz le plus léger, l'hydrogène, est beaucoup meilleur conducteur que les autres gaz.

## § 30.

Si nous récapitulons brièvement les résultats que nous avons obtenus, nous pourrions les exprimer comme suit :

1) Les gaz sont beaucoup plus mauvais conducteurs que les métaux. Un calcul numérique approché, dans lequel on s'est servi de la valeur approchée calculée par Maxwell pour la longueur moyenne de chemin des molécules, donne, pour l'air à la température de la glace fondante, un pouvoir conducteur 1400 fois plus faible que celui du plomb.

2) La conductibilité dépend de la température du gaz, et croît avec celle-ci dans le même rapport que la vitesse du son.

3) La conductibilité est, entre certaines limites, indépendante de la pression à laquelle le gaz est soumis.

4) Le pouvoir conducteur est plus considérable pour les gaz d'un moindre poids spécifique que pour ceux d'un plus grand poids spécifique, et doit, par suite, être surtout beaucoup plus grand pour l'hydrogène que pour tous les autres gaz.

## MÉMOIRE XVII.

## SUR LA NATURE DE L'OZONE.

Lu à la Société des sciences naturelles de Zurich le 8 mars 1858, publié dans les *Ann. de Pogg.*, livraison d'avril 1858, t. CIII, p. 644; *Phil. Mag.*, 4<sup>e</sup> série, vol. XVI, p. 45; *Archives des sciences phys. et nat.*, Bibl. univ. de Genève, 2<sup>e</sup> série, t. II, p. 150 1).

Dans la livraison de janvier du *Phil. Mag.* 2), p. 24, se trouve un travail de Schönbein, dans lequel l'inventeur de l'ozone signale une propriété nouvelle de cette remarquable modification de l'oxygène. Tandis que l'ozone exerce une forte action oxydante sur les substances oxydables, et même sur les métaux nobles, Schönbein a trouvé que des bandes de papier, qui sont colorées avec du peroxyde de plomb, se décolorent lorsqu'on les plonge humides dans de l'air fortement ozonisé, puisque le peroxyde de plomb est réduit; et il est à remarquer qu'en même temps, comme Schönbein l'a prouvé d'autre part, l'ozone est détruit, c'est-à-dire transformé en oxygène ordinaire.

Ce résultat m'a confirmé dans l'idée que je m'étais faite sur la nature de l'ozone, et m'a engagé à la publier maintenant sous forme d'hypothèse.

Dans mon Mémoire « sur la nature du mouvement que nous nommons chaleur 3) », j'ai cherché à expliquer les rapports qui existent entre les volumes des gaz simples et composés, par cette

1) [Dans l'ordre des dates, ce Mémoire aurait dû suivre le Mémoire XIV; je l'ai placé ici, pour ne pas séparer l'un de l'autre les Mémoires précédents, qui tiennent ensemble par leur contenu.]

2) [4<sup>e</sup> sér., vol. XV.]

3) [Mémoire XIV de cette collection.]

hypothèse que, même dans les gaz simples, une molécule est composée de plusieurs atomes; qu'une molécule d'oxygène, par exemple, se compose de deux atomes. Or je pense qu'il peut arriver, dans des circonstances particulières, que, parmi le grand nombre des molécules qui se trouvent dans une certaine quantité de gaz, une petite partie d'entre elles soient décomposées dans leurs deux atomes, qui se meuvent alors isolément parmi les autres molécules. *Ces atomes isolés d'oxygène, qui doivent naturellement se distinguer, dans leur action sur des corps étrangers, des atomes qui sont combinés deux à deux en molécules, constituent, d'après moi, l'ozone* <sup>1)</sup>.

Considérons tout d'abord les modes de formation les plus importants de l'ozone.

Lorsque de l'électricité se répand dans l'oxygène ou dans l'air atmosphérique, ou lorsque des étincelles électriques les traversent, il se forme de l'ozone; et la nature de l'électricité, qu'elle soit positive ou négative, ne provoque aucune différence. Cet effet peut fort bien être attribué simplement à la force répulsive de l'électricité, qui sépare l'un de l'autre les deux atomes d'une molécule, lorsqu'ils sont chargés de la même électricité, comme on l'observe sur des corps plus considérables.

Lorsque l'oxygène, dans des circonstances particulières, est séparé de ses combinaisons par électrolyse, on l'obtient ozonisé. Cela s'explique parce que, au moment de la séparation, les atomes d'oxygène sont isolés. La plupart d'entre eux se combinent aussitôt deux à deux à l'électrode, et peut-être l'électrode elle-même, si elle est de platine, par exemple, intervient-elle dans cette action. Mais un petit nombre des

1) [Je ferai remarquer immédiatement qu'en modifiant cette explication d'une manière tout-à-fait insignifiante, et qui ne touche pas à son essence, on pourra admettre que les atomes provenus de la décomposition des molécules ordinaires de l'oxygène ne restent pas tout à fait libres, mais qu'ils se lient faiblement à des molécules non décomposées de l'oxygène ordinaire environnant. De tels atomes, qui ne sont que faiblement liés à d'autres molécules, sont tout aussi propres à produire les effets dont il sera question plus bas que des atomes libres. 1866].

atomes restent isolés, et forment l'ozone mêlé à l'oxygène.

Il y a enfin un troisième mode de formation, lorsque l'oxygène est en contact avec du phosphore humide. On pourra peut-être se représenter ce phénomène de cette manière. Tandis que le phosphore se combine avec l'oxygène environnant, un certain nombre des molécules d'oxygène en contact avec lui doivent se décomposer en leurs deux atomes, et il peut se faire que le phosphore ne se combine pas avec tous deux, mais que l'un soit repoussé de sa sphère d'action par le mouvement calorifique, et reste alors isolé. Il est possible qu'il y ait encore ici une circonstance particulière qui agisse. On sait par l'électrolyse que, dans la combinaison d'atomes d'espèces différentes en une molécule, une partie de la molécule est électro-positive, et l'autre électro-négative. Cela a peut-être lieu aussi dans la combinaison de deux atomes de même espèce, comme, par exemple, de deux atomes d'oxygène, en ce que l'un d'entre eux devient électro-positif, et l'autre électro-négatif <sup>1)</sup>. Or, comme dans l'oxydation du phosphore, l'oxygène entre nécessairement comme partie constituante négative dans la combinaison, il peut se faire que, des deux atomes d'oxygène qui proviennent d'une même molécule, l'atome négatif soit surtout retenu par le phosphore, et que l'atome positif puisse se mouvoir sans obstacle, ou du moins plus librement. Si celui-ci, dans le cours de ses mouvements et de ses rencontres avec d'autres molécules gazeuses ou avec des parois fixes, perd plus tard son état électro-positif, et devient ainsi plus propre à se combiner avec le phosphore, il ne pourra toutefois pas le faire avant que son mouvement l'ait ramené dans la sphère d'action du phosphore.

1) [Je crois pouvoir rappeler ici que, lorsque j'ai écrit et publié ce Mémoire, il n'était pas encore question, dans les travaux de Schönbein, de deux espèces différentes d'oxygène actif, mais seulement de l'ozone. Ce n'est que dans des travaux qui ont paru plus tard que Schönbein a aussi exprimé l'idée que l'oxygène ordinaire se compose de deux parties constituantes qui se trouvent dans des états différents, et qu'il a appelées ozone et antozone, et désignées par  $\ominus$  et  $\oplus$ . 1866.]

On sait que, dans l'ozonisation par le phosphore, il se présente quelques phénomènes remarquables; ainsi, de l'oxygène raréfié s'ozonise plus facilement que de l'oxygène plus dense; celui qui est mêlé à de l'hydrogène ou à de l'azote, plus facilement que celui qui est pur. Je crois qu'on peut donner des explications probables, ou du moins plausibles, de plusieurs de ces phénomènes accessoires; mais je ne m'y arrêterai pas ici.

La circonstance mentionnée plus haut comme probable, que, dans la combinaison de deux atomes d'oxygène en une molécule, les deux atomes ont des états électriques opposés, peut aussi servir à expliquer quelques autres phénomènes. Ainsi, le fait que l'ozone formé dans une masse d'oxygène ne disparaît pas de lui-même après un court intervalle de temps par la recombinaison des atomes séparés en molécules, ce fait, disons-nous, s'explique peut-être par cette raison que, après que les atomes libres ont perdu leur état électrique, leur tendance à se réunir est par là même devenue moindre; comme aussi l'oxygène, même quand il est ozonisé, peut être mêlé à l'hydrogène, sans se combiner avec lui <sup>1)</sup>.

Lorsqu'on chauffe de l'oxygène ozonisé, l'ozone est détruit. Ceci s'explique peut-être, parce qu'une température élevée, de même qu'elle peut occasionner la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène et d'autres substances oxydables, occasionne aussi la réunion des atomes d'oxygène séparés.

Les expériences de Becquerel et Frémy ont démontré qu'une masse donnée d'oxygène ne peut s'ozoniser qu'à un certain degré, au moyen d'étincelles électriques, lorsque l'ozone reste

mêlé à l'oxygène; tandis que, quand l'ozone formé est immédiatement séparé, par exemple, par l'oxydation de l'argent, toute la masse d'oxygène peut être transformée peu à peu en ozone. Ceci témoigne que, quand le gaz renferme déjà un trop grand nombre d'atomes séparés, ceux-ci se combinent de nouveau entre eux; et il peut se faire que les étincelles électriques aient la propriété d'exercer l'effet inverse dans des circonstances différentes, c'est-à-dire de faciliter la réunion des atomes séparés, de même qu'elles peuvent occasionner la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène.

Occupons-nous maintenant de quelques effets de l'ozone.

L'effet essentiel, c'est-à-dire la forte oxydation, peut être regardé comme résultant immédiatement de l'explication donnée de l'ozone; car il est clair que des atomes d'oxygène séparés <sup>1)</sup> peuvent plus aisément entrer dans des combinaisons avec des corps étrangers, que des atomes qui sont déjà combinés entre eux, deux à deux, et qui doivent d'abord être séparés de cette combinaison, avant de pouvoir être propres à se combiner avec d'autres substances.

Sous ce rapport, l'ozone est comparable à l'oxygène à l'état naissant, à cela près que, dans le dernier, l'état électrique entre encore en considération. En effet, si l'oxygène est séparé d'une combinaison dans laquelle il était électro-négatif, il entrera aisément, pour un double motif, dans une autre combinaison où il doit aussi être électro-négatif, d'abord parce que les atomes sont encore séparés, et, en second lieu, parce qu'ils ont déjà l'état électrique convenable. Il en résulte que l'oxygène, à l'état naissant, peut, dans certains cas, surpasser même l'ozone en activité.

Un autre effet, voisin du précédent, consiste en ce qu'une lame de platine acquiert une polarisation galvanique lorsqu'on la plonge dans de l'oxygène ozonisé. On sait que les deux électrodes, qui servent à la décomposition galvanique de l'eau, se polarisent par là, de telle sorte qu'elles peuvent

1) [Si l'on suppose que les atomes d'oxygène qui constituent l'ozone se sont faiblement liés à des molécules ordinaires d'oxygène, et si l'on admet en même temps que les molécules plus complexes ainsi formées contiennent ces atomes comme parties électro-négatives, et que, par là, ces atomes se trouvent tous dans un même état électrique, on expliquera d'autant plus facilement la faible tendance qu'ont ces atomes à se réunir mutuellement pour former des molécules biatomiques. 1866.]

1) [Ou liés seulement faiblement à d'autres molécules. 1866.]

produire par elles-mêmes un courant contraire. On explique ce fait, parce que l'une des électrodes est chargée d'une couche d'hydrogène, et l'autre d'une couche d'oxygène. Avec ce fait concorde également celui-ci, qu'une lame de platine, plongée dans de l'hydrogène, acquiert par là une polarisation positive. Si l'on plonge, au contraire, une lame de platine dans de l'oxygène ordinaire, elle ne se polarise pas négativement, comme on s'y serait peut-être attendu; et il semble ici y avoir une contradiction avec l'explication mentionnée. Je pense toutefois, que l'on peut se rendre raison de cette différence de la manière suivante. Comme une molécule d'eau se compose de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène, les atomes d'hydrogène, qui forment deux à deux des molécules, de même que ceux de l'oxygène, peuvent entrer en combinaison avec ce dernier, sans abandonner leur réunion mutuelle. Les atomes d'oxygène, au contraire, aussi longtemps qu'ils sont réunis en molécules, ne sont pas propres à se combiner avec l'hydrogène. Par suite, l'oxygène, dans son état ordinaire, ne peut pas produire de polarisation galvanique, mais il acquiert cette propriété par l'ozonisation.

Outre l'action oxydante, l'ozone peut encore, comme Schönbein l'a démontré sur le peroxyde de plomb, exercer l'action opposée de la désoxydation; et l'ozone lui-même est alors transformé en oxygène ordinaire. Comme ce dernier phénomène se passe aussi au contact de l'ozone avec d'autres peroxydes, il paraît naturel de supposer que la désoxydation ne se borne pas au peroxyde de plomb seul. Cet effet peut s'expliquer sans difficulté. Si l'on imagine qu'un oxyde, qui cède facilement son oxygène ou une partie de celui-ci, soit en contact avec un gaz dans lequel se meuvent des atomes séparés d'oxygène<sup>1)</sup>, qui cherchent à se combiner avec de seconds atomes, ils pourront, lorsqu'ils seront en contact avec l'oxyde, lui enlever les atomes qu'il ne retient que faiblement; cela

1) [Ou des atomes faiblement liés, 1868.]

explique le double effet précédent : la réduction de l'oxyde, et la disparition de l'ozone.

La manière d'être de l'ozone est, sous certains rapports, analogue à celle des peroxydes. Le peroxyde hydrique, par exemple, exerce, comme on sait, une forte action oxydante, en ce qu'il cède facilement son second atome d'oxygène. Mais si l'on met le peroxyde hydrique en contact avec des oxydes de métaux nobles, ou avec certains peroxydes métalliques, il se présente une réduction mutuelle. On peut admettre ici que les atomes d'oxygène, qui se séparent du peroxyde hydrique, se combinent en molécules avec ceux qui se séparent des oxydes ou des peroxydes métalliques.

Ce phénomène fait naître la question de savoir pourquoi les atomes eux-mêmes de l'ozone, ou les atomes facilement séparables d'oxygène qui se trouvent dans un oxyde ou un peroxyde, ne peuvent pas s'unir entre eux aussi facilement que le font les atomes de deux substances différentes. Mais plusieurs circonstances accessoires peuvent ici exercer de l'influence. D'abord, on doit tenir compte de l'état d'agrégation. Dans un oxyde ou peroxyde métallique solide, les différentes parties sont dans une position invariable, l'une par rapport à l'autre, et l'on peut admettre, par suite, que les atomes d'oxygène ne se mettent pas en contact l'un avec l'autre de la manière nécessaire pour que la combinaison ait lieu. Un corps liquide, au contraire, se rapproche plus intimement d'un corps solide, et ses particules possèdent en même temps la mobilité nécessaire; il en est de même d'un corps gazeux, qui subit en outre une condensation au contact d'un corps solide. En outre, il se peut que l'état électrique égal, dans lequel se trouvent les atomes d'oxygène d'une combinaison déterminée, les rende moins propres à se combiner entre eux qu'avec l'ozone non électrisé, ou avec les atomes d'oxygène d'une autre combinaison dont l'état électrique peut être différent. La conductibilité électrique des substances peut aussi exercer de l'influence, en ce que les modifications de l'état électrique, qui sont nécessaires pour la combinaison, peuvent avoir lieu plus aisément au contact avec des



corps métalliques qu'à l'intérieur de mauvais conducteurs. Peut-être trouverait-on encore d'autres raisons en réponse à la question posée plus haut ; mais celles qui précèdent suffiront à montrer combien d'influences peuvent agir ici simultanément, et combien, par suite, on doit peu s'attendre à trouver une loi simple, qui soit valable dans tous les cas.

[La première publication de ce petit Mémoire se terminait par une remarque sur des recherches faites par Andrews et Tait sur la densité de l'ozone. Je croyais alors qu'il y avait une contradiction entre le résultat de ces recherches et mon explication de l'ozone ; mais j'ai reconnu plus tard que cette contradiction n'existe qu'en apparence, parce qu'elle ne se rapporte pas à l'essence de mon explication, mais seulement à un point accessoire peu important. Mon explication dit que, dans l'oxygène ordinaire, chaque molécule est composée de deux atomes, mais que l'ozone consiste en atomes qui se sont séparés de cette combinaison binaire, et qui, par cette raison, sont plus propres à entrer dans d'autres combinaisons que les atomes de l'oxygène ordinaire. Mais l'essence de cette explication n'exige pas que les atomes, qui se sont séparés de leur combinaison binaire, restent parfaitement libres. Il est bien possible, comme je l'ai déjà dit en note (page 292), que ces atomes se lient aux molécules de l'oxygène ordinaire environnant, et qu'ils forment avec ceux-ci des molécules d'une composition plus compliquée. Il est seulement nécessaire, dans ce cas, de supposer que ces atomes, qui se sont combinés avec les molécules de l'oxygène ordinaire, y sont liés avec une force moindre que celle avec laquelle les deux atomes qui forment une molécule de l'oxygène ordinaire sont liés l'un à l'autre. Il est clair que des atomes faiblement liés sont plus propres à entrer dans d'autres combinaisons que des atomes fortement liés, et que, par conséquent, l'oxygène qui contient un certain nombre d'atomes faiblement liés doit être plus oxydant que l'oxygène ordinaire. Les propriétés désoxydantes de l'ozone s'expliquent de même tout aussi facilement par la supposition d'atomes faiblement liés que par la supposition d'atomes libres.]

Les recherches déjà citées de MM. Andrews et Tait sur la densité de l'ozone (auxquelles ces physiiciens habiles ont ajouté encore d'autres expériences plus nouvelles), et les recherches exécutées avec beaucoup de soin par Von Babo et par Soret, ont montré que l'oxygène chargé d'ozone est plus dense que l'oxygène ordinaire ; d'où il suit que l'oxygène chargé d'ozone contient des molécules plus compliquées que les molécules de l'oxygène ordinaire. Les recherches de Soret me semblent être les plus complètes sur ce sujet, et ce physiicien exercé et zélé, auquel on est redevable de tant d'éclaircissements sur la manière dont se comporte l'ozone, a trouvé une densité qui est  $\frac{3}{2}$  fois plus grande que celle de l'oxygène ordinaire. On peut en conclure que les atomes qui forment l'ozone ne restent pas parfaitement libres, mais que chacun de ces atomes se lie à l'une des molécules de l'oxygène ordinaire environnant et en fait une molécule triatomique.

M. Soret lui-même a constaté que le résultat de ses recherches concorde avec la partie essentielle de mon explication de l'ozone ; car il dit à la fin de son premier Mémoire sur ce sujet (*Archives des sciences physiques et naturelles*, t. XVIII) : « Pour terminer, je dirai quelques mots de la théorie de M. Clausius. Partant de l'idée que la molécule d'oxygène ordinaire est composée de deux atomes, il explique la formation de l'ozone par la dissociation de ces atomes ; l'ozone serait donc formé d'atomes libres et isolés. Nous avons vu dit M. Clausius l'avait lui-même reconnu, que ce dernier point n'est pas compatible avec les phénomènes découverts par MM. Andrews et Tait. Mais, pour mettre l'hypothèse de M. Clausius en accord avec les faits, il suffit d'ajouter que ces atomes, au moment où ils sont mis en liberté, se combinent immédiatement avec les molécules d'oxygène qui ne sont pas dissociées. Les raisonnements de M. Clausius ne paraissent pas ébranlés par cette addition, et sa théorie coïncide alors avec celle que nous avons développée. » 1868.]

## TABLE DES MATIÈRES

### Mémoires sur l'application de la théorie mécanique de la chaleur aux phénomènes électriques

INTRODUCTION A LA THÉORIE MATHÉMATIQUE DE L'ÉLECTRICITÉ....	3-44
La fonction potentielle.....	3
Détermination des forces au moyen de la fonction potentielle...	7
Équation différentielle du deuxième ordre qui détermine la répartition de l'agent actif dans l'espace.....	9
Application des équations précédentes à l'électricité.....	10
Équation différentielle qui détermine la répartition de l'agent actif sur une surface.....	12
Disposition de l'électricité sur une sphère, sur un ellipsoïde et sur un plateau elliptique très-mince.....	14
Analyse de la bouteille de Leyde, du carreau de Franklin et du condensateur d'après Green.....	19
Insuffisance de cette analyse, et introduction d'un théorème destiné à la compléter.....	25
Relation entre les niveaux potentiels et les quantités d'électricité de deux corps conducteurs quelconques soumis à leur influence mutuelle.....	29
Relation entre les niveaux potentiels et les quantités d'électricité des deux armatures d'une bouteille de Leyde.....	31
Démonstration du théorème général dont on a fait usage.....	33

### MÉMOIRE X.

SUR L'ÉQUIVALENT MÉCANIQUE D'UNE DÉCHARGE ÉLECTRIQUE, ET L'ÉCHAUFFEMENT QU'ELLE PRODUIT DANS LE FIL CONDUCTEUR..	45-85
Objet du Mémoire.....	45
Équation qui exprime le principe de l'équivalence de la force vive et du travail.....	46

Expression du travail mécanique dans des circonstances particulières.....	48
Application aux forces électriques.....	50
Théorème fondamental sur les effets d'une décharge électrique.....	53
Détermination de la fonction potentielle et du potentiel pour une bouteille de Leyde ou une batterie chargée.....	54
Travail effectué par les forces électriques pendant la décharge.....	60
Production de chaleur dans certaines parties du circuit, et sa dépendance vis-à-vis des autres parties de ce circuit.....	61
Travail consommé par l'étincelle.....	64
Dépendance de la production de chaleur vis-à-vis de la quantité d'électricité et de la grandeur de la batterie.....	69
Décharge incomplète d'une batterie.....	71
Équations pour le cas d'une batterie en cascade.....	74
Batterie en cascade formée de deux batteries de différentes grandeurs.....	77
Batterie en cascade formée de plusieurs batteries de même grandeur.....	81
Remarque finale.....	85

ADDITION AU MÉMOIRE X.

<i>Sur le changement d'état intérieur qui a lieu pendant la charge dans la couche isolante d'un carreau de Franklin ou d'une bouteille de Leyde, et sur l'influence de ce changement sur les phénomènes de la décharge.....</i>	86-113
Changements d'état qui peuvent avoir lieu dans le verre.....	86
Polarité des particules isolées du verre.....	88
Pénétration de l'électricité dans le verre.....	90
Choix d'une hypothèse pour l'analyse mathématique.....	92
Équation générale d'après Poisson et Green, et transformation de celle-ci.....	93
Application de l'équation à un carreau de Franklin à armatures circulaires.....	97
Équations simplifiées qui conviennent à un carreau de Franklin ou à une bouteille de Leyde quelconque.....	103
Modifications qui ont lieu dans l'état de la bouteille pendant les décharges successives et après celles-ci.....	104
Potentiel de la quantité totale d'électricité sur elle-même pendant les différents états successifs.....	106
Décomposition du potentiel total en différentes parties.....	107
Changements du potentiel pendant les décharges et après celles-	

ci, et travail qui en résulte à l'extérieur et à l'intérieur du verre.....	109
Remarque finale.....	113

MÉMOIRE XI.

SUR LE TRAVAIL PRODUIT ET LA CHALEUR ENGENDRÉE DANS LE CONDUCTEUR PAR UN COURANT ÉLECTRIQUE STATIONNAIRE.....	114-125
Détermination du cas à considérer.....	114
Expression de la loi d'Ohm suivant la manière de voir de Kirchhoff.....	115
Preuve que l'électricité séparée ne se trouve qu'à la surface du conducteur.....	117
Théorème sur le travail effectué par la force électrique pendant un courant stationnaire.....	121
Équation pour la détermination du travail effectué dans un espace donné.....	122
Équation pour la détermination de la chaleur produite dans un espace donné.....	123
Application des équations précédentes à la forme la plus ordinaire du conducteur.....	124

MÉMOIRE XII.

SUR L'APPLICATION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR AUX PHÉNOMÈNES THERMO-ÉLECTRIQUES.....	126-155
Manière d'être de l'électricité à la surface de contact de deux métaux, différence de niveau potentiel.....	126
Manière de voir de Helmholtz sur la cause de cette différence de niveau potentiel.....	128
La différence de niveau potentiel est un effet de la chaleur....	129
Explication du phénomène observé par Peltier.....	131
Différence de tension électrique observée entre les métaux.....	134
Équations pour la détermination du travail effectué et de la chaleur produite.....	136
Étude de la chaîne thermo-électrique en général, détermination de l'intensité du courant ainsi que du travail effectué et de la chaleur produite dans les différentes parties.....	138
Comparaison de la chaîne thermo-électrique avec une machine thermo-dynamique.....	141
Application du second principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur à la chaîne thermo-électrique.....	142

Équation qui exprime la dépendance entre la différence de niveau potentiel et la température.....	147
Comparaison de ce résultat avec l'expérience.....	148
Écarts qui se manifestent dans certains cas.....	150
Explication de ces écarts par des modifications de l'état moléculaire.....	151
Remarque finale.....	154

## MÉMOIRE XIII.

SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DANS LES ÉLECTROLYTES..	156-177
Le travail effectué par la force électrique et la production de chaleur qui en résulte peuvent se déterminer dans un électrolyte de la même manière que dans un conducteur de première classe.....	156
Considération plus particulière de la conductibilité à l'intérieur d'un électrolyte.....	159
Conditions qui doivent être regardées comme remplies dans ce cas.....	160
Difficulté qui surgit dans cette étude.....	163
Nouvelle hypothèse sur la manière d'être des fluides composés..	165
Explication de la conductibilité électrique par cette manière d'être.....	167
Idées exprimées par Williamson.....	170
Production simultanée de l'autre espèce de conductibilité électrique.....	171
Transport du liquide dans la direction du courant positif.....	172
Production de travail et de chaleur par ce transport.....	174
Notice sur la relation qui existe entre l'action chimique qui a lieu dans une pile voltaïque et les effets produits par le courant..	178
Notice sur l'accroissement de la résistance à la conductibilité électrique des métaux simples avec la température.....	181

**Mémoires sur les mouvements moléculaires admis pour l'explication de la chaleur.**

## MÉMOIRE XIV.

SUR LA NATURE DU MOUVEMENT AUQUEL NOUS DONNONS LE NOM DE CHALEUR.....	185-216
Idées exprimées par différents auteurs sur l'état gazeux.....	185
Complément aux idées exprimées sur ces mouvements.....	187
Il existe un rapport déterminé entre les différents mouvements.....	188
Explication de la force expansive des gaz, et conclusions qui en découlent.....	189
Raisons pour lesquelles les gaz n'obéissent pas exactement aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac.....	191
Manière d'être des molécules dans les trois états d'agrégation..	192
Vaporisation.....	194
Production et consommation de chaleur dans les changements de l'état d'agrégation.....	197
Rapports de volume des gaz simples et des gaz composés.....	199
Recherches mathématiques pour déduire du mouvement moléculaire l'expression qui représente la force expansive du gaz..	204
Vitesse des molécules.....	212
Rapport entre la force vive du mouvement de translation et la force vive totale existante dans le gaz.....	213

## MÉMOIRE XV.

SUR LES LONGUEURS MOYENNES DES CHEMINS QUI SONT PARCOURUS PAR LES MOLÉCULES DANS LE MOUVEMENT MOLÉCULAIRE DES CORPS GAZEUX.....	217-234
Objections de Buys-Ballot contre l'idée développée dans le Mémoire précédent sur l'état gazeux.....	217
Remarques sur les forces moléculaires, et notion de la sphère d'action.....	219
Relation entre le cas où une seule molécule se meut, tandis que les autres sont en repos, et le cas où elles se meuvent toutes.	221
Probabilité qu'une molécule en rencontre une autre sur un certain parcours.....	224
Expression des longueurs moyennes de chemin, et relation entre celles-ci et le rayon des sphères d'action.....	223
Exemple numérique.....	231

Rapport entre les différents chemins réellement parcourus et les longueurs moyennes de chemin.....	232
Manière d'être extérieurement perceptible des gaz.....	233

## MÉMOIRE XVI.

SUR LA CONDUCTIBILITÉ DES CORPS GAZEUX POUR LA CHALEUR. 235-290	
Remarques préliminaires.....	235
Détermination du cas à considérer.....	236
Mouvement des molécules émises par une couche infiniment mince.....	239
Mouvement des molécules qui se trouvent simultanément dans une couche infiniment mince.....	249
Mouvement des molécules qui traversent un plan donné pendant l'unité de temps.....	259
Relation entre les molécules qui se trouvent simultanément dans une couche, et celles qui sont émises par cette couche.....	266
Résultats définitifs.....	279

## MÉMOIRE XVII.

SUR LA NATURE DE L'OZONE.....	291-299
Observation de Schönbein.....	291
Hypothèse sur la nature de l'ozone.....	291
Modes de production de l'ozone.....	292
États électriques opposés des deux atomes d'une molécule d'oxygène ordinaire.....	293
Reconversion de l'ozone en oxygène ordinaire.....	294
Effet oxydant de l'ozone.....	295
Effet désoxydant de l'ozone.....	296
Comparaison de l'ozone avec l'oxygène faiblement lié dans les peroxydes.....	297
Adaptation de l'explication précédente aux résultats des nouvelles expériences sur l'ozone.....	298

FIN DE LA TABLE.

## ERRATA

## PREMIER VOLUME.

- Page XII, lignes 20 et 21, au lieu de  $t$ , lisez :  $t_1$ .
- Page 3, ligne 7, dans les coefficients différentiels  $\frac{dz}{dx}$  et  $\frac{dz}{dy}$ , les  $d$  droits doivent être remplacés par des  $d$  ronds.
- Page 4, dernière ligne, au lieu de  $\frac{dz}{dx}$ , lisez :  $\frac{dz}{dx}$ .
- Pages 348 et suivantes, partout où se trouvent les signes  $d_{sa}$ ,  $d_{sb}$  et  $d_{sc}$ , lisez :  $ds_a$ ,  $ds_b$  et  $ds_c$ .
- Page 394, ligne 12, au lieu de  $\left(\frac{dv}{dT}\right)^2$ , lisez :  $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p^2$ .

## SECOND VOLUME.

- Page 56, dernière ligne, au lieu de  $\frac{1}{2} \int \int \frac{dqdq'}{r}$ , lisez :  $\frac{1}{2} \int \int \frac{dqdq'}{r}$ .
- Page 72, dernière ligne, au lieu de  $\frac{1}{2} \frac{k^2 s'}{s} Q^2$ , lisez :  $\frac{1}{2} \frac{k^2 s'}{s} Q^2$ .
- Page 101, ligne 3, au lieu de  $\frac{c}{\frac{1}{2}a}$ , lisez :  $\frac{c}{\frac{1}{2}a}$ .
- Page 109, ligne 3, au lieu de  ${}_1W$ , lisez :  ${}_1W_1$ .
- Page 122, ligne 18, au lieu de  $= k \frac{dV}{dN}$ , lisez :  $i = k \frac{dV}{dN}$ .
- Page 147, ligne 6, au lieu de  $\int \frac{Adt}{G}$ , lisez :  $E = \varepsilon \cdot e \int \frac{\lambda dt}{c}$ .
- Page 224, ligne 15, au lieu de  $\varphi d$ , lisez :  $d\varphi$ .
- Page 224, ligne 17, au lieu de  $(u^2 + v^2 + 2uv)^{\frac{3}{2}}$ , lisez :  $(u^2 + v^2 + 2uv)^{\frac{3}{2}}$ .
- Page 230, ligne 9, et page 231, ligne 7, au lieu de  $\frac{\lambda^3}{\frac{3}{2} \pi \rho^3}$ , lisez :  $\frac{\lambda^3}{\frac{3}{2} \pi \rho^3}$ .

EUGÈNE LACROIX, ÉDITEUR

PARIS, 54, RUE DES SAINTS-PÈRES

EXTRAIT DU CATALOGUE : PHYSIQUE — CHIMIE

BLANCHÈRE (H. DE LA), peintre et photographe, délégué à l'Exposition universelle de Londres de 1862. **Répertoire encyclopédique de photographie**, comprenant, par ordre alphabétique, tout ce qui a paru et paraît en France et à l'étranger depuis la découverte, par Niepce et Daguerre, de l'art d'imprimer au moyen de la lumière, et les notions de chimie, physique et perspective qui s'y rapportent. Partie non périodique. 2 vol. in-8, ensemble 1000 p., nombreux bois dans le texte. Paris. Partie périodique. 1 vol. in-8. Les trois volumes. 18 fr.

BLAVIER (E.-E.). **Nouveau traité de télégraphie électrique**. Cours théorique et pratique.

Cet ouvrage est sans contredit le plus recommandable et le seul complet qui ait été publié sur la matière. Il a été adopté dès son début par tous les employés des lignes télégraphiques, et il s'en prépare plusieurs traductions en langues étrangères.

Il forme 2 vol. grand in-8 d'environ 500 pages chacun, illustrés de près de 6,000 bois.

Prix des 2 vol. 20 fr.

BRETON et BEAU DE ROCHAS. **Théorie mécanique des télégraphes sous-marins**. In-8. 3 fr.

CASTRO (Manuel Fernandez de), ingénieur en chef de première classe du corps royal des mines d'Espagne. **L'Électricité et les Chemins de fer**, description et examen de tous les systèmes proposés pour éviter les accidents sur les chemins de fer, au moyen de l'électricité, précédé d'un résumé historique élémentaire de cette science et de ses principales applications; publié par ordre du gouvernement espagnol. 2 vol. in-8, 1160 p., ornés de 351 bois intercalés dans le texte. 16 fr.

CHAPPE (l'ainé). **Histoire de la télégraphie**. Nouvelle édition, précédée de l'origine du télégraphe Chappe, et observations sur la possibilité de remplacer le télégraphe aérien par un télégraphe acoustique. 1 vol. in-8, 270 p. et atlas in-4 de 34 pl. 12 fr.

CHEVREUL (E.). **Théorie des effets optiques** que présentent les étoffes de soie. 1 vol. in-8, 208 p. 5 fr.

ÇOIGNET. **Mémoire sur les allumettes chimiques**, adressé à la commission des prix Montyon pour les arts insalubres. In-4, 39 p. 1 fr.

DELAMARCHE (A.). **Éléments de télégraphie sous-marine**. Première partie : route à suivre; construction du câble, difficultés électriques; construction du câble, difficultés mécaniques; émission du câble. — Deuxième partie : pose du câble transatlantique entre l'Irlande et Terre-Neuve. Broch. grand in-8 de 83 p. 2 fr.

Domitor, dompteur de l'air. **Aérostaf dirigeable**, objet d'une demande de brevet. Broch. in-8, 28 p. 2 fr. 50

