

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 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

54, RUE DES SAINTS-PÈRES

—

1868

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^e 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 ¹⁾; 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^e sér., vol. IX, p. 523.

extérieur mesuré en calories, ou, d'après une dénomination plus brève que j'ai proposée ¹⁾ 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 supposerons 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; δu 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* ²⁾.

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 :

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 admettrons 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 τροπή, 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 (57) et (59) ou (58) 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 pourrons 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 :

$$dQ = C dT - AT \frac{dv}{dT} dp^1).$$

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.