Annales scientifiques de l'É.N.S.

P. Duhem

Sur le déplacement de l'équilibre

Annales scientifiques de l'É.N.S. 3e série, tome 9 (1892), p. 375-379
<http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1892_3_9__375_0>

SUR LE

DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE,

PAR P. DUHEM.

La loi du déplacement de l'équilibre avec la température a été énoncée en 1884 par M. J.-H. Van t'Hoff; la loi du déplacement de l'équilibre avec la pression a été énoncée la même année par M. H. Le Chatelier; j'ai donné de ces deux lois une démonstration fondée sur les principes de la Thermodynamique (¹); je me propose aujourd'hui d'énoncer et de démontrer une généralisation de la seconde.

Imaginons un système défini par sa température absolue T et un certain nombre de paramètres indépendants α, β, ..., λ. Ce système est soumis à certaines forces extérieures. Dans une modification isothermique virtuelle où les paramètres α, β, ..., λ subissent des variations $\delta\alpha$, $\delta\beta$, ..., $\delta\lambda$, ces forces effectuent un travail

$$d\mathfrak{T}_e = \mathrm{A}\,\delta\alpha + \mathrm{B}\,\delta\beta + \ldots + \mathrm{L}\,\delta\lambda.$$

Sous l'action des forces A, B, ..., L, le système prend un état d'équilibre défini par les valeurs α, β, ..., λ des paramètres indépendants, la température T étant supposée donnée. Ces valeurs α, β, ..., λ qui conviennent à l'équilibre sont déterminées de la manière suivante :

Soit $\mathcal{F}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mathrm{T})$ le potentiel thermodynamique interne du sys-

---

(¹) P. DUHEM, *Sur le déplacement de l'équilibre* (*Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, t. IV, N.).

tème; nous aurons, dans l'état d'équilibre,

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} = \mathrm{A},\\ &\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} = \mathrm{B},\\ &\ldots\ldots\ldots,\\ &\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} = \mathrm{L}. \end{aligned}\right.$$

Ces équations (1), résolues par rapport à $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, donneront les valeurs de ces paramètres qui correspondent à l'équilibre.

Laissons à la température la valeur T et donnons aux forces extérieures les nouvelles valeurs $\mathrm{A} + d\mathrm{A}$, $\mathrm{B} + d\mathrm{B}$, $\ldots$, $\mathrm{L} + d\mathrm{L}$. Le système prendra un nouvel état d'équilibre défini par des valeurs $\alpha + d\alpha$, $\beta + d\beta$, $\ldots$, $\lambda + d\lambda$ des paramètres $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$.

Les égalités (1), différentiées, nous donneront

$$\begin{aligned} &\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2}\, d\alpha + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha\, \partial \beta}\, d\beta + \ldots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha\, \partial \lambda}\, d\lambda = d\mathrm{A},\\ &\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta\, \partial \alpha}\, d\alpha + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta^2}\, d\beta + \ldots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta\, \partial \lambda}\, d\lambda = d\mathrm{B},\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\ &\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda\, \partial \alpha}\, d\alpha + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda\, \partial \beta}\, d\beta + \ldots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2}\, d\lambda = d\mathrm{L}. \end{aligned}$$

Multiplions la première de ces égalités par $d\alpha$, la seconde par $d\beta$, $\ldots$, la dernière par $d\lambda$, et ajoutons membre à membre les résultats obtenus. Nous trouvons

$$(2)\qquad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2}(d\alpha)^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta^2}(d\beta)^2 + \ldots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2}(d\lambda)^2 + 2\sum \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mu\, \partial \nu}\, d\mu\, d\nu\\ &\quad = d\mathrm{A}\, d\alpha + d\mathrm{B}\, d\beta + \ldots + d\mathrm{L}\, d\lambda. \end{aligned}\right.$$

Dans cette équation, on doit attribuer au symbole

$$\sum \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mu\, \partial \nu}\, d\mu\, d\nu$$

la signification suivante :

On considère toutes les valeurs, distinctes les unes des autres, de la quantité

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial\mu\,\partial\nu}\,d\mu\,d\nu,$$

que l'on peut obtenir en remplaçant μ et ν par deux lettres, différentes l'une de l'autre, prises dans l'ensemble $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, et l'on fait la somme de toutes ces valeurs distinctes.

Proposons-nous de déterminer le signe du premier membre de l'équation (2).

Soumis aux forces *constantes* A, B, ..., L, le système admet un potentiel thermodynamique total

$$\Phi(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T) = F(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T) - (A\alpha + B\beta + \ldots + L\lambda).$$

Si, laissant la température constante, on fait subir aux variables α, $\beta, \ldots, \lambda$, des accroissements arbitraires $\delta\alpha, \delta\beta, \ldots, \delta\lambda$, ce potentiel subit un accroissement

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned} &\delta\,\Phi(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T) \\ &\quad = \left(\frac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\alpha} - A\right)\delta\alpha + \left(\frac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\beta} - B\right)\delta\beta + \ldots + \left(\frac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\lambda} - L\right)\delta\lambda \\ &\qquad + \frac{\partial^2\mathfrak{F}}{\partial\alpha^2}(\delta\alpha)^2 + \frac{\partial^2\mathfrak{F}}{\partial\beta^2}(\delta\beta)^2 + \ldots + \frac{\partial^2\mathfrak{F}}{\partial\lambda^2}(\delta\lambda)^2 + 2\sum\frac{\partial^2\mathfrak{F}}{\partial\mu\,\partial\nu}\delta\mu\,\delta\nu. \end{aligned}\right.$$

Pour que le système soit en équilibre *stable* sous l'action des forces constantes A, B, ..., L, il suffit que Φ soit minimum.

Pour que Φ soit minimum, il faut et il suffit :

1° Que l'ensemble des termes du premier degré en $\delta\alpha, \delta\beta, \ldots, \delta\lambda$, au second membre de l'égalité (3), soit égal à zéro, ce qui redonne les égalités (1);

2° Que l'ensemble des termes du second degré soit essentiellement positif.

La quantité

$$\frac{\partial^2\mathfrak{F}}{\partial\alpha^2}(\delta\alpha)^2 + \frac{\partial^2\mathfrak{F}}{\partial\beta^2}(\delta\beta)^2 + \ldots + \frac{\partial^2\mathfrak{F}}{\partial\lambda^2}(\delta\lambda)^2 + 2\sum\frac{\partial^2\mathfrak{F}}{\partial\mu\,\partial\nu}\delta\mu\,\delta\nu$$

est donc positive, quelles que soient les valeurs prises par les quantités $\delta\alpha$, $\delta\beta$, ..., $\delta\lambda$, pourvu que ces valeurs ne soient pas toutes égales à o. Cette quantité sera en particulier positive si l'on fait

$$\delta\alpha = d\alpha, \qquad \delta\beta = d\beta, \qquad \ldots, \qquad \delta\lambda = d\lambda.$$

L'égalité (2) nous montre alors que l'on a

$$dA\,d\alpha + dB\,d\beta + \ldots + dL\,d\lambda > 0. \tag{4}$$

Cette inégalité exprime le théorème général auquel nous voulions parvenir et que nous énoncerons ainsi :

Un système est en équilibre stable, à une température donnée, sous l'action de certaines forces extérieures; à ces forces extérieures, on ajoute de nouvelles forces infiniment petites, la température demeurant la même; l'équilibre primitif est troublé, et un nouvel état d'équilibre s'établit; le travail effectué dans le passage de l'ancien état d'équilibre au nouveau par les forces perturbatrices est toujours positif.

Il est aisé de reconnaître que ce théorème général renferme comme cas particulier la proposition de M. H. Le Chatelier :

Imaginons un système en équilibre sous l'action d'une pression extérieure normale et uniforme. Donnons à cette pression un accroissement infiniment petit. L'équilibre primitif est troublé; un nouvel état d'équilibre s'établit. Dans le passage de l'ancien état d'équilibre au nouveau, la pression additionnelle doit effectuer un travail positif; ce passage est donc accompagné d'une diminution de volume.

Le théorème précédent prend une forme intéressante dans le cas, qui se rencontre fréquemment dans l'étude de l'élasticité, où l'état d'équilibre primitif est l'*état naturel*, c'est-à-dire l'état où le corps est soustrait à toute force extérieure. Il nous fournit alors la proposition suivante :

Lorsque des forces impriment une déformation quelconque à un corps élastique, à partir d'un état naturel supposé stable, le travail effectué par ces forces est certainement positif.

Dans une Note précédente, j'ai traité un problème relatif à la déformation des cristaux ([1]), problème qui a d'intéressantes relations avec la théorie du déplacement de l'équilibre. Les développements que j'ai exposés reposaient sur l'emploi de certaines égalités données dans mes *Leçons sur l'Électricité et le Magnétisme* [t. II, p. 472, égalités (12)]. Or ces égalités sont affectées d'une faute de signe, comme on le reconnaît aisément en les comparant aux égalités d'où elles sont déduites [*loc. cit.*, p. 471, égalités (11)]. Les résultats que j'ai obtenus doivent donc tous être *changés de signe*, ce qui fait disparaître le désaccord qu'ils présentaient avec ceux de M. Lippmann et de M. Pockels. Je remercie M. F. Pockels d'avoir bien voulu me signaler cette inexactitude.

([1]) *Annales de l'École Normale*, 3e série, t. IX, p. 167.

FIN DU TOME IX DE LA TROISIÈME SÉRIE.