

ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

P. DUHEM

Sur les équations générales de la Thermodynamique

Annales scientifiques de l'É.N.S. 3^e série, tome 8 (1891), p. 231-266

http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1891_3_8__231_0

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1891, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales scientifiques de l'É.N.S. » (<http://www.elsevier.com/locate/ansens>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

SUR LES

ÉQUATIONS GÉNÉRALES DE LA THERMODYNAMIQUE,

PAR P. DUHEM,

CHARGÉ D'UN COURS COMPLÉMENTAIRE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE.



INTRODUCTION.

Clausius ⁽¹⁾ avait déjà consacré un Mémoire à un exposé systématique des équations de la Thermodynamique. Depuis, bien des physiciens ont fait de cet exposé l'objet de leurs travaux; rappelons seulement les noms de ceux qui ont fait sur ce sujet les plus importantes recherches.

Au premier rang, il convient de citer M. F. Massieu ⁽²⁾; il a obtenu un résultat capital, à savoir que toutes les équations de la Thermodynamique peuvent être écrites au moyen d'une seule *fonction caractéristique* et de ses dérivées partielles, cette fonction changeant d'ailleurs avec les variables indépendantes adoptées.

M. Gibbs ⁽³⁾, dans le Travail célèbre où il a démontré que les fonctions caractéristiques de M. Massieu pouvaient jouer le rôle de potentiels dans la détermination des états d'équilibre du système, a fourni

⁽¹⁾ R. CLAUSIUS, *Sur diverses formes des équations fondamentales de la Thermodynamique, qui sont commodes dans l'application (Théorie mécanique de la chaleur. Trad. Folie, Mémoire IX).*

⁽²⁾ F. MASSIEU, *Sur les fonctions caractéristiques (Comptes rendus, t. LXIX, p. 858 et 1057; 1869).* — *Mémoire sur les fonctions caractéristiques des divers fluides et sur la théorie des vapeurs (Savants étrangers, t. XXII; 1876).*

⁽³⁾ J. WILLARD GIBBS, *On the equilibrium of heterogeneous substances (Transactions of the Connecticut Academy, t. III; 1875-1876).*

également de profondes idées sur les équations de la Thermodynamique prises sous la forme la plus générale.

M. H. von Helmholtz ⁽¹⁾ a développé de son côté des idées analogues.

Enfin, M. Arthur von Oettingen ⁽²⁾ a donné un exposé de la Thermodynamique d'une remarquable généralité; il a cherché, dans cet exposé, à mettre nettement en évidence le caractère dualistique que présente le développement de la Thermodynamique, caractère déjà marqué par M. Massieu.

Malgré l'importance des travaux que nous venons de citer, nous voulons tenter à notre tour de donner des équations générales de la Thermodynamique un exposé systématique. En faisant autrement que les illustres physiciens dont les noms viennent d'être cités, nous n'avons pas la prétention de faire mieux; mais nous pensons qu'il y a intérêt à présenter l'enchaînement analytique de la Théorie mécanique de la chaleur, en adoptant successivement des méthodes très différentes; chacune de ces méthodes met particulièrement en évidence l'une ou l'autre des idées qui ont présidé au développement de la Science.

Le Travail que nous publions aujourd'hui n'est pas nouveau : nous l'avons rédigé en 1888, comme fragment d'une étude fort étendue sur la Thermodynamique, pour les besoins de notre enseignement de la Faculté des Sciences de Lille. Ce premier Mémoire, très général, traitera des systèmes définis par un nombre limité, mais quelconque d'ailleurs, de paramètres quelconques. Dans un Mémoire ultérieur, pour éclairer cette théorie générale par un exemple, nous en ferons l'application aux systèmes définis seulement par deux paramètres que l'on étudie dans les Traités de Thermodynamique.

⁽¹⁾ H. VON HELMHOLTZ, *Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge* (Sitzungsber. der Berl. Akademie, t. I, p. 23; 1882).

⁽²⁾ ARTHUR VON OETTINGEN, *Die thermodynamischen Beziehungen, antithetisch entwickelt* (Mémoires de l'Académie de Saint-Petersbourg, t. XXIII; 1885).

CHAPITRE I.

ÉTUDE THERMIQUE D'UN SYSTÈME DONT ON SE DONNE LES ÉQUATIONS
D'ÉQUILIBRE.

Considérons un système, de dimensions finies ou infiniment petites, ayant en tous ses points la même température. Soit ϑ cette température, lue sur un thermomètre quelconque. Nous supposons que l'état de ce système soit défini *sans ambiguïté*, lorsqu'on se donne les valeurs d'un certain nombre *limité* de paramètres arbitraires, qui sont la température ϑ et n autres variables indépendantes $\alpha, \beta, \dots, \lambda$.

Nous supposons que l'on puisse appliquer à ce système les deux principes fondamentaux de la Thermodynamique, sous leur forme ordinaire; cela suppose que le système remplit les conditions suivantes :

1° Ce système, étant placé dans une enceinte dont la température ϑ est égale à la sienne, on peut le maintenir en équilibre en lui appliquant certaines forces extérieures convenablement choisies;

2° Ces forces sont déterminées sans ambiguïté lorsqu'on connaît les valeurs des paramètres $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta$.

Cette dernière condition peut s'énoncer d'une manière plus précise sous la forme suivante :

Si l'on donne aux paramètres $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta$ des variations infiniment petites arbitraires $\delta\alpha, \delta\beta, \dots, \delta\lambda, \delta\vartheta$, les forces susceptibles de maintenir le système en équilibre effectuent un travail virtuel

$$d\bar{c}_e = A \delta\alpha + B \delta\beta + \dots + L \delta\lambda + \Theta \delta\vartheta;$$

les quantités

$$A, B, \dots, L, \Theta$$

sont des fonctions uniformes, finies et continues des variables

$$\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta.$$

par des propriétés particulières : c'est le coefficient C; nous le nommerons *capacité calorifique du système, pour le système de variables* $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi$.

Des équations (2) nous déduisons des égalités de la forme

$$(3) \quad \frac{\partial R_\alpha}{\partial \beta} - \frac{\partial R_\beta}{\partial \alpha} = -\frac{1}{E} \left(\frac{\partial A}{\partial \beta} - \frac{\partial B}{\partial \alpha} \right),$$

$$(3') \quad \frac{\partial R_\alpha}{\partial \xi} - \frac{\partial C}{\partial \alpha} = -\frac{1}{E} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} - \frac{\partial \Theta}{\partial \alpha} \right).$$

Ces égalités sont des conséquences des égalités (2), c'est-à-dire du principe de l'équivalence de la chaleur et du travail. Réciproquement, si l'on prend $(n + 1)$ fonctions A, B, ..., L, Θ et $(n + 1)$ autres fonctions $R_\alpha, R_\beta, \dots, R_\lambda, C$, le système qui serait en équilibre sous l'action de forces extérieures, dont le travail virtuel aurait pour expression

$$d\bar{e}_e = A \delta\alpha + B \delta\beta + \dots + L \delta\lambda + \Theta \delta\xi,$$

et qui dégagerait, dans toute modification, une quantité de chaleur

$$dQ = -(R_\alpha \delta\alpha + R_\beta \delta\beta + \dots + R_\lambda \delta\lambda + C \delta\xi),$$

serait soumis au principe de l'équivalence de la chaleur et du travail; en effet, d'après les équations (3) et (3'), il existerait une fonction uniforme U de $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi$, telle que l'on ait

$$E(dQ + dU) = d\bar{e}_e.$$

Imaginons maintenant que S soit la fonction uniforme, finie et continue de $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi$, qui représente l'entropie du système.

La définition même de l'entropie nous donnera

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{R_\alpha}{F(\xi)} = -\frac{\partial S}{\partial \alpha}, \\ \frac{R_\beta}{F(\xi)} = -\frac{\partial S}{\partial \beta}, \\ \dots\dots\dots, \\ \frac{R_\lambda}{F(\xi)} = -\frac{\partial S}{\partial \lambda}, \\ \frac{C}{F(\xi)} = -\frac{\partial S}{\partial \xi}, \end{array} \right.$$

$F(\xi)$ étant la *température absolue du système*.

De ces égalités (4), nous déduirons des égalités de la forme suivante :

$$(5) \quad \frac{1}{F(\varpi)} \left(\frac{\partial R_\alpha}{\partial \beta} - \frac{\partial R_\beta}{\partial \alpha} \right) = 0,$$

$$(5') \quad \frac{1}{F(\varpi)} \frac{\partial R_\alpha}{\partial \varpi} - \frac{F'(\varpi)}{[F(\varpi)]^2} R_\alpha = \frac{1}{F(\varpi)} \frac{\partial C}{\partial \alpha}.$$

Ces égalités sont des conséquences des égalités (4), c'est-à-dire du principe de Carnot.

Réciproquement, si l'on donne un système dans lequel le dégagement de chaleur élémentaire, à partir d'un état d'équilibre, est donné par l'expression

$$dQ = - (R_\alpha \delta\alpha + R_\beta \delta\beta + \dots + R_\lambda \delta\lambda + C \delta\varpi),$$

si les fonctions $R_\alpha, R_\beta, \dots, R_\lambda, C$ vérifient les égalités (5) et (5'), il existe une fonction uniforme S de l'état du système telle que

$$\frac{dQ}{F(\varpi)} = dS,$$

et le système satisfait au principe de Carnot.

De là la conséquence suivante :

Prenons un système dont l'équilibre est assuré par des forces ayant pour travail virtuel la quantité

$$d\mathcal{C}_e = A \delta\alpha + B \delta\beta + \dots + L \delta\lambda + C \delta\varpi,$$

et dans lequel une transformation élémentaire à partir d'un état d'équilibre dégage une quantité de chaleur

$$dQ = - (R_\alpha \delta\alpha + R_\beta \delta\beta + \dots + R_\lambda \delta\lambda + C \delta\varpi);$$

pour que ce système vérifie les deux principes fondamentaux de la Thermodynamique, il faut et il suffit que les deux quantités

$$\begin{aligned} & \left(R_\alpha + \frac{A}{E} \right) d\alpha + \left(R_\beta + \frac{B}{E} \right) d\beta + \dots + \left(R_\lambda + \frac{L}{E} \right) d\lambda + \left(C + \frac{\Theta}{E} \right) d\varpi, \\ & \frac{R_\alpha}{F(\varpi)} d\alpha + \frac{R_\beta}{F(\varpi)} d\beta + \dots + \frac{R_\lambda}{F(\varpi)} d\lambda + \frac{C}{F(\varpi)} d\varpi \end{aligned}$$

soient deux différentielles totales.

Cette méthode, propre à exprimer qu'un système vérifie les deux principes fondamentaux de la Thermodynamique, est connue depuis longtemps.

Dès 1854, dans le Mémoire même où il étendait le second principe de la Thermodynamique à tous les cycles fermés, Clausius (1) faisait usage de cette méthode. En 1858, G. Kirchhoff (2) en montrait la fécondité par de magnifiques applications à l'étude des changements d'état. En 1863, Clausius (3) écrivait un Mémoire spécialement destiné à montrer comment toutes les équations de la Thermodynamique pouvaient s'établir par cette méthode unique. C'est également la méthode suivie par Reech (4) dans son grand Mémoire sur la Thermodynamique.

En comparant les équations (3) et (5), nous arrivons à une série d'égalités de la forme

$$(6) \quad \frac{\partial A}{\partial \beta} - \frac{\partial B}{\partial \alpha} = 0.$$

Ce sont là des relations que les quantités A, B, . . . , L, qui figurent dans les égalités (1), doivent avoir entre elles; ces quantités ne sont donc pas indépendantes. On ne peut pas choisir arbitrairement les $(n + 1)$ fonctions $f_\alpha, f_\beta, \dots, f_\lambda, f_\xi$ qui doivent figurer dans les équations d'équilibre (1) du système. Le système que l'on imaginerait ainsi ne pourrait pas rentrer, en général, parmi ceux auxquels sont applicables les propositions de la Thermodynamique.

Les égalités (6) conduisent à la conclusion suivante :

Il existe une fonction uniforme, finie et continue

$$\mathfrak{F}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi)$$

(1) R. CLAUSIUS, *Sur une autre forme du second principe de la Théorie mécanique de la chaleur* (*Théorie mécanique de la chaleur*, 1^{re} édition. Trad. Folie, t. I, p. 154).

(2) G. KIRCHHOFF, *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben* (*Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CIII; 1858).

(3) R. CLAUSIUS, *Sur diverses formes des équations fondamentales de la Théorie mécanique de la chaleur, qui sont commodes dans l'application* (*Théorie mécanique de la chaleur*, 1^{re} édition. Trad. Folie, t. I, Mémoire IX).

(4) REECH, *Théorie des effets dynamiques de la chaleur* (*Journal de Liouville*, t. XVIII, p. 357; 1853).

seule connaissance des équations d'équilibre (1) du système; mais les équations (3'), jointes aux équations (8), nous donnent les égalités suivantes :

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial \alpha} = \frac{1}{E} \left\{ \left(\frac{\partial A}{\partial \vartheta} - \frac{\partial \Theta}{\partial \alpha} \right) \left[1 - \frac{\partial}{\partial \vartheta} \frac{F(\vartheta)}{F'(\vartheta)} \right] - \frac{F(\vartheta)}{F'(\vartheta)} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \vartheta^2} - \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \alpha \partial \vartheta} \right) \right\}, \\ \frac{\partial C}{\partial \beta} = \frac{1}{E} \left\{ \left(\frac{\partial B}{\partial \vartheta} - \frac{\partial \Theta}{\partial \beta} \right) \left[1 - \frac{\partial}{\partial \vartheta} \frac{F(\vartheta)}{F'(\vartheta)} \right] - \frac{F(\vartheta)}{F'(\vartheta)} \left(\frac{\partial^2 B}{\partial \vartheta^2} - \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \beta \partial \vartheta} \right) \right\}, \\ \dots\dots\dots \\ \frac{\partial C}{\partial \lambda} = \frac{1}{E} \left\{ \left(\frac{\partial L}{\partial \vartheta} - \frac{\partial \Theta}{\partial \lambda} \right) \left[1 - \frac{\partial}{\partial \vartheta} \frac{F(\vartheta)}{F'(\vartheta)} \right] - \frac{F(\vartheta)}{F'(\vartheta)} \left(\frac{\partial^2 L}{\partial \vartheta^2} - \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \lambda \partial \vartheta} \right) \right\}. \end{array} \right.$$

Les équations (9) conduisent à la conclusion suivante :

Lorsqu'on connaît les équations d'équilibre d'un système, on peut calculer les dérivées partielles de la capacité calorifique du système par rapport à tous les paramètres qui définissent l'état du système, sauf sa dérivée par rapport à la température; la capacité calorifique est déterminée à une fonction près de la température.

Pour achever de connaître la capacité calorifique C, il faudrait connaître la valeur de cette quantité pour un système particulier de valeurs des paramètres $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, et pour toutes les valeurs de ϑ .

Nous arrivons ainsi à la conclusion suivante :

Lorsqu'on connaît les équations d'équilibre d'un système, qui ne peuvent d'ailleurs pas être données arbitrairement, mais doivent être de la forme (7), pour achever complètement l'étude thermique du système supposé en équilibre, il est nécessaire et suffisant de déterminer la suite de valeurs que prend la capacité calorifique C pour un système particulier de $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ et pour toute valeur de ϑ .

Nous avons supposé la température ϑ lue sur un thermomètre quelconque. Prenons pour température la température absolue elle-même, cas auquel nous poserons

$$\vartheta = T.$$

Dans ce cas, nous aurons identiquement

$$F(T) = T.$$

Les égalités (8) deviendront simplement

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} R_{\alpha} = -\frac{T}{E} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial \alpha} - \frac{\partial A}{\partial T} \right), \\ R_{\beta} = -\frac{T}{E} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial \beta} - \frac{\partial B}{\partial T} \right), \\ \dots\dots\dots, \\ R_{\lambda} = -\frac{T}{E} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial \lambda} - \frac{\partial L}{\partial T} \right). \end{array} \right.$$

Les égalités (9) prendront la forme beaucoup moins compliquée

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial \alpha} = \frac{T}{E} \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right), \\ \frac{\partial C}{\partial \beta} = \frac{T}{E} \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \beta \partial T} - \frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \right), \\ \dots\dots\dots, \\ \frac{\partial C}{\partial \lambda} = \frac{T}{E} \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \lambda \partial T} - \frac{\partial^2 L}{\partial T^2} \right). \end{array} \right.$$

Les équations (9) se simplifient également beaucoup dans un cas particulier qui a un grand intérêt : c'est celui où les paramètres α , β , ..., λ ont été choisis de telle sorte que, si l'on fait varier la seule température ϑ , en les maintenant constants, tous les points du système demeurent immobiles. Dans ce cas, la seule variation du paramètre ϑ ne peut entraîner aucun travail des forces extérieures; on a donc

$$\Theta = 0.$$

Dès lors, les équations (8) deviennent

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} R_{\alpha} = -\frac{1}{E} \frac{F(\vartheta)}{F'(\vartheta)} \frac{\partial A}{\partial \vartheta}, \\ R_{\beta} = -\frac{1}{E} \frac{F(\vartheta)}{F'(\vartheta)} \frac{\partial B}{\partial \vartheta}, \\ \dots\dots\dots, \\ R_{\lambda} = -\frac{1}{E} \frac{F(\vartheta)}{F'(\vartheta)} \frac{\partial L}{\partial \vartheta}; \end{array} \right.$$

Les équations (9) deviennent

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial \alpha} = \frac{1}{E} \left\{ \left[1 - \frac{\partial}{\partial \varpi} \frac{F(\varpi)}{F'(\varpi)} \right] \frac{\partial A}{\partial \varpi} - \frac{F(\varpi)}{F'(\varpi)} \frac{\partial^2 A}{\partial \varpi^2} \right\}, \\ \frac{\partial C}{\partial \beta} = \frac{1}{E} \left\{ \left[1 - \frac{\partial}{\partial \varpi} \frac{F(\varpi)}{F'(\varpi)} \right] \frac{\partial B}{\partial \varpi} - \frac{F(\varpi)}{F'(\varpi)} \frac{\partial^2 B}{\partial \varpi^2} \right\}, \\ \dots\dots\dots \\ \frac{\partial C}{\partial \lambda} = \frac{1}{E} \left\{ \left[1 - \frac{\partial}{\partial \varpi} \frac{F(\varpi)}{F'(\varpi)} \right] \frac{\partial L}{\partial \varpi} - \frac{F(\varpi)}{F'(\varpi)} \frac{\partial^2 L}{\partial \varpi^2} \right\}. \end{array} \right.$$

Si, dans ces égalités (12) et (13), on pose

$$\varpi = T,$$

on trouve les égalités très simples

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} R_\alpha = - \frac{T}{E} \frac{\partial A}{\partial T}, \\ R_\beta = - \frac{T}{E} \frac{\partial B}{\partial T}, \\ \dots\dots\dots \\ R_\lambda = - \frac{T}{E} \frac{\partial L}{\partial T}, \end{array} \right.$$

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial \alpha} = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 A}{\partial T^2}, \\ \frac{\partial C}{\partial \beta} = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 B}{\partial T^2}, \\ \dots\dots\dots \\ \frac{\partial C}{\partial \lambda} = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 L}{\partial T^2}. \end{array} \right.$$

CHAPITRE II.

ÉQUATIONS D'ÉQUILIBRE D'UN SYSTÈME DONT L'ÉTUDE THERMIQUE EST SUPPOSÉE FAITE.

Supposons maintenant, à l'inverse de ce que nous avons supposé au Chapitre précédent, que nous ayons un système défini par les $(n + 1)$ paramètres $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \varepsilon$, et que l'étude thermique du système ait été faite pour toute modification du système pris dans un état d'équilibre.

Si les paramètres $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \varepsilon$, varient de $\delta\alpha, \delta\beta, \dots, \delta\lambda, \delta\varepsilon$, le système étant primitivement en équilibre, il se dégage une quantité de chaleur

$$dQ = - (R_\alpha \delta\alpha + R_\beta \delta\beta + \dots + R_\lambda \delta\lambda + C \delta\varepsilon),$$

$R_\alpha, R_\beta, \dots, R_\lambda, C$ étant des fonctions connues de $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \varepsilon$.

Nous nous proposons de rechercher si l'on peut déterminer les valeurs des quantités A, B, \dots, L, Θ , qui déterminent l'équilibre du système lorsque les paramètres dont dépend son état ont les valeurs $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \varepsilon$.

Nous avons, pour effectuer cette détermination, les équations suivantes :

$$(3) \quad \frac{\partial R_\alpha}{\partial \alpha} - \frac{\partial R_\beta}{\partial \beta} = - \frac{1}{E} \left(\frac{\partial A}{\partial \beta} - \frac{\partial B}{\partial \alpha} \right),$$

$$(3') \quad \frac{\partial R_\alpha}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial C}{\partial \alpha} = - \frac{1}{E} \left(\frac{\partial A}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial \Theta}{\partial \alpha} \right),$$

$$(5) \quad \frac{\partial R_\alpha}{\partial \beta} - \frac{\partial R_\alpha}{\partial \alpha} = 0,$$

$$(5') \quad \frac{\partial R_\alpha}{\partial \varepsilon} - \frac{F'(\varepsilon)}{F(\varepsilon)} R_\alpha = \frac{\partial C}{\partial \alpha},$$

CHAPITRE III.

DU POTENTIEL THERMODYNAMIQUE.

Considérons un système qui soit soumis aux conditions nécessaires et suffisantes pour que l'on puisse appliquer les théorèmes de la Thermodynamique sous leur forme habituelle.

Supposons qu'une transformation fasse passer ce système de l'état initial 1 à l'état final 2. A un instant quelconque de la transformation, le système est supposé avoir la même température en tous ses points; cette température peut d'ailleurs varier d'un instant à l'autre.

Pendant une des transformations élémentaires en lesquelles peut se décomposer cette transformation finie, le système a la température ξ ; il dégage une quantité de chaleur dQ ; sa force vive croît de $\delta \sum \frac{mv^2}{2}$.

La transformation tout entière fait passer l'entropie du système de la valeur S_1 à la valeur S_2 .

Pour toute transformation réalisable nous devons avoir ⁽¹⁾

$$(19) \quad P = \int_{(1)}^{(2)} \frac{1}{F(\xi)} \left(dQ + \frac{1}{E} \delta \sum \frac{mv^2}{2} \right) + S_2 - S_1,$$

P étant une quantité essentiellement positive à laquelle Clausius a donné le nom de *transformation non compensée*. Cette quantité devient égale à 0 lorsque la modification est *réversible*.

On peut donner à l'expression d'une transformation non compensée une forme différente de celle qui est formée par l'égalité (19).

Le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail nous fournit l'égalité

$$d\bar{e}_c = E dQ + \delta \sum \frac{mv^2}{2} + E \delta U,$$

⁽¹⁾ P. DUEM, *Étude sur les travaux thermodynamiques de M. Willard Gibbs*, égalité (14) (*Bulletin des Sciences mathématiques*, 2^e série, t. XI; 1887).

U désignant l'énergie interne du système. Donc, au lieu d'écrire, comme expression de la transformation non compensée, l'égalité (19), on peut écrire

$$(20) \quad P = \frac{1}{E} \int_{(1)}^{(2)} \frac{1}{F(\varpi)} (d\bar{e}_c - E \delta U) + S_2 - S_1.$$

Cette forme (20) devient particulièrement remarquable si la modification est *isothermique*. Dans ce cas, on a

$$F(\varpi) = \text{const.},$$

et l'égalité (20) devient

$$(21) \quad EF(\varpi)P = E[U_1 - F(\varpi)S_1] - E[U_2 - F(\varpi)S_2] + \int_{(1)}^{(2)} d\bar{e}_c.$$

Le second membre renferme un travail

$$\int_{(1)}^{(2)} d\bar{e}_c.$$

Le premier membre est donc une grandeur de même espèce qu'un travail. Dès lors, pour une modification quelconque, isothermique ou non, nous donnerons à la quantité

$$d\tau = EF(\varpi)P$$

le nom de *travail non compensé* accompli durant la transformation.

L'égalité (21) peut alors s'énoncer ainsi :

Dans une modification isothermique quelconque, le travail non compensé est la somme :

- 1° Du travail des forces extérieures;
- 2° De la variation changée de signe d'une fonction *uniforme* de l'état du système définie par l'égalité

$$(22) \quad \bar{\mathcal{F}} = E[U - F(\varpi)S].$$

Ce travail est donc égal au travail mécanique qui serait accompli dans la modification considérée si le système était soumis :

- 1° Aux mêmes forces extérieures;
- 2° A des forces intérieures admettant un potentiel égal à $\bar{\mathcal{F}}$.

De là le nom de *potentiel thermodynamique interne* que nous donnerons à la fonction \mathcal{F} définie par l'égalité (22).

Cette fonction a été, pour la première fois, étudiée par M. Massieu, qui lui a donné le nom de *fonction caractéristique*. M. Gibbs, qui en a fait usage ensuite, lui a donné le nom de *fonction de force à température constante*. Maxwell, puis M. von Helmholtz l'ont nommé *énergie libre*.

Dans toute transformation réalisable, le travail non compensé est positif. Par conséquent, *si un système, dont la température est maintenue constante, se trouve dans un état tel que toute modification isothermique virtuelle entraîne un travail non compensé négatif, le système est assurément en équilibre*.

Il arrive souvent que le travail effectué dans une modification isothermique réelle ou virtuelle par les forces extérieures appliquées au système se trouve être la variation changée de signe d'une certaine fonction Ω , déterminée d'une manière uniforme par l'état du système

$$d\mathcal{E} = -\partial\Omega.$$

Les forces extérieures appliquées au système admettent, à température constante, un potentiel Ω .

L'égalité (21) devient, dans ce cas,

$$\begin{aligned} \mathbf{E} \mathbf{F}(\varpi) \mathbf{P} = & \mathbf{E}[\mathbf{U}_1 - \mathbf{F}(\varpi) \mathbf{S}_1] + \Omega_1 \\ & - \mathbf{E}[\mathbf{U}_2 - \mathbf{F}(\varpi) \mathbf{S}_2] - \Omega_2, \end{aligned}$$

ou bien, en posant

$$(23) \quad \Phi = \mathbf{E}[\mathbf{U} - \mathbf{F}(\varpi) \mathbf{S}] + \Omega,$$

$$(24) \quad \mathbf{E} \mathbf{F}(\varpi) \mathbf{P} = \Phi_1 - \Phi_2.$$

*Le travail non compensé accompli dans une modification isothermique quelconque est alors la variation changée de signe d'une fonction uniforme de l'état du système; nous donnerons à cette fonction le nom de *potentiel thermodynamique du système*.*

D'après cette définition, *si un système, dont la température est maintenue constante, se trouve dans un état tel que son potentiel thermodyna-*

mique ait une valeur minimum parmi toutes celles qu'il peut prendre à la même température, le système est en équilibre.

Le potentiel thermodynamique interne est défini par l'égalité

$$(22) \quad \mathfrak{F} = E[U - F(\mathfrak{T})S];$$

le potentiel thermodynamique total est défini par l'égalité

$$(23) \quad \Phi = E[U - F(\mathfrak{T})S] + \Omega.$$

Chacune des trois fonctions U , S , Ω est définie à une constante près.

Il en résulte qu'à chacun des deux potentiels thermodynamiques on peut toujours ajouter une quantité de la forme

$$A F(\mathfrak{T}) + B,$$

A et B étant deux constantes arbitraires.

CHAPITRE IV.

ÉTUDE D'UN SYSTÈME DONT LE POTENTIEL THERMODYNAMIQUE EST SUPPOSÉ CONNU.

Considérons un système défini par $(n + 1)$ paramètres, au nombre desquels figure la température \mathfrak{T} ; soient

$$\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{T}$$

ces paramètres. Supposons que l'on connaisse le potentiel thermodynamique interne de ce système. Ce sera une fonction *uniforme* des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{T}$,

$$\mathfrak{F}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{T}).$$

Peut-on, en premier lieu, déterminer les forces extérieures qui main-

On voit donc que, si l'on connaît le potentiel thermodynamique interne d'un système et si l'on connaît en outre la fonction f_{ξ} , on sait déterminer les conditions d'équilibre du système, l'énergie, l'entropie et les coefficients calorifiques du système en équilibre, en sorte que l'étude mécanique et thermique du système en équilibre est complète.

Les égalités (27), (28), (29), (30) ont été démontrées en supposant que les égalités (25) et (26) étaient vérifiées, c'est-à-dire que le système était soumis aux forces extérieures qui en assurent l'équilibre.

Cette restriction devra toujours être observée lorsqu'on voudra faire usage des égalités (27) et (30). Mais nous allons voir que les égalités (28) et (29) peuvent, au contraire, être démontrées sans faire aucune hypothèse sur les forces extérieures auxquelles le système est soumis.

Supposons le système soumis à des forces extérieures *quelconques* ; lorsque les paramètres $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi$ éprouvent des variations $\delta\alpha, \delta\beta, \dots, \delta\lambda, \delta\xi$, le travail extérieur effectué a pour expression

$$d\mathcal{C}'_e = A' \delta\alpha + B' \delta\beta + \dots + L' \delta\lambda + \Theta' \delta\xi,$$

$A', B', \dots, L', \Theta'$ étant des fonctions uniformes de $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi$, généralement différentes de A, B, \dots, L, Θ .

Dans la modification considérée, l'énergie interne augmente de

$$\delta U = \frac{\partial U}{\partial \alpha} \delta\alpha + \frac{\partial U}{\partial \beta} \delta\beta + \dots + \frac{\partial U}{\partial \lambda} \delta\lambda + \frac{\partial U}{\partial \xi} \delta\xi.$$

Calculons la variation δS que subit, dans la même transformation, l'entropie du système. On a, par définition,

$$\delta S = - \frac{dQ}{F(\xi)},$$

dQ étant la quantité de chaleur que dégagerait le système, si, durant la modification, il était soumis aux forces extérieures propres à le maintenir en équilibre, c'est-à-dire aux forces dont le travail a pour expression

$$d\mathcal{C}_e = A \delta\alpha + B \delta\beta + \dots + L \delta\lambda + \Theta \delta\xi.$$

On a donc

$$dQ = -\delta U + \frac{1}{E} d\mathcal{C}_e = -\left(\frac{\partial U}{\partial \alpha} \delta \alpha + \frac{\partial U}{\partial \beta} \delta \beta + \dots + \frac{\partial U}{\partial \lambda} \delta \lambda + \frac{\partial U}{\partial \varepsilon} \delta \varepsilon\right) + \frac{1}{E} (A \delta \alpha + B \delta \beta + \dots + L \delta \lambda + \Theta \delta \varepsilon)$$

et, par conséquent,

$$\delta S = \frac{1}{F(\varepsilon)} \left(\frac{\partial U}{\partial \alpha} \delta \alpha + \frac{\partial U}{\partial \beta} \delta \beta + \dots + \frac{\partial U}{\partial \lambda} \delta \lambda + \frac{\partial U}{\partial \varepsilon} \delta \varepsilon\right) - \frac{1}{E} \frac{1}{F(\varepsilon)} (A \delta \alpha + B \delta \beta + \dots + L \delta \lambda + \Theta \delta \varepsilon).$$

Cette égalité doit avoir lieu quels que soient $\delta \alpha$, $\delta \beta$, ..., $\delta \lambda$, $\delta \varepsilon$. Si l'on y remplace A, B, ..., L, Θ par leurs valeurs (25) et (26), on obtient les égalités suivantes, qui doivent avoir lieu quelles que soient les forces extérieures appliquées au système

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial \alpha} &= \frac{1}{F(\varepsilon)} \frac{\partial U}{\partial \alpha} - \frac{1}{E} \frac{1}{F(\varepsilon)} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha}, \\ \frac{\partial S}{\partial \beta} &= \frac{1}{F(\varepsilon)} \frac{\partial U}{\partial \beta} - \frac{1}{E} \frac{1}{F(\varepsilon)} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta}, \\ &\dots\dots\dots, \\ \frac{\partial S}{\partial \lambda} &= \frac{1}{F(\varepsilon)} \frac{\partial U}{\partial \lambda} - \frac{1}{E} \frac{1}{F(\varepsilon)} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda}, \\ \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} &= \frac{1}{F(\varepsilon)} \frac{\partial U}{\partial \varepsilon} - \frac{1}{E} \frac{1}{F(\varepsilon)} \mathcal{F}'_{\varepsilon}. \end{aligned}$$

La généralité de ces égalités étant démontrée, il nous suffit de remarquer que l'on a toujours, d'après la définition de \mathcal{F} donnée par l'égalité (22),

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \varepsilon} = E \left[\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} - F(\varepsilon) \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \right] = E F'(\varepsilon) S,$$

pour voir que l'on a toujours, quelles que soient les forces extérieures appliquées au système,

$$(28) \quad S = \frac{1}{E} \frac{1}{F'(\varepsilon)} \left(\mathcal{F}'_{\varepsilon} - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \varepsilon} \right),$$

$$(29) \quad U = \frac{1}{E} \left[\mathcal{F} - \frac{F(\varepsilon)}{F'(\varepsilon)} \left(\mathcal{F}'_{\varepsilon} - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \varepsilon} \right) \right].$$

Lorsque le système est soumis aux forces extérieures quelconques définies par les fonctions $A', B', \dots, L', \Theta'$, un système de variations

$$\partial\alpha, \partial\beta, \dots, \partial\lambda, \partial\varepsilon$$

des paramètres entraîne un dégagement de chaleur dQ' qui a pour valeur, *si la force vive est nulle au début et à la fin de la modification*,

$$dQ' = -\partial U + \frac{1}{E}(A' \partial\alpha + B' \partial\beta + \dots + L' \partial\lambda + \Theta' \partial\varepsilon).$$

Si nous mettons cette quantité sous la forme

$$dQ' = - (R'_\alpha \partial\alpha + R'_\beta \partial\beta + \dots + R'_\lambda \partial\lambda + C' \partial\varepsilon),$$

les quantités $R'_\alpha, R'_\beta, \dots, R'_\lambda, C'$ différeront, en général, des quantités $R_\alpha, R_\beta, \dots, R_\lambda, C$ qui représentent les coefficients calorifiques dans le cas particulier où le système est soumis aux forces qui le maintiennent en équilibre.

Ces quantités $R'_\alpha, R'_\beta, \dots, R'_\lambda, C'$ auront respectivement pour valeur

$$\begin{aligned} R'_\alpha &= \frac{\partial U}{\partial \alpha} - \frac{1}{E} A', \\ R'_\beta &= \frac{\partial U}{\partial \beta} - \frac{1}{E} B', \\ &\dots\dots\dots \\ R'_\lambda &= \frac{\partial U}{\partial \lambda} - \frac{1}{E} L', \\ C' &= \frac{\partial U}{\partial \varepsilon} - \frac{1}{E} \Theta', \end{aligned}$$

ou bien, en vertu de l'égalité (29),

$$(31) \left\{ \begin{aligned} R'_\alpha &= \frac{1}{E} \left[\frac{F(\varepsilon)}{F'(\varepsilon)} \left(\frac{\partial f_\varepsilon}{\partial \alpha} - \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial \varepsilon} \right) + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} - A' \right], \\ R'_\beta &= \frac{1}{E} \left[\frac{F(\varepsilon)}{F'(\varepsilon)} \left(\frac{\partial f_\varepsilon}{\partial \beta} - \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta \partial \varepsilon} \right) + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} - B' \right], \\ &\dots\dots\dots \\ R'_\lambda &= \frac{1}{E} \left[\frac{F(\varepsilon)}{F'(\varepsilon)} \left(\frac{\partial f_\varepsilon}{\partial \lambda} - \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial \varepsilon} \right) + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} - L' \right], \\ C' &= \frac{1}{E} \left[\frac{F(\varepsilon)}{F'(\varepsilon)} \left(\frac{\partial f_\varepsilon}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \varepsilon^2} \right) + \left\{ 1 - \frac{F(\varepsilon) F''(\varepsilon)}{[F'(\varepsilon)]^2} \right\} \left(f_\varepsilon - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \varepsilon} \right) + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \varepsilon} - \Theta' \right]. \end{aligned} \right.$$

Si nous comparons ces égalités aux égalités (27) et (30), nous voyons que, pour que l'une des quantités R' , la quantité R'_α par exemple, devienne égale à R_α , il n'est pas du tout nécessaire que les forces qui agissent sur le système soient celles qui en assurent l'équilibre; pour que l'on ait

$$R'_\alpha = R_\alpha,$$

il est nécessaire et suffisant que l'on ait

$$A' = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} = A;$$

de même, pour que l'on ait

$$C' = C,$$

il est nécessaire et suffisant que l'on ait

$$\Theta' = f_{\mathcal{F}} = \Theta.$$

Nous venons d'étudier une modification que n'accompagne aucune variation de force vive. *Dans le cas où la force vive pourrait varier*, on aurait

$$dQ' = -dU + \frac{1}{E} (A' \delta \alpha + B' \delta \beta + \dots + L' \delta \lambda + \Theta' \delta \mathcal{F}) - \frac{1}{E} \delta \sum \frac{mv^2}{2}.$$

Si le système se meut librement sous l'action des forces extérieures déterminées par les quantités A' , B' , ..., L' , Θ' , on démontre que l'on a

$$\delta \sum \frac{mv^2}{2} = (A' - A) \delta \alpha + (B' - B) \delta \beta + \dots + (L' - L) \delta \lambda.$$

L'égalité précédente devient donc, *pour un système qui se meut librement sous l'action de forces extérieures quelconques*,

$$(32) \quad dQ' = dQ.$$

Nous avons vu au Chapitre I qu'un cas particulier intéressant était celui où les paramètres α , β , ..., λ , \mathcal{F} étaient choisis de telle sorte que tous les points du système demeurent immobiles lorsque \mathcal{F} varie seul.

Dans ce cas, on a nécessairement, que le système soit ou non en équilibre,

$$\Theta' = \Theta = f_{\mathcal{F}} = 0.$$

Soit $\mathcal{F}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \varpi)$ le potentiel thermodynamique du système. Son énergie interne $U(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \varpi)$ est donnée par l'égalité (29), qui devient

$$(33) \quad U = \frac{1}{E} \left[\mathcal{F} - \frac{F(\varpi)}{F'(\varpi)} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \varpi} \right].$$

D'après l'égalité (28), l'entropie $S(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \varpi)$ du système devient

$$(34) \quad S = - \frac{1}{E} \frac{1}{F'(\varpi)} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \varpi}.$$

Dans une transformation quelconque, effectuée sous l'action de forces extérieures $A', B', \dots, L', \Theta'$, le système dégage une quantité de chaleur dQ' donnée par

$$(35) \quad E dQ' + \delta \sum \frac{mv^2}{2} = - \delta \left[\mathcal{F} - \frac{F(\varpi)}{F'(\varpi)} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \varpi} \right] + A' \delta \alpha + B' \delta \beta + \dots + L' \delta \lambda.$$

Si le système se meut librement sous l'action des forces extérieures, cette égalité se réduit à

$$E dQ = - \delta \left[\mathcal{F} - \frac{F(\varpi)}{F'(\varpi)} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \varpi} \right] + A \delta \alpha + B \delta \beta + \dots + L \delta \lambda.$$

En vertu des équations (25), on a

$$A \delta \alpha + B \delta \beta + \dots + L \delta \lambda = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} \delta \alpha + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} \delta \beta + \dots + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} \delta \lambda = \delta \mathcal{F} - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \varpi} \delta \varpi.$$

On a donc

$$(36) \quad E dQ = \delta \left[\frac{F(\varpi)}{F'(\varpi)} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \varpi} \right] - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \varpi} \delta \varpi$$

Dans le cas particulier où la modification est *isothermique*, cette égalité se réduit à

$$(37) \quad E dQ = \frac{F(\varpi)}{F'(\varpi)} \delta \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \varpi}.$$

D'après les égalités (27) et (30), les coefficients calorifiques du

système en équilibre ont pour valeurs

$$(38) \quad \left\{ \begin{array}{l} R_\alpha = -\frac{1}{E} \frac{F(\xi)}{F'(\xi)} \frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial \alpha \partial \xi}, \\ R_\beta = -\frac{1}{E} \frac{F(\xi)}{F'(\xi)} \frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial \beta \partial \xi}, \\ \dots\dots\dots, \\ R_\lambda = -\frac{1}{E} \frac{F(\xi)}{F'(\xi)} \frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial \lambda \partial \xi}, \\ C = -\frac{1}{E} \left\{ \frac{F(\xi)}{F'(\xi)} \frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial \xi^2} - \frac{F(\xi) F''(\xi)}{[F'(\xi)]^2} \frac{\partial \bar{x}}{\partial \xi} \right\}. \end{array} \right.$$

Nous arrivons ainsi à cette belle proposition de M. Massieu :

Lorsque les paramètres sont choisis comme nous venons de l'indiquer, l'énergie interne du système, son entropie, les coefficients mécaniques et thermiques du système en équilibre, s'expriment tous au moyen des dérivées partielles du premier et du second ordre de son potentiel thermodynamique interne.

Imaginons un système dans lequel les paramètres sont choisis comme nous venons de l'indiquer; lorsque ξ varie seul, les forces extérieures n'effectuent aucun travail; supposons ce système soumis à des forces A', B', \dots, L' , qui sont ou ne sont pas celles qui peuvent le maintenir en équilibre; supposons enfin que, lorsque la température est maintenue constante, ces forces admettent un potentiel Ω , fonction de $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi$, de telle sorte que l'on ait

$$\begin{aligned} A' &= -\frac{\partial \Omega}{\partial \alpha}, \\ B' &= -\frac{\partial \Omega}{\partial \beta}, \\ &\dots\dots\dots, \\ L' &= -\frac{\partial \Omega}{\partial \lambda}. \end{aligned}$$

L'égalité (35) deviendra alors

$$E dQ' + \delta \sum \frac{m v^2}{2} = -\delta \left[\bar{x} - \frac{F(\xi)}{F'(\xi)} \frac{\partial \bar{x}}{\partial \xi} \right] - \delta \Omega + \frac{\partial \Omega}{\partial \xi} \delta \xi.$$

Mais, dans ce cas, le système admet un potentiel thermodynamique

total, défini par l'égalité

$$(23) \quad \Phi = \mathcal{F} + \Omega.$$

On a donc

$$(39) \quad E dQ' + \delta \sum \frac{mv^2}{2} = - \delta \left[\Phi - \frac{F(\xi)}{F'(\xi)} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right] - \delta \left[\frac{F(\xi)}{F'(\xi)} \right] + \frac{\partial \Omega}{\partial \xi} \delta \xi.$$

Dans le cas particulier où la fonction Ω ne dépend pas de ξ , on a

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \xi} = 0$$

et cette formule prend la forme beaucoup plus simple

$$(40) \quad E dQ' + \delta \sum \frac{mv^2}{2} = - \delta \left[\Phi - \frac{F(\xi)}{F'(\xi)} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right].$$

Toutes nos formules se simplifient si nous prenons pour température la température absolue elle-même; nous avons alors

$$\xi = T, \quad F(\xi) = T;$$

si nous nous plaçons, en outre, dans les conditions où

$$\Theta' = \Theta = f_{\xi} = 0,$$

nos formules (33), (34), (31), (35), (36), (39) et (40) deviennent

$$(33 \text{ bis}) \quad U = \frac{1}{E} \left(\mathcal{F} - T \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right),$$

$$(34 \text{ bis}) \quad S = - \frac{1}{E} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T},$$

$$(31 \text{ bis}) \quad \left\{ \begin{array}{l} R_{\alpha} = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T}, \\ R_{\beta} = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T}, \\ \dots\dots\dots, \\ R_{\lambda} = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial T}, \\ C = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2}. \end{array} \right.$$

nouvelles variables, *qui peut fort bien n'être plus uniforme*. Désignons-la par

$$\mathcal{J}(A, B, \dots, L, \varepsilon).$$

Si les quantités A, B, \dots, L sont maintenues constantes, on aura

$$A \delta\alpha + B \delta\beta + \dots + L \delta\lambda = \delta(A\alpha + B\beta + \dots + L\lambda).$$

Dans ce cas, par conséquent, les forces extérieures constantes A, B, \dots, L admettent un potentiel

$$\Omega = - (A\alpha + B\beta + \dots + L\lambda),$$

et la fonction

$$\mathcal{J}(A, B, \dots, L)$$

est le *potentiel thermodynamique total d'un système soumis aux forces constantes* A, B, \dots, L .

L'égalité (44) nous donne

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial A} &= \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial A} + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial A} + \dots + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial A} \\ &\quad - A \frac{\partial \alpha}{\partial A} - B \frac{\partial \beta}{\partial A} - \dots - L \frac{\partial \lambda}{\partial A} - \alpha. \end{aligned}$$

Mais les égalités (41) et (42) donnent

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} - A &= 0, \\ \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} - B &= 0, \\ \dots\dots\dots, \\ \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} - L &= 0. \end{aligned}$$

On obtient donc ainsi la première des égalités

$$(45) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha = - \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial A}, \\ \beta = - \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial B}, \\ \dots\dots\dots, \\ \lambda = - \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial L}; \end{array} \right.$$

et l'on peut écrire

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial \mathfrak{E}} = & \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial \mathbf{A} \partial \mathfrak{E}} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \alpha} + \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial \mathbf{B} \partial \mathfrak{E}} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial \alpha} + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial \mathbf{L} \partial \mathfrak{E}} \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \alpha} \\ & + \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \mathbf{A}} \right) \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathfrak{E}} + \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \mathbf{B}} \right) \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial \mathfrak{E}} + \dots + \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \mathbf{L}} \right) \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \mathfrak{E}} \\ & + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathfrak{E}}. \end{aligned}$$

Mais, d'après les égalités (45), on a

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \mathbf{A}} \right) &= - \frac{\partial \alpha}{\partial \alpha} = -1, \\ \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \mathbf{B}} \right) &= - \frac{\partial \beta}{\partial \alpha} = 0, \\ &\dots\dots\dots, \\ \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \mathbf{L}} \right) &= - \frac{\partial \lambda}{\partial \alpha} = 0. \end{aligned}$$

On a donc

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial \mathfrak{E}} = \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial \mathbf{A} \partial \mathfrak{E}} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \alpha} + \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial \mathbf{B} \partial \mathfrak{E}} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial \alpha} + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial \mathbf{L} \partial \mathfrak{E}} \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \alpha}.$$

D'autre part, d'après la première des égalités (38), on a

$$\mathbf{R}_\alpha = - \frac{1}{\mathbf{E}} \frac{\mathbf{F}(\mathfrak{E})}{\mathbf{F}'(\mathfrak{E})} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial \mathfrak{E}}.$$

On a donc la première des égalités

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_\alpha &= - \frac{1}{\mathbf{E}} \frac{\mathbf{F}(\mathfrak{E})}{\mathbf{F}'(\mathfrak{E})} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial \mathbf{A} \partial \mathfrak{E}} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \alpha} + \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial \mathbf{B} \partial \mathfrak{E}} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial \alpha} + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial \mathbf{L} \partial \mathfrak{E}} \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \alpha} \right), \\ \mathbf{R}_\beta &= - \frac{1}{\mathbf{E}} \frac{\mathbf{F}(\mathfrak{E})}{\mathbf{F}'(\mathfrak{E})} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial \mathbf{A} \partial \mathfrak{E}} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \beta} + \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial \mathbf{B} \partial \mathfrak{E}} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial \beta} + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial \mathbf{L} \partial \mathfrak{E}} \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \beta} \right), \\ &\dots\dots\dots, \\ \mathbf{R}_\lambda &= - \frac{1}{\mathbf{E}} \frac{\mathbf{F}(\mathfrak{E})}{\mathbf{F}'(\mathfrak{E})} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial \mathbf{A} \partial \mathfrak{E}} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \lambda} + \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial \mathbf{B} \partial \mathfrak{E}} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial \lambda} + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial \mathbf{L} \partial \mathfrak{E}} \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \lambda} \right); \end{aligned}$$

les autres s'obtiennent de même.

donne aussi

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mathcal{E}^2} = \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial \mathcal{E}^2} + \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial A \partial \mathcal{E}} \frac{\partial A}{\partial \mathcal{E}} + \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial B \partial \mathcal{E}} \frac{\partial B}{\partial \mathcal{E}} + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial L \partial \mathcal{E}} \frac{\partial L}{\partial \mathcal{E}}.$$

On en déduit, en tenant compte des égalités (48),

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{E} \left\{ \frac{F(\mathcal{E})}{F'(\mathcal{E})} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mathcal{E}^2} - \frac{F(\mathcal{E}) F''(\mathcal{E})}{[F'(\mathcal{E})]^2} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathcal{E}} \right\} \\ & = - \frac{1}{E} \left\{ \frac{F(\mathcal{E})}{F'(\mathcal{E})} \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial \mathcal{E}^2} - \frac{F(\mathcal{E}) F''(\mathcal{E})}{[F'(\mathcal{E})]^2} \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \mathcal{E}} \right\} \\ & \quad + \rho_A \frac{\partial A}{\partial \mathcal{E}} + \rho_B \frac{\partial B}{\partial \mathcal{E}} + \dots + \rho_L \frac{\partial L}{\partial \mathcal{E}}, \end{aligned}$$

ou bien, en tenant compte de la dernière des égalités (38) et de la dernière des égalités (46),

$$(52) \quad \gamma = - \frac{1}{E} \left\{ \frac{F(\mathcal{E})}{F'(\mathcal{E})} \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial \mathcal{E}^2} - \frac{F(\mathcal{E}) F''(\mathcal{E})}{[F'(\mathcal{E})]^2} \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \mathcal{E}} \right\}.$$

Les égalités (45), (48), (50), (51), (52) conduisent à la conclusion suivante :

Si, pour un système, on connaît la fonction

$$\mathcal{J}(A, B, \dots, L, \mathcal{E}),$$

on sait, par de simples différentiations, obtenir les valeurs que les paramètres $\alpha, \beta, \dots, \gamma$ prennent, à la température \mathcal{E} , dans le système en équilibre sous l'action des forces A, B, ..., L, l'énergie interne du système, son entropie et tous ses coefficients calorifiques.

C'est à M. Massieu qu'est due cette belle proposition.

Le rôle que joue la fonction \mathcal{J} lorsque l'on prend pour variables les quantités A, B, ..., L, \mathcal{E} est tout à fait analogue au rôle que joue la fonction \mathcal{F} lorsque l'on prend pour variables les quantités $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathcal{E}$. Aussi M. Massieu donne-t-il aux deux fonctions \mathcal{F} et \mathcal{J} le nom de *fonctions caractéristiques*.

Si l'on prend pour température la température absolue, les égalités (48), (50), (51), (52) deviennent

$$(48 \text{ bis}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho_A = -\frac{1}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial A \partial T}, \\ \rho_B = -\frac{1}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial B \partial T}, \\ \dots\dots\dots, \\ \rho_L = -\frac{1}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial L \partial T}, \end{array} \right.$$

$$(50 \text{ bis}) \quad S = -\frac{1}{E} \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial T},$$

$$(51 \text{ bis}) \quad U = \frac{1}{E} \left(\mathcal{J} - T \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial T} - A \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial A} - B \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial B} - \dots - L \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial L} \right),$$

$$(52 \text{ bis}) \quad \gamma = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial T^2}.$$

