JOURNAL

DE

MATHÉMATIQUES

PURES ET APPLIQUÉES

FONDÉ EN 1836 ET PUBLIÉ JUSQU'EN 1874

PAR JOSEPH LIOUVILLE

P. DUHEM

Sur l'égalité de Clausius

Journal de mathématiques pures et appliquées 5e série, tome 5 (1899), p. 175-190.

<http://www.numdam.org/item?id=JMPA_1899_5_5__175_0>

Sur l'égalité de Clausius;

PAR M. P. DUHEM.

Tout le monde connaît la forme sous laquelle Clausius a étendu le théorème de Carnot à tous les cycles réversibles et la méthode qui lui a permis de déduire du théorème de Carnot cette forme plus générale. G. Kirchhoff ([1]) a quelque peu modifié cette méthode sans en changer l'esprit essentiel.

Ces démonstrations ne peuvent être rendues rigoureuses que moyennant l'emploi de précautions longues et minutieuses; dans la seconde Partie ([2]) de notre *Commentaire aux principes de la Thermodynamique,* au Chapitre III, nous avons indiqué quelles précautions exigeait la démonstration de Clausius; ce que nous avons dit pourrait être presque textuellement répété en ce qui concerne la démonstration de G. Kirchhoff.

Nous nous proposons d'indiquer ici une démonstration qui, tout en étant susceptible de la même rigueur, nous semble plus brève et plus élégante.

Nous supposerons établi que, pour tout cycle de Carnot réversible décrit entre les températures (lues sur un thermomètre quel-

---

([1]) G. KIRCHHOFF, *Vorlesungen über die Theorie der Wärme*, p. 58 (Leipzig, 1894).

([2]) *Journal de Mathématiques pures et appliquées,* 4e série, t. IX, p. 293; 1893.

conque) $\mathfrak{S}$, $\mathfrak{S}'$, *on a l'égalité*

$$\frac{Q}{F(\mathfrak{S})} + \frac{Q'}{F(\mathfrak{S}')} = 0, \tag{1}$$

$F(\mathfrak{S})$ étant la température absolue qui correspond à la température $\mathfrak{S}$, lue sur un thermomètre quelconque, et Q, Q' désignant les quantités de chaleur dégagées par le système pendant qu'il parcourt respectivement l'isotherme relative à la température $\mathfrak{S}$ et l'isotherme relative à la température $\mathfrak{S}'$.

Nous garderons ensuite tout ce qui a été dit aux n^{os} **1** et **2** du Chapitre III du Mémoire considéré, sauf, toutefois, une phrase du n° **2**. Cette phrase est la suivante :

« Nous admettrons qu'un espace à adiabatiques réversibles ne se ferme jamais sur lui-même comme une ligne fermée ou une surface fermée, mais qu'il forme toujours un espace simplement connexe s'étendant jusqu'aux limites du champ des valeurs de α, β, ..., λ, $\mathfrak{S}$. »

Cette phrase énonce une restriction inutile ; elle doit être supprimée.

Les équations d'équilibre du système étant

$$\left\{\begin{aligned} A &= f_\alpha(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mathfrak{S}),\\ B &= f_\beta(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mathfrak{S}),\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\ L &= f_\lambda(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mathfrak{S}),\\ \Theta &= f_\mathfrak{S}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mathfrak{S}),\end{aligned}\right. \tag{2}$$

les coefficients calorifiques du système en équilibre sont des fonctions de α, β, ..., λ, $\mathfrak{S}$ définies par les égalités

$$\left\{\begin{aligned} R_\alpha &= \frac{\partial U}{\partial \alpha} - \frac{f_\alpha}{E},\\ R_\beta &= \frac{\partial U}{\partial \beta} - \frac{f_\beta}{E},\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\ R_\lambda &= \frac{\partial U}{\partial \lambda} - \frac{f_\lambda}{E},\\ C &= \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{S}} - \frac{f_\mathfrak{S}}{E},\end{aligned}\right. \tag{3}$$

où E est l'équivalent mécanique de la chaleur et U l'énergie interne, *fonction continue et uniforme* de $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mathfrak{S}$.

Nous supposerons que $R_\alpha, R_\beta, \ldots, R_\lambda$, C sont, ainsi que leurs dérivées partielles du premier ordre par rapport à $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mathfrak{S}$, des fonctions continues de $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mathfrak{S}$.

Nous remplacerons les développements donnés à partir du n° **3** du Mémoire cité par les suivants :

3. *Propriété fondamentale des cycles isothermiques.* — Considérons un cycle isothermique réversible ; un tel cycle peut évidemment être regardé comme un cycle de Carnot particulier dans lequel les deux températures limites $\mathfrak{S}$, $\mathfrak{S}'$ sont égales entre elles. L'égalité (1) conduit alors au théorème suivant :

Si un système décrit un cycle isothermique réversible, il dégage une quantité totale de chaleur égale à o.

La quantité de chaleur dégagée durant une des modifications isothermiques élémentaires, dont la suite constitue le cycle, a pour valeur

$$dQ = -(R_\alpha\, d\alpha + R_\beta\, d\beta + \ldots + R_\lambda\, d\lambda).$$

Le théorème précédent donne donc, en vertu des égalités (3),

$$\begin{aligned} o = \int \left(\frac{\partial U}{\partial \alpha}\, d\alpha + \frac{\partial U}{\partial \beta}\, d\beta + \ldots + \frac{\partial U}{\partial \lambda}\, d\lambda\right) \\ - \frac{1}{E}\int (f_\alpha\, d\alpha + f_\beta\, d\beta + \ldots + f_\lambda\, d\lambda). \end{aligned}$$

Or, la fonction U étant une fonction uniforme et continue de α, $\beta, \ldots, \lambda, \mathfrak{S}$, la première intégrale, étendue à un cycle le long duquel la température $\mathfrak{S}$ demeure invariable, est égale à o. L'égalité précédente devient donc

$$(4) \qquad \int (f_\alpha\, d\alpha + f_\beta\, d\beta + \ldots + f_\lambda\, d\lambda) = o,$$

ce qu'on peut énoncer de la manière suivante :

Lorsqu'un système parcourt un cycle isothermique réversible, le *travail effectué, durant le parcours de ce cycle, par les actions extérieures qui, à chaque instant, le maintiennent en équilibre, est égal à* 0.

Ce théorème a été donné par J. Moutier.

Considérons dans l'espace des $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta$, une ligne fermée quelconque le long de laquelle ϑ garde une valeur constante. En vertu du corollaire énoncé au n° **1** du Mémoire cité, cette ligne peut toujours être regardée comme le tracé d'un cycle isothermique réversible auquel l'égalité (4) est applicable.

Il existe une fonction $\mathcal{G}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta)$ *telle que l'on ait*

$$f_\alpha = \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \alpha}, \qquad f_\beta = \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \beta}, \qquad \ldots, \qquad f_\lambda = \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \lambda}. \tag{5}$$

Lorsque ϑ *est maintenu constant, cette fonction est une fonction uniforme et continue de* $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$.

On peut toujours lui ajouter une fonction arbitraire de ϑ.

4. *Continuité et uniformité de la fonction* $\mathcal{G}$. — Si la température ϑ varie, la fonction $\mathcal{G}$ peut n'être plus une fonction uniforme et continue des variables $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta$. A cet égard, nous poserons successivement deux questions :

1° *Peut-il exister, dans l'espace à n dimensions des* $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta$, *un espace* D *à* $(n-1)$ *dimensions tel que la fonction* $\mathcal{G}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta)$ *varie d'une manière discontinue lorsque le point* $(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta)$, *se déplaçant d'une manière continue, vient à traverser cet espace?*

La fonction $\mathcal{G}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta)$ devant varier d'une manière continue le long de tout chemin isothermique, on voit qu'aucune ligne isothermique ne peut traverser l'espace D; cet espace est donc isothermique.

Si la fonction $\mathcal{G}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta)$ *est discontinue le long d'un espace* D, *à* $(n-1)$ *dimensions, tracé dans l'espace des* $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta$, *la température a la même valeur en tous les points de l'espace* D.

Menons, s'il en existe, au travers de l'espace à n dimensions des $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta$, les espaces isothermiques D, D′, D″, ... le long desquels la fonction $\mathcal{G}$ peut être discontinue; soient $\theta, \theta', \theta'', \ldots$ les températures auxquelles correspondent ces espaces. Ces espaces à $n-1$ dimensions divisent l'espace des $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta$ en espace à n dimensions partiels, tels qu'au sein de chacun d'eux la fonction $\mathcal{G}$ varie d'une manière continue; ainsi la fonction $\mathcal{G}$ sera assurément continue si la température ϑ demeure comprise entre θ et θ'. Mais, dans ce domaine, cette fonction peut n'être pas uniforme. D'où la question suivante :

2° *Dans une région de l'espace des $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta$, où elle varie d'une manière continue, la fonction $\mathcal{G}$ admet-elle un espace critique* C *à $(n-2)$ dimensions?*

Un tel espace critique est d'ailleurs défini de la manière suivante :

Si deux cycles γ, γ', tracés dans la région considérée, peuvent être amenés à coïncider comme forme et sens de parcours sans que ni l'un ni l'autre rencontre l'espace C, les deux intégrales $\int_\gamma d\mathcal{G}$, $\int_{\gamma'} d\mathcal{G}$ ont la même valeur. Si, pour venir d'un mouvement continu se superposer au cycle γ, le cycle γ' doit avoir avec l'espace C au moins une rencontre, et s'il n'est pas nécessaire qu'il ait plus d'une rencontre, les deux intégrales $\int_\gamma d\mathcal{G}$, $\int_{\gamma'} d\mathcal{G}$ ont des valeurs différentes.

Considérons d'abord deux cycles γ, γ', isothermes et relatifs à la même température ϑ. La fonction $\mathcal{G}$ étant uniforme et continue lorsque ϑ ne varie pas, les deux intégrales $\int_\gamma d\mathcal{G}$, $\int_{\gamma'} d\mathcal{G}$ auront la même valeur. On en conclut sans peine que l'espace isothermique considéré ne peut avoir, en commun avec l'espace critique C à $(n-2)$ dimensions, un ou plusieurs domaines à $(n-3)$ dimensions; s'il en était ainsi, en effet, on pourrait tracer en l'espace isothermique considéré un cycle γ susceptible de se réduire à un circuit évanouissant sans tendre vers un point de l'un des domaines à $(n-3)$ dimensions, et aussi un cycle γ', susceptible de tendre vers un point de l'un de ces domaines; il est clair que, pour amener le circuit γ' à coïncider avec le circuit γ, il serait nécessaire et suffisant de rencontrer une fois et une seule l'espace critique C, en sorte que $\int_\gamma d\mathcal{G}$ et $\int_{\gamma'} d\mathcal{G}$ auraient des valeurs différentes, contrairement à ce que nous venons de démontrer.

Donc, deux faits peuvent se présenter :

Ou bien l'espace isothermique $\mathfrak{F}$ ne rencontre pas l'espace critique C;

Ou bien l'espace isothermique $\mathfrak{F}$ a, avec l'espace critique C, en commun, un domaine continu à $(n-2)$ dimensions. D'où le théorème suivant :

Si, dans une région où elle varie d'une manière continue, la fonction $\mathcal{G}$ admet certains espaces critiques C, C′, ... à $(n-2)$ dimensions, chacun de ces espaces appartient en entier à un espace isotherme à $(n-1)$ dimensions.

Soit $\mathfrak{F} = t$ l'équation qui caractérise un espace isothermique I, supposé contenir un espace critique C. Soient $t' < t$ et $t'' < t$ deux températures telles que, lorsque $\mathfrak{F}$ varie entre les limites t', t'', la fonction $\mathcal{G}$ varie d'une manière continue et n'admette pas d'autre espace critique que l'espace C. Proposons-nous d'étudier la valeur de $\int d\mathcal{G}$ le long de cycles non isothermiques rencontrant l'espace I; pour ne point entrer en d'inutiles complications, considérons seulement les cycles qui percent l'espace I en deux points : l'un, M, où la température passe de valeurs inférieures à t à des valeurs supérieures à t; l'autre, N, où la température passe de valeurs supérieures à t à des valeurs inférieures à t.

Il est clair que deux cycles pour lesquels les points M, N sont les mêmes peuvent être amenés à coïncider sans que ni l'un ni l'autre rencontre l'espace C; $\int d\mathcal{G}$ a donc pour ces deux cycles la même valeur. Pour connaître cette valeur, on peut donner une forme particulière au cycle qui passe par les points M, N. Supposons que les $(n-1)$ égalités

$$(6) \qquad R_\alpha = 0, \qquad R_\beta = 0, \qquad \ldots, \qquad R_\lambda = 0$$

ne soient simultanément vérifiées ni au point M, ni au point N.

On pourra alors, par chacun de ces points, mener au moins d'une manière une ligne infiniment petite vérifiant l'équation

$$R_\alpha d\alpha + R_\beta d\beta + \ldots + R_\lambda d\lambda + C d\mathfrak{T} = 0$$

et représentant par conséquent une modification adiabatique, sans que l'on ait le long de cette ligne

$$d\mathfrak{T} = 0.$$

Au point M, menons une telle ligne infiniment petite, du point m, où $\mathfrak{T} = t - \varepsilon$, au point m', où $\mathfrak{T} = t + \varepsilon$. De même, au point N, menons une telle ligne infiniment petite, du point n, où $\mathfrak{T} = t - \varepsilon$, au point n', où $\mathfrak{T} = t + \varepsilon$. Joignons les points m, n par une ligne isothermique, de température $(t - \varepsilon)$, et les points m', n' par une ligne isothermique, de température $(t + \varepsilon)$.

Le long du cycle $mm'n'nm$, l'intégrale $\int d\mathcal{G}$ a la valeur que nous nous proposons de calculer; d'ailleurs $\int_{mm'} d\mathcal{G}$ et $\int_{n'n} d\mathcal{G}$ étant visiblement des quantités infiniment petites, l'intégrale dont nous voulons calculer la valeur diffère infiniment peu de

$$\int_{m'n'} d\mathcal{G} + \int_{nm} d\mathcal{G}.$$

Mais le cycle considéré est un cycle de Carnot réversible, auquel l'égalité (1) est applicable. En vertu des relations (3) et (5), cette égalité devient

$$(7)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{U(m') - U(n')}{F(t+\varepsilon)} + \frac{U(n) - U(m)}{F(t-\varepsilon)} \\ &\quad + \frac{1}{EF(t+\varepsilon)} \int_{m'n'} \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \beta} d\beta + \ldots + \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \lambda} d\lambda \right) \\ &\quad + \frac{1}{EF(t-\varepsilon)} \int_{nm} \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \beta} d\beta + \ldots + \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \lambda} d\lambda \right) = 0. \end{aligned}\right.$$

La fonction U étant uniforme et continue, la somme qui figure à la première ligne est infiniment petite. Si l'on observe que le long des lignes $m'n'$, nm, ϑ ne varie pas, on voit que l'égalité précédente entraîne la conséquence suivante : La quantité

$$\frac{1}{F(t+\varepsilon)}\int_{m'n'} d\mathcal{G} + \frac{1}{F(t-\varepsilon)}\int_{nm} d\mathcal{G}$$

est infiniment petite. Cette proposition équivaut d'ailleurs à celle-ci : La quantité

$$\int_{m'n'} d\mathcal{G} + \int_{nm} d\mathcal{G}$$

est infiniment petite; ou enfin à celle-ci :

Prise le long d'un cycle qui est tracé dans une région où $\mathcal{G}$ varie d'une manière continue et qui rencontre l'espace I, *l'intégrale*

$$\int d\mathcal{G}$$

est égale à 0, *pourvu qu'en aucun des points de rencontre du cycle et de l'espace* I *les* $(n-1)$ *égalités* (6) *ne soient simultanément vérifiées.*

Cette proposition, à son tour, entraîne cette autre :

Si, dans l'une des régions où $\mathcal{G}$ est fonction continue de $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta$, *il n'existe aucun domaine à* $(n-1)$ *dimensions, d'étendue finie, en tout point duquel on ait les* n *égalités*

$$(8)\qquad \begin{cases} \vartheta = \text{const.}, \\ R_\alpha = 0, \quad R_\beta = 0, \quad \ldots, \quad R_\lambda = 0, \end{cases}$$

dans cet espace, la fonction $\mathcal{G}$ est fonction uniforme des variables $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta$.

S'il existe un domaine d'étendue finie, à $(n-1)$ *dimensions, en tout point duquel les égalités* (8) *sont vérifiées, il se peut que la* *fonction $\mathcal{G}$ ne soit pas uniforme. Le domaine en question forme alors une coupure artificielle transformant la fonction $\mathcal{G}$ en fonction uniforme, mais discontinue.*

Considérons maintenant un espace isothermique D, représenté par l'équation $\mathfrak{F} = t$, qui puisse être pour la fonction $\mathcal{G}$ un espace de discontinuité. Nous pourrons toujours, d'après ce qui précède, trouver deux températures : l'une, t', inférieure à t; l'autre, t'', supérieure à t, telles que la fonction $\mathcal{G}$ soit continue et uniforme lorsque la température varie entre t' et t, et aussi continue et uniforme lorsque la température varie entre t et t''.

Cela étant, prenons, en l'espace D, deux points M, N, tels que les égalités (6) ne soient simultanément vérifiées ni au point M, ni au point N. Par ces points faisons, comme dans le raisonnement précédent, passer un cycle de Carnot $m\,m'\,n'\,n\,m$ et appliquons l'égalité (1). Nous obtiendrons ainsi l'égalité (7) que nous pourrons écrire

$$\left[\frac{U(m')}{F(t+\varepsilon)} - \frac{U(m)}{F(t-\varepsilon)}\right] + \left[\frac{U(n')}{F(t+\varepsilon)} - \frac{U(n)}{F(t-\varepsilon)}\right]$$
$$- \frac{1}{E}\left[\frac{\mathcal{G}(m')}{F(t-\varepsilon)} - \frac{\mathcal{G}(m)}{F(t-\varepsilon)}\right] + \frac{1}{E}\left[\frac{\mathcal{G}(n')}{F(t+\varepsilon)} - \frac{\mathcal{G}(n)}{F(t-\varepsilon)}\right] = 0.$$

Faisons tendre ε vers zéro. Comme l'énergie interne U est une fonction continue, chacun des deux premiers termes entre crochets tend vers zéro, et il reste

$$\text{Lim}[\mathcal{G}(m') - \mathcal{G}(m)] = \text{Lim}[\mathcal{G}(n') - \mathcal{G}(n)].$$

Lors donc que la température, en croissant, passe par la valeur t, la fonction $\mathcal{G}$ augmente d'une quantité C (qui peut être 0) indépendante des valeurs de $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ au point où l'espace D a été traversé, à moins qu'en ce point les équations (6) ne soient toutes vérifiées.

Mais à la fonction $\mathcal{G}$ on peut toujours ajouter, sans manquer à aucune des conditions auxquelles elle doit satisfaire, une fonction arbitraire de la température, continue ou discontinue. En particulier, nous pouvons ajouter à la fonction $\mathcal{G}$ une fonction de la température, discontinue en tout point de l'espace D, et croissant brusquement de

$(-\mathrm{C})$ lorsque $\mathfrak{S}$, en croissant, passe par la valeur t. La nouvelle fonction $\mathcal{G}$ variera alors d'une manière continue lorsque le point figuratif traversera l'espace D, à moins que cet espace ne contienne un domaine fini, à $(n-1)$ dimensions, en tout point duquel les égalités (8) seraient vérifiées.

Nous arrivons donc à la conclusion suivante :

On peut toujours supposer que la fonction $\mathcal{G}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mathfrak{S})$ qui figure dans les égalités (5) est une fonction continue et uniforme des variables $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mathfrak{S}$, pourvu que l'on exclue du champ de variation de ces variables tout domaine à $(n-1)$ dimensions, d'étendue finie, en tout point duquel les équations

$$(8)\qquad \begin{cases} \mathfrak{S} = \text{const.}, \\ \mathrm{R}_\alpha = 0, \qquad \mathrm{R}_\beta = 0, \qquad \ldots, \qquad \mathrm{R}_\lambda = 0, \end{cases}$$

seraient simultanément vérifiées.

Ce n'est que par une HYPOTHÈSE que nous pouvons nous débarrasser de cette dernière restriction et dire :

En toutes circonstances, on peut supposer la fonction $\mathcal{G}$ continue et uniforme dans tout l'espace des $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mathfrak{S}$.

5. *Emploi du cycle de Carnot élémentaire.* — Considérons, dans l'espace des $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mathfrak{S}$, un point où l'on n'ait pas les $(n-1)$ égalités

$$(5)\qquad \mathrm{R}_\alpha = 0, \qquad \mathrm{R}_\beta = 0, \qquad \ldots, \qquad \mathrm{R}_\lambda = 0.$$

Admettons qu'*au voisinage de ce point les fonctions* $\mathrm{R}_\alpha, \mathrm{R}_\beta, \ldots, \mathrm{R}_\lambda$, C *soient continues et admettent des dérivées partielles.* Alors, au voisinage du point considéré, la fonction $\mathcal{G}$ est certainement continue et uniforme; en outre, l'équation

$$\mathrm{R}_\alpha\, d\alpha + \mathrm{R}_\beta\, d\beta + \ldots + \mathrm{R}_\lambda\, d\lambda + \mathrm{C}\, d\mathfrak{S} = 0$$

n'a pas pour conséquence

$$d\mathfrak{S} = 0,$$

en sorte que, par le point considéré et par les points voisins, on peut mener au moins une ligne adiabatique réversible qui ne soit pas une ligne isothermique et ne soit pas tangente à une ligne isothermique.

Soit $1(\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \vartheta)$ le point considéré. Par ce point menons une isothermique réversible 1-2 qui nous amène au point infiniment voisin $2(\alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2, \vartheta)$. Soit ϑ' une température infiniment voisine de ϑ. Par le point 1 menons (ce qui est possible) une adiabatique réversible 1-1′ le long de laquelle on n'ait pas $d\vartheta = 0$. Sur cette adiabatique se trouve un point

$$1'(\alpha'_1, \beta'_1, \ldots, \lambda'_1, \vartheta),$$

infiniment voisin du point 1 où la température est ϑ'. De même, par le point 2, menons une adiabatique réversible 2-2′, le long de laquelle on n'ait pas $d\vartheta = 0$. Sur cette adiabatique se trouve un point

$$2'(\alpha'_2, \beta'_2, \ldots, \lambda'_2, \vartheta'),$$

infiniment voisin du point 2, où la température est ϑ'. Relions les points 1′, 2′ par une isothermique réversible 1′-2′.

Le cycle 1-2-2′-1′-1 est un cycle de Carnot réversible auquel on peut appliquer l'égalité (1).

Cette égalité nous donnera l'égalité

$$\frac{R_{\alpha_1}(\alpha_2 - \alpha_1) + R_{\beta_1}(\beta_2 - \beta_1) + \ldots + R_{\lambda_1}(\lambda_2 - \lambda_1)}{F(\vartheta)}$$
$$- \frac{R'_{\alpha_1}(\alpha'_2 - \alpha'_1) + R'_{\beta_1}(\beta'_2 - \beta'_1) + \ldots + R'_{\lambda_1}(\lambda'_2 - \lambda'_1)}{F(\vartheta')} = 0,$$

égalité dans laquelle

$$R'_{\alpha_1} = R_\alpha(\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \vartheta),$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$R'_{\alpha_1} = R_\alpha(\alpha'_1, \beta'_1, \ldots, \lambda'_1, \vartheta'),$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

En négligeant les infiniment petits d'ordre supérieur au second, l'égalité précédente peut s'écrire

$$
(9)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\frac{\dfrac{d\mathrm{F}(\mathfrak{Z})}{d\mathfrak{Z}}[\mathrm{R}_{\alpha_1}(\alpha_2-\alpha_1)+\mathrm{R}_{\beta_1}(\beta_2-\beta_1)+\ldots+\mathrm{R}_{\lambda_1}(\lambda_2-\lambda_1)](\mathfrak{Z}'-\mathfrak{Z})}{[\mathrm{F}(\mathfrak{Z})]^2}\\
&-\frac{\left[\dfrac{\partial\mathrm{R}_{\alpha_1}}{\partial\mathfrak{Z}}(\alpha_2-\alpha_1)+\dfrac{\partial\mathrm{R}_{\beta_1}}{\partial\mathfrak{Z}}(\beta_2-\beta_1)+\ldots+\dfrac{\partial\mathrm{R}_{\lambda_1}}{\partial\mathfrak{Z}}(\lambda_2-\lambda_1)\right](\mathfrak{Z}'-\mathfrak{Z})}{\mathrm{F}(\mathfrak{Z})}\\
&-\frac{1}{\mathrm{F}(\mathfrak{Z})}\Bigg\{\left[\frac{\partial\mathrm{R}_{\alpha_1}}{\partial\alpha_1}(\alpha'_1-\alpha_1)+\frac{\partial\mathrm{R}_{\alpha_1}}{\partial\beta_1}(\beta'_1-\beta_1)+\ldots+\frac{\partial\mathrm{R}_{\alpha_1}}{\partial\lambda_1}(\lambda'_1-\lambda_1)\right](\alpha'_2-\alpha'_1)\\
&\qquad+\left[\frac{\partial\mathrm{R}_{\beta_1}}{\partial\alpha_1}(\alpha'_1-\alpha_1)+\frac{\partial\mathrm{R}_{\beta_1}}{\partial\beta_1}(\beta'_1-\beta_1)+\ldots+\frac{\partial\mathrm{R}_{\beta_1}}{\partial\lambda_1}(\lambda'_1-\lambda_1)\right](\beta'_2-\beta'_1)\\
&\qquad+\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\qquad+\left[\frac{\partial\mathrm{R}_{\lambda_1}}{\partial\alpha_1}(\alpha'_1-\alpha_1)+\frac{\partial\mathrm{R}_{\lambda_1}}{\partial\beta_1}(\beta'_1-\beta_1)+\ldots+\frac{\partial\mathrm{R}_{\lambda_1}}{\partial\lambda_1}(\lambda'_1-\lambda_1)\right](\lambda'_2-\lambda'_1)\Bigg\}\\
&-\frac{1}{\mathrm{F}(\mathfrak{Z})}[\mathrm{R}_{\alpha_1}(\alpha'_2-\alpha'_1-\alpha_2+\alpha_1)+\mathrm{R}_{\beta_1}(\beta'_2-\beta'_1-\beta_2+\beta_1)+\ldots\\
&\qquad\qquad+\mathrm{R}_{\lambda_1}(\lambda'_2-\lambda'_1-\lambda_2+\lambda_1)]=0.
\end{aligned}\right.
$$

Mais, d'autre part, en écrivant que les lignes (1-1′), (2-2′) sont des adiabatiques réversibles, nous trouvons

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{R}_{\alpha_1}(\alpha'_1-\alpha_1)+\mathrm{R}_{\beta_1}(\beta'_1-\beta_1)+\ldots+\mathrm{R}_{\lambda_1}(\lambda'_1-\lambda_1)+\mathrm{C}_1(\mathfrak{Z}'-\mathfrak{Z})=0,\\
&\mathrm{R}_{\alpha_2}(\alpha'_2-\alpha_2)+\mathrm{R}_{\beta_2}(\beta'_2-\beta_2)+\ldots+\mathrm{R}_{\lambda_2}(\lambda'_2-\lambda_2)+\mathrm{C}_2(\mathfrak{Z}'-\mathfrak{Z})=0.
\end{aligned}
$$

En retranchant la première égalité de la seconde et en négligeant les infiniment petits d'ordre supérieur au second, nous trouvons

$$
(10)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\left[\frac{\partial\mathrm{R}_{\alpha_1}}{\partial\alpha_1}(\alpha'_2-\alpha'_1)+\frac{\partial\mathrm{R}_{\alpha_1}}{\partial\beta_1}(\beta'_2-\beta'_1)+\ldots+\frac{\partial\mathrm{R}_{\alpha_1}}{\partial\lambda_1}(\lambda'_2-\lambda'_1)\right](\alpha'_1-\alpha_1)\\
&+\left[\frac{\partial\mathrm{R}_{\beta_1}}{\partial\alpha_1}(\alpha'_2-\alpha'_1)+\frac{\partial\mathrm{R}_{\beta_1}}{\partial\beta_1}(\beta'_2-\beta'_1)+\ldots+\frac{\partial\mathrm{R}_{\beta_1}}{\partial\lambda_1}(\lambda'_2-\lambda'_1)\right](\beta'_1-\beta_1)\\
&+\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&+\left[\frac{\partial\mathrm{R}_{\lambda_1}}{\partial\alpha_1}(\alpha'_2-\alpha'_1)+\frac{\partial\mathrm{R}_{\lambda_1}}{\partial\beta_1}(\beta'_2-\beta'_1)+\ldots+\frac{\partial\mathrm{R}_{\lambda_1}}{\partial\lambda_1}(\lambda'_2-\lambda'_1)\right](\lambda'_1-\lambda_1)\\
&-\mathrm{R}_{\alpha_1}(\alpha'_2-\alpha_2-\alpha'_1+\alpha_1)-\mathrm{R}_{\beta_1}(\beta'_2-\beta_2-\beta'_1+\beta_1)-\ldots\\
&\qquad\qquad-\mathrm{R}_{\lambda_1}(\lambda'_2-\lambda_2-\lambda'_1+\lambda_1)\\
&+\left[\frac{\partial\mathrm{C}_1}{\partial\alpha_1}(\alpha_2-\alpha_1)+\frac{\partial\mathrm{C}_1}{\partial\beta_1}(\beta_2-\beta_1)+\ldots+\frac{\partial\mathrm{C}_1}{\partial\lambda_1}(\lambda_2-\lambda_1)\right](\mathfrak{Z}'-\mathfrak{Z})=0.
\end{aligned}\right.
$$

La comparaison des égalités (9) et (10) donne immédiatement l'égalité

$$\begin{aligned}
&\left[\frac{1}{F(\Xi)}\frac{\partial C_1}{\partial \alpha_1} - \frac{\partial}{\partial \Xi}\frac{R_{\alpha_1}}{F(\Xi)}\right](\alpha_2 - \alpha_1) \\
+&\left[\frac{1}{F(\Xi)}\frac{\partial C_1}{\partial \beta_1} - \frac{\partial}{\partial \Xi}\frac{R_{\beta_1}}{F(\Xi)}\right](\beta_2 - \beta_1) \\
+&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
+&\left[\frac{1}{F(\Xi)}\frac{\partial C_1}{\partial \lambda_1} - \frac{\partial}{\partial \Xi}\frac{R_{\lambda_1}}{F(\Xi)}\right](\lambda_2 - \lambda_1) = 0.
\end{aligned}$$

Mais $(\alpha_2 - \alpha_1)$, $(\beta_2 - \beta_1)$, $\ldots$, $(\lambda_2 - \lambda_1)$ sont des quantités infiniment petites arbitraires, en sorte que les coefficients de ces binomes doivent être tous nuls. En supprimant l'indice 1, désormais inutile, on peut énoncer le théorème suivant :

En tout état $(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \Xi)$ *du système où les* $(n-1)$ *égalités*

$$(6) \qquad R_\alpha = 0, \qquad R_\beta = 0, \qquad \ldots, \qquad R_\lambda = 0$$

ne sont pas simultanément vérifiées, on a les relations

$$(11) \qquad \left\{\begin{aligned}
&\frac{1}{F(\Xi)}\frac{\partial C}{\partial \alpha} - \frac{\partial}{\partial \Xi}\frac{R_\alpha}{F(\Xi)} = 0, \\
&\frac{1}{F(\Xi)}\frac{\partial C}{\partial \beta} - \frac{\partial}{\partial \Xi}\frac{R_\beta}{F(\Xi)} = 0, \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\
&\frac{1}{F(\Xi)}\frac{\partial C}{\partial \lambda} - \frac{\partial}{\partial \Xi}\frac{R_\lambda}{F(\Xi)} = 0.
\end{aligned}\right.$$

Si nous supposons continues les dérivées partielles des coefficients calorifiques R_α, R_β, $\ldots$, R_λ, C, nous voyons sans peine que *les égalités* (11) *sont exactes en tout point de l'espace à* n *dimensions des* $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \Xi$, *à moins que cet espace ne renferme un domaine d'étendue finie, à* n *dimensions, en tout point duquel les égalités* (5) *sont vérifiées.*

C'est seulement par voie d'HYPOTHÈSE que cette dernière restriction peut être levée et que nous pouvons énoncer la proposition suivante :

Les égalités (11) *sont exactes en tout point de l'espace à n dimensions des* $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mathfrak{S}$.

On voit alors que, *s'il existe un domaine à n dimensions en tout point duquel les égalités* (5) *sont vérifiées,* on a aussi, en tout point de ce domaine,

$$\frac{\partial C}{\partial \alpha} = 0, \qquad \frac{\partial C}{\partial \beta} = 0, \qquad \ldots, \qquad \frac{\partial C}{\partial \lambda} = 0, \tag{12}$$

et *la capacité calorifique* C *est, en ce domaine, fonction de la seule température* $\mathfrak{S}$.

6. *Potentiel thermodynamique interne et entropie.* — Les égalités (3), jointes aux égalités (5), nous permettent d'écrire

$$\left\{\begin{aligned} &E\frac{R_\alpha}{F(\mathfrak{S})} = \frac{\partial}{\partial \alpha}\frac{EU - \mathcal{G}}{F(\mathfrak{S})}, \\ &E\frac{R_\beta}{F(\mathfrak{S})} = \frac{\partial}{\partial \beta}\frac{EU - \mathcal{G}}{F(\mathfrak{S})}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ &E\frac{R_\lambda}{F(\mathfrak{S})} = \frac{\partial}{\partial \lambda}\frac{EU - \mathcal{G}}{F(\mathfrak{S})}. \end{aligned}\right. \tag{13}$$

D'ailleurs, les égalités (11) et (13) donnent

$$\left\{\begin{aligned} &E\frac{\partial}{\partial \alpha}\frac{C}{F(\mathfrak{S})} = \frac{\partial}{\partial \alpha}\left(\frac{\partial}{\partial \mathfrak{S}}\frac{EU - \mathcal{G}}{F(\mathfrak{S})}\right), \\ &E\frac{\partial}{\partial \beta}\frac{C}{F(\mathfrak{S})} = \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{\partial}{\partial \mathfrak{S}}\frac{EU - \mathcal{G}}{F(\mathfrak{S})}\right), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ &E\frac{\partial}{\partial \lambda}\frac{C}{F(\mathfrak{S})} = \frac{\partial}{\partial \lambda}\left(\frac{\partial}{\partial \mathfrak{S}}\frac{EU - \mathcal{G}}{F(\mathfrak{S})}\right). \end{aligned}\right. \tag{14}$$

Ces égalités nous enseignent que les deux fonctions uniformes et continues $\frac{EC}{F(\vartheta)}$ et $\frac{\partial}{\partial\vartheta}\frac{EU-\mathfrak{G}}{F(\vartheta)}$ ne diffèrent l'une de l'autre que par une fonction uniforme et continue de la seule variable ϑ, $\varphi(\vartheta)$:

$$E\frac{C}{F(\vartheta)} = \frac{\partial}{\partial\vartheta}\frac{EU-\mathfrak{G}}{F(\vartheta)} + \varphi(\vartheta). \tag{15}$$

Déterminons une fonction uniforme et continue de ϑ, $\Psi(\vartheta)$, par la condition

$$\frac{d}{d\vartheta}\frac{\Psi(\vartheta)}{F(\vartheta)} = -\varphi(\vartheta),$$

et posons

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{G} + \Psi(\vartheta), \tag{16}$$

ainsi que

$$-ES = \frac{\mathfrak{F}-EU}{F(\vartheta)}. \tag{17}$$

Les deux fonctions $\mathfrak{F}$ et S sont deux fonctions continues et uniformes de α, β, ..., λ, ϑ. La fonction $\mathfrak{F}$ se nomme le *potentiel thermodynamique interne du système* et la fonction S l'*entropie* du système.

En vertu de l'égalité (16), les égalités (5) peuvent s'écrire

$$f_\alpha = \frac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\alpha}, \qquad f_\beta = \frac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\beta}, \qquad \dots, \qquad f_\lambda = \frac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\lambda}. \tag{18}$$

En vertu des égalités (13), (15), (16) et (17), on a

$$\frac{R_\alpha}{F(\vartheta)} = \frac{\partial S}{\partial\alpha}, \qquad \frac{R_\beta}{F(\vartheta)} = \frac{\partial S}{\partial\beta}, \qquad \dots, \qquad \frac{R_\lambda}{F(\vartheta)} = \frac{\partial S}{\partial\lambda}, \tag{19}$$

$$\frac{C}{F(\vartheta)} = \frac{\partial S}{\partial\vartheta}. \tag{20}$$

D'après les égalités (19) et (20), toutes les dérivées partielles de l'entropie sont déterminées; *l'entropie d'un système donné est donc déterminée à une constante additive près.* On sait qu'il en est de même de l'énergie interne. Dès lors, comme l'égalité (17) peut s'écrire

$$\mathcal{F} = E[U - F(\mathfrak{z})S], \tag{17 bis}$$

on voit que *l'indétermination du potentiel thermodynamique consiste en ce qu'on peut toujours ajouter à cette fonction une quantité de la forme*

$$A + BF(\mathfrak{z}),$$

où A *et* B *sont deux constantes arbitraires.*

7. *L'égalité de Clausius.* — Soit dQ la quantité de chaleur dégagée dans une modification réversible infiniment petite; les égalités (19) et (20), jointes à l'égalité

$$dQ = -(R_\alpha d\alpha + R_\beta d\beta + \ldots + R_\lambda d\lambda + C d\mathfrak{z}),$$

donnent

$$\frac{dQ}{F(\mathfrak{z})} + dS = 0. \tag{21}$$

La fonction S étant continue et uniforme, on en conclut que *l'on a, pour tout cycle réversible, l'égalité*

$$\int \frac{dQ}{F(\mathfrak{z})} = 0. \tag{22}$$

C'est l'égalité de Clausius, que nous nous proposions d'établir.