



HAL
open science

Sur l'énergie utilisable

Gouy

► **To cite this version:**

Gouy. Sur l'énergie utilisable. J. Phys. Theor. Appl., 1889, 8 (1), pp.501-518.
10.1051/jphystap:018890080050101 . jpa-00239008

HAL Id: jpa-00239008

<https://hal.science/jpa-00239008>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SUR L'ÉNERGIE UTILISABLE ;

PAR M. GOUY.

I. — Définition et calcul de l'énergie utilisable.

Bien que les raisonnements et les calculs usités en Thermodynamique reviennent, au fond, à la méthode des cycles, il est souvent utile de faire usage de certaines fonctions, telles que l'énergie U et l'entropie S , pour caractériser l'état du système étudié. Je me

J. de Phys., 2^e série, t. VIII. (Novembre 1889.)

35

propose de montrer qu'on peut employer dans ce but une fonction différente, qui paraît présenter l'avantage de ramener les divers problèmes à des considérations plus simples et plus générales (1).

L'emploi des fonctions U et S ne peut être regardé comme équivalent à la méthode des cycles réversibles, en ce que cette dernière se contente souvent de données qui sont insuffisantes pour calculer les variations de U et de S. Ainsi les cycles isothermes n'exigent pas la connaissance de la chaleur dégagée par le système, et beaucoup de cycles n'exigent pas la connaissance complète du travail fourni par les forces extérieures.

En effet, parmi ces forces extérieures, il en est qui sont telles que, lorsque le système passe d'un état A à un état B, le travail fourni par ces forces ne dépend que des états A et B et non de la manière dont s'est effectué le passage (pesanteur, pression atmosphérique, etc.). Ce travail peut être exprimé par $W_A - W_B$, W désignant une fonction de l'état du système qu'on nomme le *potentiel* de ces forces. Ce travail s'annule donc pour tout cycle fermé, et l'on peut se dispenser d'en connaître la valeur aux diverses phases de la transformation.

Les forces extérieures qui ne satisfont pas nécessairement à cette condition sont donc les seules dont le travail soit à considérer dans la méthode des cycles réversibles ; pour simplifier le langage, nous supposons que ces dernières forces sont mises en jeu par un *opérateur*, qui agit sur le système de manière à produire la transformation considérée (2).

Nous ramènerons tous les problèmes à la seule considération du travail mécanique, et pour cela nous ne considérerons qu'un seul réservoir de chaleur, de température constante, qui sera le *milieu ambiant*. Les échanges de chaleur entre le système et le milieu ambiant, ou entre les diverses parties du système, se produiront, soit spontanément, soit par l'intermédiaire de machines thermiques

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 18 février et 11 mars 1889.

(2) Cette répartition des forces extérieures en deux groupes est dans un certain sens arbitraire, car les forces du premier groupe pourraient être transférées au second (mais non inversement). Dans les problèmes physiques la répartition se fera aisément, et l'on a tout intérêt, quand ils sont un peu complexes, à ne pas accroître la part de l'opérateur, qui entre seule dans les formules.

mises en jeu par l'opérateur. Les cycles que nous considérons seront donc fermés sans chute de chaleur, ce qui ne restreint pas la généralité du raisonnement ⁽¹⁾. Pour de pareils cycles, le travail total fourni par les forces extérieures est nul ou positif, d'après le principe de Carnot ; par suite, il en est de même du travail total fourni par l'opérateur, les forces extérieures qui lui sont étrangères fournissant un travail nul dans le cycle fermé.

Réversibilité. — Supposons que l'opérateur, en fournissant le travail total \mathfrak{C} , fasse passer le système d'un état A à un état B ; s'il peut ramener le système de B en A en fournissant le travail $-\mathfrak{C}$, nous dirons que l'opération est *réversible*.

Cette condition est la seule dont nous aurons à faire usage. Elle résulte de la réversibilité entendue comme d'habitude, c'est-à-dire du passage du système par les mêmes phases de transformation, mais sans l'impliquer d'une manière nécessaire. Toutefois ce n'est que dans ce cas qu'on peut en général s'assurer qu'elle est réalisée.

Nous supposerons toujours que le système est tel que l'opérateur puisse, au moins d'une manière, le faire passer d'un état à un autre par une opération réversible ; nous aurons aussi à considérer le même passage effectué d'une manière non réversible.

Énergie utilisable. — Soit \mathfrak{C}_1 le travail que doit fournir l'opérateur pour faire passer le système de A à B par une certaine opération réversible. Supposons que l'opérateur puisse produire le même passage par une autre opération réversible, en fournissant le travail \mathfrak{C}_2 . L'opérateur pourra faire passer le système de A à B en fournissant le travail \mathfrak{C}_1 , puis ramener le système de B en A en fournissant le travail $-\mathfrak{C}_2$; le cycle est ainsi fermé et l'opérateur a fourni le travail $\mathfrak{C}_1 - \mathfrak{C}_2$. En agissant en sens inverse, l'opérateur fournirait le travail $\mathfrak{C}_2 - \mathfrak{C}_1$. D'après le principe de Carnot, comme

(1) En effet, on peut toujours remplacer l'action d'une source par un apport de chaleur effectué par l'opérateur. Si dans certains cas on trouvait plus commode de considérer des sources de chaleur, on devrait les regarder comme faisant partie du système, en sorte que le cycle ne serait fermé que lorsque l'opérateur aurait rendu à ces sources la chaleur qu'elles avaient cédée.

nous l'avons vu plus haut, ces deux travaux doivent être nuls ou positifs, ce qui exige $\mathfrak{E}_1 = \mathfrak{E}_2$. Ainsi le passage de A à B par une opération réversible quelconque exige le même travail de l'opérateur. Ce travail est donc déterminé par les états A et B et nous pouvons l'exprimer par $\mathcal{E}_B - \mathcal{E}_A$, en désignant par \mathcal{E} une fonction de l'état du système, qui est déterminée à une constante près, comme l'énergie et l'entropie. Cette fonction \mathcal{E} dépend, bien entendu, des conditions extérieures, c'est-à-dire de la température du milieu ambiant et des forces étrangères à l'opérateur, qui admettent le potentiel W.

Nous appellerons \mathcal{E} l'énergie utilisable du système par rapport à l'opérateur. Ainsi *la variation de l'énergie utilisable est le travail fourni par l'opérateur pour produire la transformation d'une manière réversible*. Cet énoncé équivaut au suivant : *La variation changée de signe de l'énergie utilisable est la plus grande valeur du travail que le système peut fournir à l'opérateur en passant d'un état à un autre, valeur qui est atteinte lorsque ce passage s'effectue d'une manière réversible* ⁽¹⁾.

Ce dernier énoncé justifie le nom donné à la fonction \mathcal{E} . Comme on le voit, cette fonction a un sens concret et, en quelque sorte, industriel. Elle répond au problème suivant : un corps est donné, dans un état A déterminé ; les conditions extérieures (pression atmosphérique, pesanteur, température ambiante, etc.) sont connues et constantes. On demande combien de kilogrammètres utilisables dans une machine ce corps peut fournir, au maximum et d'une manière quelconque, en passant à un autre état B déterminé. D'après ce qui précède, ce travail est égal à $\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_B$.

Calcul de \mathcal{E} . — La variation de \mathcal{E} dans une transformation ne

(1) Sir W. Thomson, Tait et Maxwell ont considéré incidemment, sous le nom de *motivity* ou de *available energy*, la totalité du travail qu'un système peut produire, étant donnée la température ambiante. Bien que cette quantité diffère de notre fonction \mathcal{E} en ce que la part de l'opérateur n'est pas distinguée du travail extérieur total, on peut considérer ce Chapitre comme le développement du point de vue indiqué par les physiciens anglais. Ces idées auraient sans doute reçu plus d'extension si l'introduction de l'entropie par Clausius n'avait fait entrer la Thermodynamique dans une voie un peu différente.

dépend donc que de l'état initial et de l'état final, et l'on doit la calculer en considérant une opération réversible.

Dans cette opération, les échanges de chaleur se produiront, soit entre des corps à la même température, soit par des cycles de Carnot auxiliaires mis en jeu par l'opérateur. S'il s'agit d'échanges entre le système et le milieu ambiant, de température absolue T_0 , pour porter la quantité dQ de chaleur en un point du système où la température absolue est T , l'opérateur fournira le travail $E dQ \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$, quels que soient le signe de dQ et la valeur de T .

S'il s'agit d'échanges entre des parties différentes du système, on peut toujours les produire d'une manière réversible en passant par l'intermédiaire du milieu ambiant, en sorte que l'opérateur fournira le travail $E \sum \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dQ$, dQ désignant toujours la chaleur reçue en un point où la température est T , et la sommation comprenant le système tout entier.

Outre le transport de chaleur, l'opérateur produit diverses actions sur le système (déformation, transport d'électricité, etc.), en fournissant un travail $d\tau$, qu'on calculera dans chaque cas, en ne perdant pas de vue qu'il s'agit d'une opération réversible.

Nous avons donc la relation générale

$$(1) \quad d\mathcal{E} = d\tau + E \sum \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dQ,$$

expression qui peut toujours être calculée si l'on possède les données qu'exigerait un cycle réversible. Il peut arriver que le premier terme existe seul : c'est le cas des transformations réversibles dans des conditions adiabatiques ⁽¹⁾ ou dans des conditions isothermiques à la température du milieu ambiant ; ou bien que le deuxième terme existe seul : c'est le cas des transformations réversibles où l'opérateur n'a à effectuer que des transports de chaleur.

L'expression (1) peut se transformer de la manière suivante :

⁽¹⁾ Ceci suppose que la température du système est uniforme.

on a, par définition,

$$dU = d\tau - dW + E \Sigma dQ, \quad dS = \sum \frac{dQ}{T},$$

car $d\tau - dW$ serait le travail total des forces extérieures au système si l'on supposait que dQ est fourni par une source de chaleur, comme dans les cycles ordinaires. Il vient donc

$$(2) \quad d\mathcal{E} = d(U - ET_0S + W)^{(1)}.$$

On pourrait déduire de cette relation les propriétés de l'entropie; mais notre but est, au contraire, de montrer les applications directes de l'énergie utilisable.

II. — La variation de l'énergie utilisable considérée comme une différentielle exacte.

Il y a, en général, plusieurs manières réversibles de faire passer le système d'un état à un autre. Si l'on écrit que la variation de \mathcal{E} est la même, l'équation ainsi formée est celle qu'on aurait obtenue par un cycle réversible; c'est là une forme à peine déguisée de la méthode des cycles, qui ne présente pas d'avantage marqué.

Mais on peut obtenir les relations cherchées par une autre méthode fort simple. La variation de \mathcal{E} ne dépendant que de l'état initial et de l'état final, $d\mathcal{E}$ est une différentielle exacte d'une fonction des variables x et y qui définissent l'état du système. Dès lors l'expression de $d\mathcal{E}$ étant calculée et mise sous la forme

$$d\mathcal{E} = M dx + N dy,$$

on a la relation

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x},$$

(¹) On voit que la fonction \mathcal{E} présente une forme assez analogue à la fonction $\mathcal{F} = U - ETS + W$ dont MM. Massieu, Helmholtz, Gibbs, Duhem et d'autres auteurs ont fait usage sous des noms divers (fonction caractéristique, énergie libre, potentiel thermodynamique). La différence la plus importante consiste en ce que cette dernière fonction ne prend pas, en général, un accroissement déterminé quand le système passe d'un état à un autre, et ne peut pas dès lors présenter un sens physique général. On a, en effet, $d\mathcal{F} = dU - ET dS - ES dT + dW$, et le troisième terme est indéterminé, S n'étant connu qu'à une constante près. Si la température T du système est égale à celle T_0 du milieu ambiant, les deux fonctions \mathcal{F} et \mathcal{E} diffèrent encore en ce que, pour \mathcal{F} , le potentiel W comprend toutes les forces extérieures, ce qui n'a pas lieu pour \mathcal{E} . Pour l'énergie libre de M. Helmholtz, on a au contraire $W = 0$.

qui donne immédiatement le résultat qu'aurait fourni un cycle. La méthode est analogue à celle dont on fait souvent usage avec U et S , mais elle présente ici l'avantage d'une entière généralité et d'une grande simplicité de calcul.

Nous allons le montrer par quelques exemples, dont les premiers auront pour objet la théorie des piles réversibles, traitée par Helmholtz d'une manière un peu différente.

1° Soit une pile réversible, maintenue à la température du milieu ambiant. Soient v le volume occupé par la pile sous la pression p , e sa force électromotrice. Nous prendrons pour variables v et la quantité m d'électricité qui a traversé la pile dans le sens normal du courant, depuis un certain état pris pour origine.

L'opérateur fait croître m de dm , en développant une force électromotrice infiniment voisine de e , et fournit ainsi le travail $-e dm$; il fait croître v de dv , en appliquant une pression infiniment voisine de p (la pression atmosphérique étant supposée nulle), et fournit le travail $-p dv$. On a donc

$$d\mathcal{E} = -e dm - p dv,$$

d'où

$$\frac{\partial e}{\partial v} = \frac{\partial p}{\partial m}.$$

Si donc le passage du courant, dans le sens normal ($dm > 0$), augmente la pression p à volume constant, une compression sans courant ($dv < 0$) diminue e ; en d'autres termes, si le jeu de la pile augmente son volume à pression constante, une compression diminue sa force électromotrice.

2° Conservons les mêmes données, mais supposons qu'il existe au-dessus de la solution (1) un espace plein de vapeur compris dans le volume v ; p est ici la tension de cette vapeur. Les formules précédentes conviennent encore; si donc le jeu de la pile diminue la tension de vapeur (ce qui aura toujours lieu s'il augmente la richesse de la solution), une augmentation de richesse de la solution produite par une évaporation d'eau ($dv > 0$) diminue la force électromotrice.

(1) Nous supposons qu'il s'agit d'une pile à un seul liquide et à dépolarisant solide.

3° Supposons qu'une pile réversible soit placée dans des conditions adiabatiques et sous une pression atmosphérique constante. Prenons pour variables m et la température de la pile T . L'opérateur fait passer le courant comme précédemment et fournit le travail $-e dm$; il porte sur la pile la chaleur dQ et fournit le travail $E\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dQ$. Posons $dQ = \alpha dm + \beta dT$; il vient

$$d\mathcal{E} = -e dm + E\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)(\alpha dm + \beta dT),$$

d'où

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[-e + E\alpha\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \right] = \frac{\partial}{\partial m} \left[E\beta\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \right]$$

ou bien

$$ET_0 \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \alpha}{\partial T} + \frac{\alpha}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial \beta}{\partial m} \right) - \frac{\partial e}{\partial T} + E \frac{\partial \alpha}{\partial T} - E \frac{\partial \beta}{\partial m} = 0;$$

Cette équation doit être satisfaite quel que soit T_0 , et aucune des autres quantités qui y entrent ne dépend de T_0 ; on a donc à la fois

$$\frac{\alpha}{T} - \frac{\partial \alpha}{\partial T} + \frac{\partial \beta}{\partial m} = 0, \quad -\frac{1}{E} \frac{\partial e}{\partial T} + \frac{\partial \alpha}{\partial T} - \frac{\partial \beta}{\partial m} = 0;$$

d'où, par addition, résulte l'équation d'Helmholtz

$$\alpha = \frac{T}{E} \frac{\partial e}{\partial T}.$$

Comme α est la chaleur absorbée, à température constante, par un débit égal à l'unité, on voit que le jeu de la pile absorbe ou dégage de la chaleur suivant que sa force électromotrice augmente ou diminue avec la température.

4° Soit une tourmaline, à la température ambiante sous une pression atmosphérique constante, munie à ses extrémités de deux armatures, dont l'une est en contact avec la terre et l'autre isolée et au potentiel V . L'opérateur comprime cette extrémité par une force équilibrée par la réaction élastique F de la tourmaline; il a transporté, depuis l'origine, une quantité m d'électricité du sol sur cette armature. Nous prendrons pour variables m et la longueur l de la tourmaline. L'opérateur produit les accroissements dm et dl en fournissant les travaux $V dm$ et $-F dl$. On a

$$d\mathcal{E} = V dm - F dl,$$

d'où

$$\frac{\partial V}{\partial l} = - \frac{\partial F}{\partial m}.$$

Si donc le potentiel augmente par la compression ($dl < 0$), la force F , à longueur égale, augmente avec m . C'est le phénomène de la dilatation électrique des cristaux, prévu par M. Lippmann et constaté par MM. Curie.

5° Soit un fil d'une substance hygrométrique qui s'allonge par l'humidité. Supposons-le fixé par une extrémité et soumis de l'autre à une traction exercée par l'opérateur, équilibrée par sa réaction élastique F ; il est placé dans une enceinte de volume v , pleine de vapeur d'eau non saturée, de force élastique p , et le tout est à la température ambiante. Prenons pour variables v et la longueur l du fil. L'opérateur produit les accroissements dv et dl en fournissant les travaux $-p dv$ et $F dl$; on a

$$d\mathcal{E} = -p dv + F dl,$$

d'où

$$\frac{\partial p}{\partial l} = - \frac{\partial F}{\partial v}.$$

Lorsque v diminue, la tension de vapeur augmente, et, d'après l'hypothèse, F diminue, l étant maintenu constant; par suite, si l augmente, v restant constant, p diminue. Mais p ne peut diminuer que par une absorption d'eau; ainsi un fil hygrométrique, dans une atmosphère constante et à température constante, absorbe de l'eau lorsqu'on l'étire.

Comme on le voit par ces exemples, la méthode est générale et les calculs fort simples; elle peut être aisément étendue au cas où l'on voudrait considérer à la fois plus de deux variables. Le principe de l'équivalence, celui de Carnot et celui de la conservation de l'électricité, sont exprimés par une seule équation (1), qui se

(1) On exprime le principe de la conservation de l'électricité en prenant m pour l'une des variables qui définissent l'état du système, et celui de l'équivalence en écrivant que l'opérateur, pour porter dQ sur le système, fournit le travail $E dQ \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$. Les mêmes problèmes pourraient être traités en considérant dU , dS , dW , mais il faudrait alors écrire un grand nombre de termes qu'on doit ensuite éliminer.

dédouble en plusieurs autres si des constantes arbitraires, telles que T_0 , y ont été introduites.

III. — Sens des transformations spontanées et condition d'équilibre.

Lorsque le système passe d'un état à un autre sans que l'opérateur agisse et, par suite, sans qu'il fournisse aucun travail, on dit que la transformation est *spontanée*. Toutefois l'opérateur peut intervenir pour produire une mise en train appropriée (ouverture d'un robinet, établissement d'un contact électrique, etc.), mais en ne fournissant qu'un travail négligeable (¹). La chute d'un poids, la détente d'un ressort, le refroidissement d'un corps incandescent, sont des transformations spontanées.

Toute transformation spontanée produit une variation nulle ou négative de l'énergie utilisable du système; car, d'après le principe de Carnot, l'opérateur, pour ramener le système à son état initial, doit fournir un travail nul ou positif. Les mouvements oscillatoires et, plus généralement, les transformations spontanées de l'énergie potentielle en énergie cinétique, ou inversement, nous offrent des exemples de variation nulle de \mathcal{E} , abstraction faite des résistances passives; mais, pour les phénomènes physiques proprement dits, tout passage spontané d'un état A à un état B produit une diminution de l'énergie utilisable. En effet, l'opérateur pourrait toujours, par un mécanisme approprié, retirer un travail positif d'une chute de chaleur ou d'électricité, d'une déformation ou variation de volume spontanées.

La variation $\mathcal{E}_B - \mathcal{E}_A$ tend vers 0, à mesure que la transformation spontanée s'accomplit dans des conditions de plus en plus voisines de l'équilibre, car les forces que doit faire agir l'opérateur pour ramener le système de B en A tendent alors vers 0. Tel est, par exemple, le cas de la fusion de la glace à des températures de plus en plus voisines de son point de fusion sous la pression atmosphérique.

(¹) Le travail exigé par la mise en train n'est pas en toute rigueur un infiniment petit, mais il est essentiellement indépendant des dimensions du système qui se transforme, et, par suite, peut toujours être rendu négligeable vis-à-vis des quantités considérées.

Cette diminution de l'énergie utilisable constitue en réalité une perte qui ne peut plus être compensée, puisque l'opérateur ne recueille aucun travail et doit en fournir pour fermer le cycle ; de même, dans une opération irréversible, le gain d'énergie utilisable du système est inférieur au travail fourni par l'opérateur. Il n'y a donc pas ici de propriété analogue à la conservation de l'énergie.

Équilibre. — Soit un système dont les transformations sont assujetties à certaines restrictions (volume constant, conditions adiabatiques, etc.) Si \mathcal{C} commence par augmenter pour toutes les transformations compatibles avec les restrictions imposées, le système est incapable, d'après ce qui précède, de se transformer sans travail de l'opérateur ; celui-ci s'abstenant, le système reste invariable. Ainsi, *lorsque l'énergie utilisable est minimum, le système est en équilibre stable* (1).

Le système est en équilibre indifférent (abstraction faite des transformations mécaniques), lorsque la variation de l'énergie utilisable est nulle ; tel est, par exemple, le cas de l'eau et de la glace maintenues à la température de fusion.

IV. — Loi des effets des transformations.

La relation que nous venons d'établir entre le sens des phénomènes spontanés et l'énergie utilisable permet de formuler une loi générale des effets des transformations. Si nous supposons que l'opérateur produise sur un système une certaine action, par exemple une diminution de volume, il en résultera divers effets, échauffement, électrisation, fusion, combinaison chimique, etc. ; c'est du sens de ces effets que nous allons nous occuper.

Nous appellerons *action* ce que l'opérateur effectue pour modifier le système. Ce sera :

(1) A première vue, on peut s'étonner que l'équilibre dépende de $d\mathcal{C}$, qui paraît avoir quelque chose d'arbitraire, puisque les forces extérieures étrangères à l'opérateur auraient pu lui être attribuées. Mais celles de ces forces qui, en vertu des restrictions imposées au système, n'effectuent aucun travail, ne fourniraient aucun terme dans l'expression de $d\mathcal{C}$, et les autres sont étrangères à l'opérateur, d'après la définition même de l'équilibre.

1° La variation de volume ou la déformation qu'il produit sur le système (action mécanique directe);

2° Le transport d'une quantité déterminée d'électricité, sous forme de charge statique ou de courant (action électrique);

3° Le transport d'une quantité déterminée de chaleur (action thermique).

Comme on le voit, l'action de l'opérateur est définie sans tenir compte de l'effort de l'opérateur ni de l'état du système. Au contraire, le fait de comprimer un corps jusqu'à une pression donnée, ou de l'échauffer jusqu'à une température donnée, ne constitue pas pour nous une action déterminée de l'opérateur (1).

Considérons un système dont les transformations sont assujetties à certaines restrictions invariables; ce système est en équilibre stable dans un état A, en présence de conditions extérieures constantes. L'opérateur produit, d'une manière réversible, une certaine action; le système arrive ainsi à un état B. L'opérateur laisse alors se produire les transformations spontanées que comporte l'état du système, en leur imposant toutefois cette restriction que *son action soit conservée*, c'est-à-dire que, s'il a agi par un déplacement de certains points du système, ces points sont immobilisés; s'il a agi par un transport de chaleur ou d'électricité, un transport du même genre est empêché. Le système arrive ainsi à un état d'équilibre stable C.

Les transformations spontanées qui amènent le système de B en C peuvent consister dans la disparition de certains effets produits par l'action de l'opérateur, que nous appellerons dès lors *effets instables*; ce seront les variations de température, de pression, de potentiel électrique, à partir de l'état initial d'équilibre stable. Ces transformations spontanées peuvent encore consister dans la production d'autres effets de l'action de l'opérateur, qui avaient jusque-là été suspendus, et que nous appellerons dès lors *effets stables*: ce seront les variations de forme, de volume, d'état

(1) Cette distinction est essentielle, et, si l'on n'en tenait pas compte, le sens des résultats serait changé. Ainsi, par exemple, on voit aisément que l'échauffement d'un gaz par la compression augmente le travail nécessaire pour produire une diminution de volume donnée, et diminue le travail nécessaire pour amener le gaz à une pression donnée.

physique ou de combinaison chimique qu'on peut suspendre par des obstacles ou des artifices appropriés ⁽¹⁾.

Soient \mathcal{E}_A , \mathcal{E}_B , \mathcal{E}_C les valeurs de l'énergie utilisable dans les états A, B, C. D'après ce qui précède, on a

$$\begin{aligned} \text{d'où} \quad & \mathcal{E}_C < \mathcal{E}_B, \\ & \mathcal{E}_B - \mathcal{E}_A > \mathcal{E}_C - \mathcal{E}_A. \end{aligned}$$

Considérons une deuxième opération réversible qui, partant de l'état A, aboutirait à l'état C, et comparons-la à la première, qui, partant de A, aboutit à B. Elles comportent toutes deux la même action de l'opérateur, puisque son action est conservée de B à C. Cela est évident pour une action mécanique directe ou une action électrique, et l'on voit aisément qu'il en est de même pour une action thermique ⁽²⁾. Mais ces deux opérations diffèrent en ce que, dans la deuxième, l'opérateur laisse librement se dissiper à mesure les effets instables et se produire les effets stables auxquels donne lieu son action, tandis qu'il l'empêche dans la première. L'inégalité précédente montre que, pour une même action, l'opérateur fournit moins de travail dans la deuxième opération que dans la première, c'est-à-dire que les effets instables augmentent ce travail et que les effets stables le diminuent. Ainsi *les effets instables s'opposent à l'action de l'opérateur et les effets stables la favorisent* ⁽³⁾. Nous allons voir quelles formes prend

⁽¹⁾ Ces effets, stables ou instables, sont en réalité des *états* qu'on peut, au moins théoriquement, conserver aussi longtemps qu'on le veut; on ne doit pas les confondre avec les *transitions* d'un état à un autre. On doit remarquer aussi qu'une transformation spontanée, par exemple la détente d'un gaz, peut toujours être envisagée, soit comme la disparition d'un effet instable (excès de pression), soit comme la production d'un effet (accroissement de volume).

⁽²⁾ En effet, quand le système passe de A à B, puis de B à C, la chaleur Q qu'il reçoit est la même que lorsqu'il passe directement de A à C, car le travail extérieur fourni par le système est le même dans les deux cas, et se réduit à $W_C - W_A$. Or Q reste invariable de B à C; par suite, Q a la même valeur de A à B que de A à C.

⁽³⁾ Si une même action produit plusieurs effets, on peut toujours supposer que le système est placé dans des conditions telles qu'un seul d'entre eux soit à considérer. Ainsi la compression d'une tourmaline dégage de la chaleur et de l'électricité; on peut supposer que le système est maintenu à la température ambiante et l'on n'aura à s'occuper que de l'électrisation, ou bien que le système est maintenu à l'état de neutralité électrique, et l'on n'aura à considérer que la variation de température.

cette loi générale pour les diverses actions de l'opérateur, dont le travail est toujours supposé positif (1).

Actions mécaniques directes. — Le travail fourni par l'opérateur ne peut varier ici que par une variation des forces qui lui sont opposées par le système ; ainsi les effets instables augmentent ces forces et les effets stables les diminuent.

Considérons, par exemple, la compression d'un gaz. Au début, le gaz est en équilibre de température et de pression avec le milieu ambiant (état A). Si l'on diminue son volume dans des conditions adiabatiques, sa température devient plus élevée (état B) ; c'est un effet instable, car, le volume étant maintenu constant, le gaz peut revenir spontanément à la température ambiante (état C) ; cet effet doit donc accroître la réaction élastique du système, ce qui a lieu en réalité, puisque le gaz se dilate par la chaleur.

Comme dans cet exemple, toute variation de température produite par une action mécanique est un effet instable. Il en résulte que, si un corps s'échauffe par une compression ou se refroidit par une traction, son coefficient de dilatation est positif ; il est négatif si les effets thermiques sont inverses (2).

Dans les changements d'état physique produits par une variation de volume, l'effet thermique doit s'opposer de même à l'action. Un changement d'état étant produit par une compression, s'il y a échauffement, la pression nécessaire augmente avec la température (condensation, solidification du blanc de baleine) ; s'il y a refroidissement, la pression nécessaire augmente quand la température s'abaisse (fusion de la glace). Il en est de même pour les combinaisons chimiques réversibles produites par des variations de volume.

(1) Cela résulte de ce que le système est, au début, en équilibre stable ; mais on doit remarquer que la loi énoncée n'est établie que pour des transformations peu étendues, car la manière d'agir des effets instables ou stables pourrait ensuite changer de signe sans que l'inégalité (3) cessât d'être exacte.

(2) Si le coefficient de dilatation était nul, il ne pourrait pas y avoir d'effet thermique, car cet effet ne pourrait pas faire varier le travail de l'opérateur, et par suite l'inégalité (3) ne pourrait être satisfaite. D'une manière générale, un effet ne peut se produire que lorsqu'il est de nature à faire varier le travail de l'opérateur.

Soit un aimant permanent, et près d'un de ses pôles un corps magnétique que nous éloignons. S'il y a une variation de température, elle s'oppose au déplacement et augmente par suite l'attraction magnétique. Si donc le corps s'échauffe, son coefficient d'aimantation croît avec la température, et c'est l'inverse s'il se refroidit (W. Thomson).

L'électrisation produite par une action mécanique est de même un effet instable. Ainsi, une tourmaline s'électrisant par la compression, une électrisation de même nature tend à produire une dilatation. On pourrait citer beaucoup d'autres exemples d'effets instables, et notamment la loi de Lenz.

Considérons maintenant les effets stables produits, à température constante, par une variation de volume. Ce sont les changements d'état physique, fusion, condensation, dissolution, et les combinaisons chimiques réversibles, qu'on peut suspendre dans un sens, soit en séparant les composants, soit en mettant à profit les phénomènes, tels que la surfusion. Dans ces divers cas, la loi établie nous apprend que les effets produits par une diminution de volume sont accompagnés d'une contraction, puisqu'en se produisant ils diminuent la pression dans le système; c'est l'inverse pour une augmentation de volume.

Actions électriques. — Le travail fourni par l'opérateur pour un transport donné d'électricité ne peut varier que par une variation de capacité du système, s'il s'agit d'une charge statique, ou par une variation de force électromotrice s'il s'agit d'une pile.

PREMIER CAS. — Soit un condensateur que charge l'opérateur. Si le diélectrique varie de température ou de pression (effets instables), cette variation doit augmenter le travail de l'opérateur; il faut donc qu'elle diminue la capacité. Si le diélectrique varie de forme ou de volume, cette variation est un effet stable qu'on pourrait empêcher par un obstacle matériel; elle doit donc se produire dans un sens tel qu'elle augmente la capacité (Lippmann).

SECOND CAS. — Considérons une pile réversible que l'opérateur fait traverser par un courant dans le sens opposé au sens normal. S'il se produit une variation de température, elle doit s'opposer à l'action en augmentant la force électromotrice; d'où il résulte

qu'une pile a une force électromotrice croissante ou décroissante avec la température, suivant qu'elle se refroidit ou s'échauffe par son fonctionnement normal.

Actions thermiques. — Le système n'étant soumis, de la part de l'opérateur, qu'au transport d'une quantité donnée de chaleur et étant, au début, à la température ambiante, la seule circonstance qui puisse faire varier le travail de l'opérateur est une variation de la capacité calorifique du système. Si cette capacité diminue, le transport exige plus de travail, puisqu'il s'effectue à des températures plus différentes de celle du milieu ambiant. Ainsi, quel que soit le sens de la variation de température, les effets instables diminuent la capacité calorifique et les effets stables l'augmentent. En d'autres termes, les effets instables produits par un échauffement dégagent de la chaleur, et les effets stables en absorbent; c'est l'inverse pour un refroidissement.

Les variations de forme ou de volume produites par une variation de température étant des effets stables, la capacité calorifique du système est plus petite quand on les empêche de se produire. Ainsi la chaleur spécifique d'un corps est plus petite à volume constant qu'à pression constante, celle d'un fil est plus petite à longueur constante qu'à traction constante, quel que soit le signe du coefficient de dilatation.

L'électrisation étant un effet instable, un cristal pyro-électrique a une chaleur spécifique moindre si on le laisse s'électriser que si on le maintient à l'état neutre. Soit une pile réversible dont la force électromotrice varie avec la température; supposons-la reliée à un condensateur de capacité constante, et produisons une variation de température telle que la force électromotrice augmente. Le condensateur prendra une charge plus grande, c'est un effet stable. Ainsi le jeu de la pile absorbe ou dégage de la chaleur suivant que sa force électromotrice augmente ou diminue avec la température.

Les changements d'état physique et les combinaisons chimiques réversibles sont des effets stables, comme nous l'avons remarqué précédemment; par suite, ils absorbent de la chaleur s'ils se produisent par une élévation de température et en dégagent dans le cas contraire. Ainsi, par exemple, la dissolution d'un sel dans

une solution presque saturée absorbe ou dégage de la chaleur suivant que la solubilité augmente ou diminue avec la température. D'après cela, on peut prévoir que, les composés chimiques étant en général dissociés à une température élevée, les réactions aux températures ordinaires se feront le plus souvent avec dégagement de chaleur, conformément à la loi de travail maximum (Potier, van t'Hoff).

Ces exemples, qu'il serait aisé de multiplier, montrent comment cette loi générale permet de prévoir sans calcul le sens des phénomènes; il convient, dans l'application, de ne pas oublier que le système, au début, est pris dans un état d'équilibre stable, et de donner à l'action de l'opérateur le sens exact que ce terme comporte.

Cette loi comprend et rectifie les relations particulières énoncées par plusieurs physiciens, dont les uns, comme M. Lippmann (¹), avaient en vue les effets analogues à la loi de Lenz, que nous avons appelés instables, et d'autres, comme MM. van t'Hoff (²) et Le Chatelier (³), les effets stables, et surtout les équilibres chimiques.

V. — Remarques sur les fonctions thermodynamiques.

Le rôle essentiel de ces fonctions, telles que U, S ou \mathcal{E} , est de dispenser de recourir dans chaque cas à la méthode des cycles en lui substituant des théorèmes généraux et des considérations d'un usage facile. A ce point de vue, l'énergie utilisable offre certains avantages, comme le montre ce Mémoire.

On doit remarquer, en effet, que le travail mécanique est l'élément le plus important en Thermodynamique, en ce que les données mécaniques sont plus nombreuses que les données thermiques. Dans beaucoup de transformations, le travail considéré est si petit que l'expérience ne peut rien nous apprendre directement sur son rapport avec la chaleur dégagée; elle peut bien nous montrer que cette chaleur est trop petite pour être sensible, mais non

(¹) LIPPMANN, *Principe de la conservation de l'électricité (Annales de Chimie et de Physique, 1881)*.

(²) VAN T'HOFF, *Études de dynamique chimique, 1884*.

(³) LE CHATELIER, *Les équilibres chimiques, 1888*.

J. de Phys., 2^e série, t. VIII. (Novembre 1889.)

qu'elle est négligeable vis-à-vis du travail ⁽¹⁾. En pareil cas, on tourne la difficulté par l'emploi d'un cycle isotherme ou de l'énergie utilisable, mais on ignore la variation de l'énergie U, à moins d'établir d'une manière indirecte que la chaleur est négligeable vis-à-vis du travail.

Le même inconvénient existe pour l'entropie, qui a de plus le défaut de ne pas offrir à l'esprit un sens concret donnant prise aux raisonnements d'ordre physique. L'usage principal du principe de Carnot étant de dispenser des données thermiques, il paraît plus rationnel de ne pas prendre ces données pour base de la fonction destinée à exprimer ce principe. Enfin, les fonctions U et S, n'exprimant que l'état absolu du système et non ses relations extérieures, ne peuvent en général indiquer directement le sens des phénomènes et les conditions d'équilibre.

J'ajouterai que le sens naturel du mot *énergie* étant *la faculté de produire du travail*, c'est dans ce sens que ce terme est pris le plus souvent, et certaines espèces d'énergie (électrique, cinétique, potentielle) sont en effet intégralement transformables en travail. Mais l'énergie U n'exprime pas cette faculté, car on ne peut disposer d'un réfrigérant au zéro absolu. De là une certaine confusion dans les raisonnements ⁽²⁾, qu'on évite par l'emploi de l'énergie utilisable. Mais cette fonction ne peut suppléer en général à l'énergie U, puisque celle-ci n'exige aucune condition de réversibilité.

(1) Ce fait est dû à la sensibilité supérieure des méthodes de mesures mécaniques et électriques, et à la grande valeur de E. Ainsi l'énergie d'un microfarad au potentiel d'un volt vaut environ $\frac{1}{80000000}$ de petite calorie. Dans des transformations telles que l'extension de la surface libre d'un liquide, ou le rapprochement de deux plateaux cuivre et zinc reliés par un fil, la chaleur dégagée serait absolument insensible, fût-elle équivalente au travail considéré.

(2) Ainsi, dans l'expérience de Joule sur la détente des gaz dans le vide, l'énergie du système reste invariable; on pourrait croire, d'après cet énoncé, que le travail que le système peut produire dans des conditions réelles n'a pas diminué, ce qui est tout à fait inexact. Cette confusion est habituelle chez les personnes peu versées dans la Thermodynamique, en raison de la notoriété acquise par le principe de la conservation de l'énergie. Elle provient de ce que le mot *énergie* est pris dans deux sens fort différents, l'énergie calorifique n'étant pas du tout comparable à celle d'un ressort tendu, du moins au point de vue de la production du travail.