HAL
open science

Sur la thermodynamique des phénomènes chimiques

N. Helmholtz, M. Chaperon

To cite this version:

N. Helmholtz, M. Chaperon. Sur la thermodynamique des phénomènes chimiques. J. Phys. Theor. Appl., 1884, 3 (1), pp.396-414. 10.1051/jphystap:018840030039600 . jpa-00238272

HAL Id: jpa-00238272

https://hal.science/jpa-00238272

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 LA THERMODYNAMIQUE DES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES;

PAR M. N. HELMHOLTZ [1].

(Traduit par M. Chaperon.)

Les recherches faites jusqu'à présent sur le travail équivalent aux phénomènes chimiques se rapportent presque exclusivement à la quantité de chaleur dégagée ou absorbée dans la formation ou la destruction des composés. Cependant certaines variations de la densité et de l'état d'agrégation des corps sont indissolublement liées à la plupart des transformations chimiques.

Nous savons d'ailleurs que les variations de cette espèce sont aptes à créer ou à dépenser de l'énergie sous deux formes : c'est-à-dire sous forme de chaleur ou de travail entièrement transformable. Une certaine somme de chaleur, comme nous l'apprend la loi de Carnot précisée par Clausius, ne peut se transformer en entier en une quantité équivalente de travail; on ne peut y parvenir qu'en partie, et seulement en laissant passer le reste non transformé de cette chaleur sur un corps à température plus basse. Or nous voyons, dans la fusion, la vaporisation, la dilatation des gaz et d'autres changements, la chaleur empruntée même aux corps environnants, à température constante, être changée en travail d'une autre espèce. Comme des changements de cette sorte sont, ainsi que nous l'avons dit, inséparables de la plupart des phénomènes chimiques, cette seule circonstance nous montre que, dans ces mêmes phénomènes, il y a à rechercher l'origine des deux formes de l'énergie et qu'on doit les considérer au point de vue du principe de Carnot. On connaît aussi depuis longtemps l'existence de réactions chimiques s'opérant spontanément sans force extérieure et dont le résultat est une production de froid. Les considérations théoriques admises jusqu'à présent, et qui regardent la chaleur développée comme la mesure unique du travail des forces d'affinité, ne sauraient rendre compte de ces phénomènes d'une façon satisfaisante. Ils apparaissent plutôt comme des réactions s'effectuant contre les forces d'affinité. En général, la manière de voir

[1] Présenté à l'Académie de Berlin le 2 février 1882.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphystap:018840030039600

ancienne, que j'ai moi-même représentée dans des écrits antérieurs, paraît justifiée. Il est incontestable que, notamment dans les cas où opèrent des affinités puissantes, le plus grand développement de chaleur coïncide avec la mise en jeu des affinités les plus fortes, autant du moins que nous pouvons connaître ces dernières forces par la formation et la destruction des composés chimiques. Mais les deux effets ne coïncident pas dans tous les cas. Si nous considérons que les forces chimiques peuvent produire non seulement de la chaleur, mais aussi d'autres formes de l'énergie, et cela sans qu'intervienne dans les corps en présence un changement de température correspondant à la grandeur de l'effet (c'est le cas même de la production de travail par les piles galvaniques); il nous paraîtra indiscutable que, dans tous les phénomènes de cet ordre, il faut entreprendre la séparation entre la portion de l'énergie d'affinité apte à se transformer en toute autre forme de travail et celle qui ne peut qu'engendrer de la chaleur. Je me permettrai dans ce qui va suivre d'appeler abréviativement ces deux parties de l'énergie : l'*énergie libre* et l'*énergie dépendante*. Nous verrons ensuite que toute transformation, à partir de l'état de repos, d'un système à température égale et constante, qui s'effectue sans l'aide d'aucune force extérieure, ne peut avoir lieu que *dans le sens où l'énergie libre diminue*. Les réactions chimiques qui prennent naissance et s'accomplissent à température constante appartiennent à cette catégorie de transformations. En supposant la loi de Clausius absolument générale, ce serait alors la valeur de l'énergie libre, et non celle de l'énergie manifestée par le développement de la chaleur qui déciderait dans quel sens les affinités peuvent entrer en action.

On ne peut, selon la règle générale, calculer l'énergie libre que pour des transformations qui, dans le sens admis pour ce mot en Thermodynamique, sont complètement réversibles. C'est le cas d'un grand nombre de dissolutions et de mélanges qui, entre certaines limites, peuvent s'effectuer en toutes proportions. Les recherches de G. Kirchhoff sur les dissolutions salines et gazeuses se rapportent à ce genre de faits. D'un autre côté, les réactions électrolytiques entre électrodes non polarisées fournirent une classe importante de phénomènes réversibles mettant en jeu des combinaisons chimiques dans le rapport absolu des équivalents. En réalité, j'ai été moi-même conduit à la conception développée ici de l'énergie libre

par l'examen de la dépendance entre la force électromotrice de ce genre d'éléments et les transformations chimiques qui s'y accomplissent. Il se pose en effet à ce sujet des questions comme celle de savoir si la chaleur latente des gaz produits dans la décomposition de l'eau, ou la chaleur dégagée par la cristallisation d'un sel formé dans l'électrolyse, peut ou non influencer la force électromotrice. La communication que j'ai faite, le 26 mars 1877, « sur les courants galvaniques produits par des différences de concentration » entre déjà dans cet ordre d'idées.

Les réactions qui s'accomplissent dans un élément galvanique constant, pour une intensité infiniment petite du courant, alors que le développement de chaleur proportionnel à la résistance et au carré de l'intensité dans le circuit peut être négligé comme grandeur infiniment petite de deuxième ordre, sont des transformations complètement réversibles et doivent obéir aux lois correspondantes de la Thermodynamique. Considérons donc un élément galvanique, maintenu dans toutes ses parties à la température absolue θ (cette température étant comptée à partir de -273° comme o de l'échelle thermométrique); lorsqu'une quantité d'électricité $d\varepsilon$ traverse cet élément, son état est changé : il s'y effectue une transformation chimique proportionnelle à $d\varepsilon$; nous pouvons alors définir l'état de l'élément par la grandeur ε de la quantité d'électricité qui l'a traversé dans un certain sens choisi comme positif. Si les deux pôles du couple constant sont reliés aux plateaux d'un condensateur de très grande capacité, chargé avec la différence de potentiel p, le passage de la quantité $d\varepsilon$ du plateau négatif au positif sur le condensateur correspondra à une augmentation de l'énergie électrostatique accumulée $p\,d\varepsilon$. Désignant par dQ la quantité de chaleur qu'il faut communiquer (ou enlever si elle est négative) à l'élément pour maintenir sa température constante et égale à θ pendant le passage de $d\varepsilon$, par J l'équivalent mécanique de la chaleur, et par U la totalité de l'énergie intérieure, nous pouvons regarder U comme une fonction de θ et de ε et l'on a, d'après le principe de la constance de l'énergie :

$$\text{(I)} \qquad J\,dQ = \frac{\partial U}{\partial \theta}\,d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p\right) d\varepsilon;$$

d'un autre côté, d'après le principe de Carnot et de Clausius, il

existe une fonction des variables θ et ε, dénommée par Clausius l'*entropie du système* et dont la différence est

$$(\mathrm{I}_a) \qquad dS = \frac{1}{\theta} J\,dQ = \frac{1}{\theta}\frac{\partial U}{\partial \theta}\,d\theta + \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p\right) d\varepsilon,$$

d'où

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta}\frac{\partial U}{\partial \theta},$$

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p\right);$$

il en résulte que

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \theta\,\partial \varepsilon} = \frac{1}{\theta}\frac{\partial^2 U}{\partial \theta\,\partial \varepsilon} = \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon\,\partial \theta} + \frac{\partial p}{\partial \theta}\right) - \frac{1}{\theta^2}\left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p\right)$$

ou bien

$$\theta\frac{\partial p}{\partial \theta} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p;$$

nous pouvons alors écrire l'équation (1)

$$(1^*) \qquad J\,dQ = \frac{\partial U}{\partial \theta}\,d\theta + \theta\frac{\partial p}{\partial \theta}\,d\varepsilon,$$

c'est-à-dire que la dernière différence exprime l'équivalent mécanique de la quantité de chaleur qu'il faut communiquer à l'élément pour maintenir sa température constante lors du passage de $d\varepsilon$.

En fait, si nous posons $d\theta = 0$ dans (1^*), il vient

$$\theta\frac{\partial p}{\partial \theta}\,d\varepsilon = J\,dQ.$$

La quantité de chaleur développée de cette manière est presque toujours relativement petite, et, pour des couples travaillant énergiquement, elle serait difficile à mettre en évidence par des mesures calorimétriques, en présence des quantités de chaleur beaucoup plus considérables qui sont proportionnelles à la résistance et au carré de l'intensité. A cela viennent s'ajouter les différences d'échauffement aux deux électrodes, qui paraissent expérimentalement semblables au phénomène de Peltier dans les piles thermo-électriques, bien que peut-être les causes en soient différentes. Par contre, on peut rechercher beaucoup plus facilement et avec une grande précision si la force électromotrice d'un élément galvanique constant diminue ou augmente lorsque la température croît.

Des recherches de ce genre ont été effectuées par Lindig; malheureusement elles sont relatives surtout à un cas qui n'est pas rigoureusement réversible; aux éléments Daniell dans lesquels le zinc plonge dans de l'acide sulfurique étendu et qui par un courant inverse donneraient un dégagement d'hydrogène sur le zinc. Les éléments Daniell véritablement réversibles, ceux dans lesquels le zinc plonge dans une dissolution de sulfate de zinc, montrent, d'après des expériences faites récemment par moi-même, une diminution de force électromotrice lorsque la température croît, si la dissolution de zinc est fortement ou moyennement concentrée. Au contraire la force des éléments à dissolution étendue augmente avec la température; entre ces deux alternatives il y a une limite pour laquelle la force est sensiblement indépendante de la température. La dissolution de cuivre étant saturée, ce cas se présente lorsque le poids spécifique de la dissolution de zinc est d'environ 1,04.

Les éléments de Latimer-Clark ou une couche de sulfate mercureux sur du mercure forme l'anode dans une dissolution saturée de sulfate de zinc, la cathode étant de zinc amalgamé, sont particulièrement propres aux mesures précises; parce que l'on n'a pas à tenir compte de la diffusion de deux dissolutions et que l'ensemble de l'élément peut être scellé dans le verre. La force de cet élément dépend de la température d'une manière remarquable. M. L. Clark lui-même a indiqué une diminution de cette force de 0,06 pour 100 par degré centigrade d'élévation de température. On obtient le maximum de cette variabilité lorsqu'on place du sel de zinc en poudre aussi bien sur le mercure, en le mêlant alors avec le sulfate mercureux, que sur l'amalgame liquide de zinc. J'ai trouvé alors cette grandeur égale à 0,08 pour 100; par une forte dilution de la solution de zinc, elle diminue jusqu'à 0,03 pour 100, tandis que, par contre, la force électromotrice augmente beaucoup. La formule ci-dessus montre que, pour les dissolutions saturées, le travail transformé en chaleur et celui qui reparaît comme force électromotrice sont entre eux comme

$$\theta \frac{\partial p}{\partial \theta} : p = 1 : 4,2.$$

Dans ce cas, le sulfate de zinc formé sous l'action du courant ne peut plus se dissoudre et sa chaleur latente de dissolution est

épargnée; d'où un plus fort développement de chaleur dans le couple malgré la diminution de la force électromotrice. La discussion des lois thermodynamiques de la dissolution des sels cristallisables, que je me réserve d'exposer plus tard, montre d'ailleurs très généralement que, dans les couples de ce type, la dilution de la liqueur doit augmenter la force électromotrice dans un rapport croissant avec la température.

J'ai beaucoup employé dans ces dernières années, à cause de leur propreté et de leur constance pour de petites intensités de courant, des couples d'un type analogue dans lesquels le sulfate mercureux de l'élément Clark est remplacé par le chlorure (calomel) et la dissolution de sulfate par celle de chlorure de zinc; ces couples, au contraire des précédents, manifestent une petite, mais sensible augmentation de force avec la température.

Je cite ces faits d'expérience, parce qu'ils montrent combien il y a dans les phénomènes de cet ordre de conditions complexes. Les recherches thermo-électriques de Lindig, Bleekrode, Bouty, Gore font voir la multiplicité des causes de variation. Supposons encore qu'un vase central communique par des siphons avec quatre vases latéraux, tous étant remplis de la même dissolution, mais deux des vases latéraux étant maintenus froids et les deux autres chauffés. Si nous désignons par A et a les différences de potentiel de deux électrodes métalliques impolarisables d'une même espèce par rapport à la dissolution du vase central, par B et b la même différence pour deux électrodes d'une autre espèce, A et B se rapportant aux vases chauffés et a et b aux vases froids, A et a réunis formeront une pile thermo-électrique, ainsi que B et b. D'autre part, A et B ou a et b forment deux éléments hydro-électriques, l'un à haute, l'autre à basse température. Si l'on a alors entre les forces électromotrices

$$A - a > B - b,$$

on a aussi

$$A - B > a - b \quad \text{et} \quad (A - B) - (a - b) = (A - a) - (B - b).$$

Dans le cas où, par exemple, A et a sont relatives à de l'amalgame de zinc, B et b à du mercure recouvert de sulfate mercureux, le tout dans une dissolution de sulfate de zinc, j'ai pu vérifier par l'expérience la dernière relation.

Pour pouvoir utiliser sûrement ces données expérimentales et d'autres encore, il m'a paru nécessaire de discuter une nouvelle forme généralisée des principes de la Thermodynamique, et j'ai cru utile de leur donner une expression plus en rapport avec ce genre de sujet. C'est ce qui conduit à une traduction analytique simplifiée de ces lois.

Je me bornerai ici à exposer cette discussion théorique.

I. — *Notion de l'énergie libre.*

La dynamique a atteint un haut degré de simplification et de généralisation dans ses développements analytiques lorsque s'est introduite la notion d'énergie potentielle (fonction des forces C. G. S. de Jacobi, ergal de Clausius, quantité des forces de tension de Helmholtz). Dans les emplois que l'on a faits jusqu'à présent de cette notion, on n'a généralement pas envisagé les variations de la température; soit parce que les forces dont on calculait les travaux ne dépendaient pas de cet élément, comme par exemple la gravitation, soit parce que la température, dans les phénomènes considérés, pouvait être regardée comme constante ou comme fonction de certaines transformations mécaniques (de la densité des gaz dans le mouvement des ondes sonores). En réalité, les constantes physiques entrant dans la valeur de l'ergal, comme la densité, les coefficients d'élasticité, etc., varient avec la température, et, en ce sens, cette grandeur était déjà une fonction de la température. Cependant, à côté de cela, il restait dans la valeur de chaque ergal une constante d'intégration complètement arbitraire et à déterminer pour chaque température nouvelle : on ne pouvait ainsi passer d'une température à une autre. Comment ce passage est-il possible? Ce sont les équations fondamentales de la Thermodynamique posées par Clausius qui l'ont indiqué.

Clausius s'est borné, dans les derniers travaux publiés par lui, au cas où l'état des corps est déterminé par la température et un autre paramètre. L'expression de la loi pour le cas où des transformations de plusieurs espèces peuvent avoir lieu, et où l'état du corps dépend de la température et de plusieurs autres paramètres, se formule aisément d'après les mêmes principes que pour un seul. Je désignerai, dans ce qui suit, la température absolue par θ

et les autres variables, indépendantes l'une de l'autre et de la température qui définissent l'état du corps par p_a. Leur nombre doit et peut, du reste, être aussi grand qu'on le veut.

Clausius emploie dans l'énonciation de ses lois générales deux fonctions de la température et d'un autre paramètre : il les appelle l'énergie U et l'entropie S; elles ne sont d'ailleurs pas indépendantes, mais liées par l'équation

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta}\frac{\partial U}{\partial \theta}.$$

Nous allons montrer que toutes deux peuvent s'exprimer au moyen des dérivées de l'ergal complètement déterminé comme fonction de la température, de telle sorte que les équations de la Thermodynamique n'exigent plus deux fonctions des variables, mais une seule, l'ergal.

La fonction que Clausius désigne par W dans ses équations se confond avec l'ergal lorsque la température ne varie pas; pour une température variable, au contraire, ce n'est plus une fonction déterminée de la température et de l'autre paramètre; ce que Kirchhoff appelle la grandeur du travail (*Wirkungsgrösse*), c'est la fonction U.

Je considère maintenant un système quelconque de masses en relation mutuelle et subissant ensemble les variations d'une température θ; l'état du système est complètement déterminé par la variable θ et un certain nombre d'autres paramètres P_a.

Je désigne, comme Clausius, la quantité de chaleur correspondant à un changement infiniment petit dans l'état du corps par dQ, l'énergie intérieure par U; la loi de conservation de l'énergie prend alors la forme

$$(1) \qquad J\,dQ = \frac{\partial U}{\partial \theta}\,d\theta + \sum\left[\left(\frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a\right)dp_a\right].$$

J désigne ici l'équivalent mécanique de la chaleur et $P_a\,dp_a$ la totalité du travail transformable engendré par la variation dp_a, et qui, en partie, passe aux corps environnants, en partie est convertie en force vive des masses du système. Cette force vive, par rapport aux changements internes de ce système, doit être considérée comme un travail extérieur.

Le second principe de la Thermodynamique s'exprime par $\int \frac{dQ}{\theta} d\theta = 0$, lorsque l'état final du corps est le même que l'état initial et que la série des transformations qu'il a subies est entièrement réversible. Cette dernière condition suppose, pour un système dont toutes les parties sont maintenues à la même température, qu'aucune quantité de chaleur n'est créée aux dépens d'une autre forme de l'énergie. On ne peut d'ailleurs satisfaire à la condition $\int \frac{dQ}{\theta} d\theta = 0$, que si $\frac{1}{\theta} dQ$ est une fonction déterminée de la température et de l'état des corps, c'est-à-dire des paramètres p_a, fonction que dans le cas d'un seul paramètre Clausius a nommée *entropie* et désignée par S ; ainsi

$$(\mathrm{I}_a) \qquad \frac{1}{\theta} dQ = dS = \frac{\partial S}{\partial \theta} d\theta + \sum \left(\frac{\partial S}{\partial p_a} dp_a \right);$$

de (I) et (I_a), il résulte que

$$J \frac{\partial S}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta} \frac{\partial U}{\partial \theta}, \quad J \frac{\partial S}{\partial p_a} = \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a \right)$$

et, par conséquent,

$$(\mathrm{I}_b) \qquad P_a = \frac{\partial}{\partial p_a} (J \theta S - U).$$

On a aussi

$$(\mathrm{I}_c) \quad J \frac{\partial^2 S}{\partial \theta \partial p_a} = \frac{1}{\theta} \frac{\partial^2 U}{\partial \theta \partial p_a} = \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial p_a \partial \theta} + \frac{\partial P_a}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\theta^2} \left(\frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a \right),$$

ce qui donne

$$(\mathrm{I}_d) \qquad \theta \frac{\partial P_a}{\partial \theta} = \frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a.$$

Si nous posons

$$(\mathrm{I}_e) \qquad \mathcal{F} = U - J \theta S \text{ [1]},$$

$\mathcal{F}$ sera, tout comme U et S, une fonction déterminée des grandeurs p_a et θ. Les fonctions U et S qui sont seulement définies

---

[1] L'auteur a fait remarquer, dans une Communication ultérieure, l'identité (au point de vue analytique) de la fonction $\mathcal{F}$ avec la fonction caractéristique de M. Massieu (voir *Journal de Physique*, t. VI, p. 216, et *Mémoires des Savants étrangers*, t. XXII, Académie des Sciences).

par la grandeur de leur dérivée, contiennent chacune une constante arbitraire ; si nous désignons ces constantes par α et β, il y aura dans la fonction $\mathcal{F}$ un terme arbitraire de la forme

$$\alpha - \beta J \theta.$$

En dehors de cela, cette fonction est entièrement déterminée par l'équation I_e.

Les équations I_b deviennent alors

$$(I_f) \qquad P_a = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p_a},$$

ce qui signifie que, pour toutes les transformations accomplies à température constante, la fonction $\mathcal{F}$ représente la valeur de l'énergie potentielle ou de l'*ergal*.

Différentiant l'équation I_e par rapport à θ, on obtient

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \theta} = \frac{\partial U}{\partial \theta} - JS - J\theta \frac{\partial S}{\partial \theta};$$

comme l'on a, selon (I_a),

$$J \frac{\partial S}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta} \frac{\partial U}{\partial \theta},$$

notre équation se réduit à

$$(I_g) \qquad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \theta} = -JS,$$

d'où, en se reportant à I_e, il vient

$$(I_h) \qquad U = \mathcal{F} - \theta \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \theta}.$$

Ces deux équations fournissent ainsi les valeurs des deux fonctions U et S, l'énergie et l'entropie de Clausius, exprimées au moyen des dérivées de $\mathcal{F}$. La deuxième de ces équations donne bien

$$\frac{\partial U}{\partial \theta} = -\theta \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \theta^2} = J\theta \frac{\partial S}{\partial \theta}.$$

C'est la relation citée plus haut, l'équation différentielle entre S et U qui, dans notre notation, est immédiatement satisfaite par leur relation avec la fonction $\mathcal{F}$.

Lorsque les paramètres p_a sont constants, l'équation I de-

vient

$$J q Q = \frac{\partial U}{\partial \theta} d\theta.$$

La grandeur $\frac{\partial U}{\partial \theta}$ représente donc, dans notre hypothèse généralisée, la capacité calorifique du système pour toutes les masses qui en font partie prises en bloc; désignons-la par Γ, on aura alors

$$J \Gamma = - \theta \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \theta^2}.$$

Comme Γ ainsi que θ sont des grandeurs nécessairement positives, il s'ensuit que $\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \theta^2}$ est nécessairement négative et que les grandeurs $-\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \theta}$ et $\mathcal{F} - \theta \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \theta}$ doivent tendre vers des valeurs croissant positivement, lorsque la température croît, les autres paramètres restant constants : ce sont précisément les grandeurs JS et U.

On a d'ailleurs pour le calcul de $\mathcal{F}$, dans le cas où la température croît, les autres paramètres ne variant pas,

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \theta^2} = - J \frac{\partial S}{\partial \theta} = - J \frac{1}{\theta} \Gamma,$$

et comme, d'autre part,

$$\theta \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \theta^2} = \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\theta \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \theta} - \mathcal{F} \right) = - J \Gamma,$$

on obtient par une simple quadrature, pour la différence entre deux valeurs de $\mathcal{F}$ correspondant au même système de valeurs des paramètres et à deux valeurs différentes de la température désignées par les indices 1 et 0

$$(\mathrm{I}_k) \qquad \mathcal{F}_1 - \mathcal{F}_0 = J \left[(\theta_0 - \theta_1) S_0 + \int_{\theta_0}^{\theta_1} \Gamma \left(1 - \frac{\theta_1}{\theta} \right) d\theta \right].$$

Les valeurs à prendre arbitrairement de $\mathcal{F}_0$ et S_0 représentent ici les deux constantes arbitraires ci-dessus mentionnées.

Dans un intervalle de température où Γ pourrait être considérée comme constante, on aurait

$$\mathcal{F}_1 - \mathcal{F}_0 = J (\Gamma - S_0)(\theta_1 - \theta_0) - J \Gamma \theta_1 L \frac{\theta_1}{\theta_0},$$

ce qui montre que, même pour le point de température nulle $\theta = 0$, la valeur de $\mathcal{F}_1$ reste finie si les valeurs de Γ restent finies jusque-là, tandis que la valeur de

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \theta} = -\mathrm{JS}$$

devient infinie pour $\theta = 0$ si Γ, rapportée à la température absolue, ne devient pas infiniment petite à cette limite. Par contre, le produit $\theta_1 S$, même si Γ est fini à la limite $\theta = 0$, devient nul.

Pour le calcul de l'énergie dans les phénomènes physiques, l'indétermination des deux constantes n'a aucun inconvénient, puisque l'on ne s'occupe que des différences entre les valeurs du travail pour deux états et deux températures des corps. Comme la grandeur S qui, d'après ses dimensions, correspond à une capacité calorifique croît avec chaque quantité de chaleur apportée au système, dans ce qui suivra, nous choisirons toujours pour S_0 une valeur telle que, pour quelque degré de chaleur que l'on atteigne, la valeur de S reste positive. Je me servirai, par conséquent, de la notation JS comme d'une grandeur essentiellement positive à la place de la valeur prise en signe contraire $\left(-\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \theta}\right)$.

Les valeurs de $\mathcal{F}_0$ et S_0 ayant été posées ainsi pour un état du corps choisi comme initial et normal, on pourra, ainsi que nous l'avons vu, déterminer toutes les valeurs de $\mathcal{F}$ lorsqu'on connaîtra la capacité Γ pour un système de valeurs des paramètres et, pour chaque température constante, le travail entre un système de paramètres et un autre.

La fonction $\mathcal{F}$ se confond, comme nous l'avons vu, dans les transformations isothermes, avec la valeur de l'énergie potentielle relative au travail entièrement transformable; c'est pourquoi je propose de la nommer l'*énergie libre* du système de corps.

La grandeur

$$U = \mathcal{F} - \theta \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \theta} = \mathcal{F} + \mathrm{J}\,\theta\,\mathrm{S}$$

pourrait, comme jusqu'à présent, s'appeler *énergie totale* (intérieure); la force vive des masses du système restant, si elle existe, en dehors de $\mathcal{F}$ et de U, en tant qu'elle est entièrement transformable en travail et ne s'est pas changée en chaleur. On pourrait

alors désigner la grandeur

$$U - \mathcal{F} = J\theta S = -\theta \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \theta}$$

par le nom d'*énergie dépendante* (*gebundene*).

Si l'on compare cette valeur de l'énergie dépendante

$$U - \mathcal{F} = J\theta S$$

avec l'équation I_a

$$dQ = \theta\, dS,$$

l'énergie dépendante nous apparaît comme représentant la quantité de chaleur qu'il faut communiquer au corps à la température θ pour donner à l'entropie la valeur S.

Il faut bien remarquer, d'ailleurs, que toutes les grandeurs de U, $\mathcal{F}$ et S représentent seulement des excès sur les valeurs correspondant à l'état normal que l'on a pris pour origine dans leur calcul, puisque les données expérimentales nous manquent pour remonter au zéro absolu.

Il nous faut encore une dénomination pour distinguer expressément ce que la Mécanique appelle *force vive* ou *énergie actuelle* des équivalents mécaniques de la chaleur qui, en grande partie, peuvent être regardés comme la force vive des molécules invisibles. Je proposerai de désigner la première partie de l'énergie comme la *force vive des mouvements coordonnés*. J'appelle *mouvements coordonnés* ceux dans lesquels les composantes des vitesses des masses mobiles peuvent être considérées comme des fonctions différentielles des coordonnées. Les *mouvements non coordonnés*, par contre, seraient ceux dans lesquels le déplacement de chaque particule ne présente aucune relation nécessaire avec celui des particules voisines. Nous avons des raisons de croire que les mouvements qui constituent la chaleur sont de cette dernière sorte, et, en ce sens, on devrait considérer l'entropie comme la mesure de cette irrégularité. Pour nos procédés relativement grossiers, il n'y a que la partie coordonnée des mouvements qui soit transformable en d'autres formes de travail.

(Il ne me paraît pas encore certain que cette transformation soit également impossible à la structure plus fine des tissus vivants, question dont l'importance dans l'économie générale de la nature est évidente.)

II. — *Expression du travail en fonction de l'énergie libre.*

Après avoir établi comment se forme la fonction $\mathfrak{F}$ et comment s'en déduisent U et S, il est facile d'exprimer de la même manière les deux autres grandeurs non intégrables qui entrent dans les équations de Clausius dW et dQ.

Afin d'abréger les notations, nous désignerons les variations que subit une fonction quelconque des coordonnées lorsque les paramètres p_a varient, mais non la température par le signe ∂; la variation complète, au contraire, lorsque la température change aussi, sera désignée par d. Pour une fonction quelconque φ de p_a et de θ, on a alors

$$\partial\varphi = \sum\left(\frac{\partial\varphi}{\partial p_a}\,\partial p_a\right), \quad d\varphi = \partial\varphi + \frac{\partial\varphi}{\partial\theta}\,d\theta.$$

De cette façon, le travail librement transformable peut être désigné par

$$(\mathrm{I}_k) \quad dW = \Sigma(P_a\,dp_a) = -\partial\mathfrak{F} = -d\mathfrak{F} + \frac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\theta}\,d\theta = -d\mathfrak{F} - JS\,d\theta.$$

La chaleur introduite en même temps serait, d'après l'équation (1),

$$J\,dQ = dU - \partial\mathfrak{F},$$

ou, en se servant de la valeur de U trouvée en (I_h),

$$(\mathrm{I}_l) \qquad J\,dQ = d\mathfrak{F} - d\left(\theta\,\frac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\theta}\right) - \partial\mathfrak{F} = -\theta\,d\left(\frac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\theta}\right) = \theta J\,dS,$$

comme l'exigent (I) et (I_a).

Par ces expressions de dQ et dW, les équations fondamentales (I) et (I_a) du système sont identiquement satisfaites, même pour le cas de plusieurs paramètres, ainsi que toutes les conséquences que Clausius et d'autres physiciens en ont déduites.

En ce qui concerne les cycles (*kreisprocess*), nous pouvons en calculer le travail sous la forme donnée par (I_k)

$$(\mathrm{I}_n) \qquad dW = d\mathfrak{F} - JS\,d\theta.$$

Si la suite des transformations est telle que S peut être considérée pendant leur accomplissement comme une fonction définie de θ, par exemple de la forme $S = \frac{\partial\sigma}{\partial\theta}$ (2), où σ serait seulement une fonction de θ, on a

$$dW = d\mathfrak{F} - J\,d\sigma,$$

et, comme le deuxième membre est une différentielle exacte, il en est de même du premier; par conséquent on a pour une série fermée de transformations

$$\int dW = 0.$$

Il n'est pas ici nécessaire que le même système de valeur de p_a se reproduise pour chaque valeur de θ à l'aller et au retour; mais seulement que pour chaque valeur de θ on ait la même valeur de S. Par conséquent, le cycle sans production de travail a ici une plus grande latitude qu'avec un seul paramètre.

D'autre part, on doit avoir

$$\int_1^2 dW = \mathcal{F}_1 - \mathcal{F}_2,$$

même lorsque, l'équation (2) subsistant pendant la transformation et θ_2 étant égal à θ_1, on a pour les paramètres p_a d'autres valeurs à la fin et au commencement.

Le cas le plus important de ceux qui correspondent à l'équation (2) est la transformation adiabatique $S = \text{const}$.

On a alors

$$\int_1^2 dW = \mathcal{F}_1 - \mathcal{F}_2 + JS(\theta_1 - \theta_2).$$

Si l'on choisit la constante S_0 contenue dans les valeurs de $\mathcal{F}$ et de S, de telle manière que S soit nulle dans la valeur de ∂W, le travail extérieur sera encore donné par la différence des valeurs de $\mathcal{F}$ au commencement et à la fin de la transformation.

Il faut encore éliminer en ce cas la température de la valeur de $\mathcal{F}$ au moyen de l'équation

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \theta} = 0.$$

Ainsi, dans le cas de plusieurs paramètres, l'équation (I_k) nous montre que du travail ne peut être accompli par un cycle fermé que si l'on a

$$\int S\, d\theta < 0 \quad \text{ou} \quad \int \theta\, dS > 0,$$

c'est-à-dire que l'accroissement de θ doit coïncider avec les petites valeurs de S et par contre l'accroissement de S ou les valeurs positives de dQ avec les hautes valeurs de θ. Les valeurs des para-

mètres peuvent d'ailleurs subir toutes les variations compatibles avec une valeur déterminée de S pour chaque valeur de θ.

Passage de l'énergie libre à l'état dépendant.

La valeur de l'énergie dépendante que nous désignons par $\mathcal{G}$ est

$$\mathcal{G} = J\theta S.$$

Sa différentielle sera

$$d\mathcal{G} = J\theta\, dS + JS\, d\theta = J\, dQ + JS\, d\theta;$$

par contre,

$$d\mathcal{F} = \partial\mathcal{F} + \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\theta}\, d\theta = -\, dW - JS\, d\theta.$$

Cela signifie que $\mathcal{G}$ varie d'abord aux dépens de la chaleur introduite dQ; puis, lorsque la température monte, aux dépens de l'énergie libre pour la grandeur $JS\, d\theta$. L'énergie libre diminue donc de cette grandeur et de toute l'importance du travail extérieur, comme le montre immédiatement l'équation

$$-\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\theta}\, \partial\theta = JS\, d\theta.$$

La variation que subit $\mathcal{F}$ par suite de celle de θ reçoit ainsi sa signification comme travail produit, et l'entropie S apparaît comme étant *la capacité calorifique relative à la chaleur créée aux dépens de l'énergie libre dans une transformation adiabatique.*

Dans toutes les transformations isothermes où $d\theta = 0$, le travail est produit seulement aux dépens de l'énergie libre; l'énergie dépendante, elle, change aux dépens de la chaleur introduite ou soustraite. Pour les transformations adiabatiques où $dQ = 0$, le travail est créé aux dépens de l'énergie libre comme de l'énergie dépendante.

Dans tous les autres cas, on peut considérer le travail extérieur comme pris sur l'énergie libre, la chaleur sur l'énergie dépendante, puis la température croissant dans le système, une partie de l'énergie libre devient dépendante dans le rapport désigné.

Ceci peut encore arriver *dans les transformations irréversibles,* l'énergie libre se changeant en force vive et celle-ci, par des actions analogues au frottement, en chaleur; on a alors simplement

$$J\, dQ = dU,$$

et la chaleur formée entre l'état initial désignée par 1 et l'état final par 2 est

$$JQ = U_1 - U_2.$$

C'est là la grandeur déterminée jusqu'ici par les recherches sur les chaleurs de combinaisons dans les actions chimiques, où l'on donne la même température à l'état initial et à l'état final; l'énergie libre pour une transformation isotherme est essentiellement différente : c'est

$$W = \mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2,$$

et elle ne peut être trouvée, comme je l'ai déjà remarqué dans l'introduction, par de simples déterminations de chaleurs totales développées.

Conditions d'équilibre et sens des transformations spontanées.

Puisque, pour une transformation infiniment petite, on n'a à considérer, au point de vue de la production de travail transformable, que la variation $\partial\mathfrak{F}$ causée par celle des paramètres, indépendamment de la variation simultanée de θ; il paraît en résulter que, sans l'introduction d'un travail réversible extérieur (qui pourrait être la force vive des mouvements coordonnés), il ne peut se produire de valeur $\partial\mathfrak{F}$ croissant positivement avec le temps ∂t. Il faut, dans ces conditions, que le rapport $\frac{\partial\mathfrak{F}}{\partial t}$ soit nul ou négatif. La persistance dans un état donné sera donc seulement assurée lorsque, pour toutes les variations possibles des paramètres à la température actuelle (*zeitweiligen*), on aura

$$\partial\mathfrak{F} \geqq 0.$$

Lorsque, par suite de l'élévation de la température, on atteint un point où $\partial\mathfrak{F}$ passe par 0 pour devenir < 0, alors, pour des combinaisons chimiques, doit commencer le phénomène de la dissociation. Au-dessous de ce point, $\partial\mathfrak{F}$ doit croître lorsque baisse la température, c'est-à-dire que la dérivée

$$\frac{\partial}{\partial\theta}(\partial\mathfrak{F}) = \partial\left(\frac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\theta}\right) = -J\,\partial S$$

doit prendre des valeurs négatives et ∂S des valeurs positives.

Comme on a pour $d\theta = 0$

$$dQ = \theta\, \partial S,$$

il en résulte que toutes les combinaisons chimiques qui se dissocient à une température élevée doivent, au moins dans les parties de l'échelle thermométrique immédiatement au-dessous de la température de dissociation, dégager de la chaleur en se reformant d'une manière réversible ou en absorber en se détruisant.

L'inverse aura lieu pour celles que le froid sépare en leurs parties constituantes : par exemple pour les dissolutions des sels cristallisables.

Ces conséquences générales concordent bien avec les observations citées plus haut sur les éléments galvaniques.

Nous résumerons brièvement les relations essentielles de la fonction $\mathcal{F}$ d'où résultent ses propriétés et sa signification physiques :

1° Tout travail réversible extérieur correspond à une variation de la fonction $\mathcal{F}$ causée par la variation des paramètres

$$dW = \partial \mathcal{F}.$$

2° La dérivée partielle $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \theta}$ ne peut changer que par l'introduction de nouvelle chaleur dQ ; par nouvelle chaleur il faut entendre, soit celle qui est empruntée aux corps de l'enceinte, soit celle qui est engendrée par la conversion d'une certaine quantité de travail transformable

$$d\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \theta}\right) = -\frac{1}{\theta} J\, dQ;$$

il faut ici remarquer que, dans le cas de la transformation de dW en une chaleur dQ,

$$dW = J\, dQ.$$

3° La dérivée

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \theta^2} = -J \frac{1}{\theta} \Gamma$$

est nécessairement toujours négative; dans toutes les recherches de Thermodynamique on suppose implicitement que Γ est nécessairement positif : c'est une condition essentielle pour que le passage de la chaleur d'une température élevée à une autre plus basse puisse produire du travail.

En ce qui concerne les rapports de plusieurs corps ou systèmes de corps, la fonction $\mathcal{F}$ de chacun d'eux est entièrement indépendante. Leurs rapports sont seulement soumis à cette condition que les deux systèmes pouvant échanger de la chaleur ou du travail réversible, pour les transformations réversibles, les deux grandeurs restent constantes dans le passage.

Dans une transformation non réversible au contraire, le travail, comme il a déjà été remarqué, peut se changer en chaleur.

Dans le passage d'un système à un autre, il faut seulement ajouter, comme nouvelle condition de réversibilité, que l'échange de chaleur ne doit avoir lieu qu'entre des corps à la même température. La généralisation et l'expression nouvelle des principes que nous venons d'exposer ne changent rien sous ce rapport.