

Sur la signification mécanique du second principe de la théorie de la chaleur.

Par **Ludwig Boltzmann.**

(Présenté à la séance du 8 février 1866.)

Traduction française. Les numéros entre crochets renvoient à la pagination du tirage à part ; les équations conservent la numérotation d'origine.

[p. 1] Il y a longtemps déjà que l'on connaît l'identité du premier principe de la théorie mécanique de la chaleur avec le principe des forces vives ; en revanche, le second principe occupe une position singulière et exceptionnelle, et sa démonstration est conduite par des détours qui, çà et là, ne sont même pas sûrs et qui, en tout cas, ne sont pas clairement visibles.

Le but de ce mémoire est de fournir une démonstration purement analytique et tout à fait générale du second principe de la théorie de la chaleur, ainsi que de trouver le théorème de la mécanique qui lui correspond.

I. Détermination de la notion de température.

Pour cela, il nous faut d'abord déterminer une notion fondamentale de toute la théorie de la chaleur, qui n'a pas été définie jusqu'ici avec netteté et unanimité, à savoir la notion de température. Nous procéderons manifestement le plus dans l'esprit de la théorie mécanique de la chaleur si nous posons d'abord la définition expérimentale de la température, puis si nous recherchons quelle fonction des grandeurs qui déterminent le mouvement moléculaire possède des propriétés telles qu'elle puisse valoir comme représentante de ce qui se manifeste à nous dans la nature comme température. Or la première et la plus nécessaire des caractéristiques de la température est que des corps quelconques de même température, mis en contact les uns avec les autres, ne se communiquent pas de chaleur, donc pas de force vive des mouvements atomiques, et nous avons à chercher les conditions requises pour cet équilibre de la chaleur. À cette fin, considérons deux corps quelconques en contact, supposés formés d'atomes entre lesquels [p. 2] agissent des forces dont l'intensité est, de façon tout à fait générale, une fonction de la distance de deux atomes. En outre, le contact doit avoir lieu sans s'accompagner d'une compression ni d'une dilatation de l'un ou de l'autre corps, puisque de telles variations produiraient chaque fois des changements de température et troubleraient ainsi l'équilibre de la chaleur ; en d'autres termes, la pression doit être la même dans toutes les directions. Soumettons maintenant à l'examen, en particulier, l'interaction d'un atome du premier corps, de masse m et de vitesse c , et d'un atome du second corps, de masse M et de vitesse C . Nous supposons que les vitesses des autres atomes sont déjà choisies de telle sorte qu'elles ne leur fassent, en moyenne, ni recevoir de force vive de la part des atomes m et M , ni leur en céder, et aussi qu'elles ne modifient pas en moyenne la projection, sur une direction quelconque, du mouvement de translation du centre de gravité commun des deux atomes — ce qui doit effectivement avoir lieu si l'on veut qu'il y ait, au sens où nous l'entendons, stabilité de l'état des deux corps. (Dans le cas où les deux corps sont au repos, le mouvement moyen du centre de gravité est $= 0$; il n'est cependant pas nécessaire d'introduire cette restriction.) Cherchons maintenant la condition pour que l'atome m ne reçoive pas non plus de M , en moyenne, de force vive, c'est-à-dire pour qu'il y ait aussi équilibre de la chaleur entre eux. Il résulte de nos hypothèses qu'au bout d'un certain temps, dont le début et la fin seront notés t_1 et t_2 , la somme des forces vives des deux atomes, ainsi que le mouvement du centre de gravité commun selon une direction quelconque, reprendront les mêmes valeurs ; de sorte que, si l'on note v et V les vitesses après ce temps, φ et Φ les angles des vitesses c et C avec une droite G située pour l'instant arbitrairement dans l'espace, ϑ et Θ les angles des plans passant par les directions de c et de C et par la droite G

avec un plan mené lui aussi arbitrairement par G , et enfin φ' , Φ' , ϑ' et Θ' les angles correspondants relatifs à l'état après le temps $t_2 - t_1$, les équations suivantes sont valables :

$$\frac{mv^2}{2} + \frac{MV^2}{2} = \frac{mc^2}{2} + \frac{MC^2}{2} \quad (1^a)$$

$$mv \cos \varphi' + MV \cos \Phi' = mc \cos \varphi + MC \cos \Phi \quad (1^b)$$

[p. 3]

$$\begin{aligned} mv \sin \varphi' \cos \vartheta' + MV \sin \Phi' \cos \Theta' &= mc \sin \varphi \cos \vartheta + MC \sin \Phi \cos \Theta \\ mv \sin \varphi' \sin \vartheta' + MV \sin \Phi' \sin \Theta' &= mc \sin \varphi \sin \vartheta + MC \sin \Phi \sin \Theta \end{aligned} \quad (2)$$

Choisissons maintenant la position de la droite G de telle sorte que

$$\begin{aligned} mv \sin \varphi' \cos \vartheta' &= mc \sin \varphi \cos \vartheta \\ mv \sin \varphi' \sin \vartheta' &= mc \sin \varphi \sin \vartheta \end{aligned} \quad (3)$$

et

soit satisfait ; nous avons alors, en vertu des équations (2), également

$$\begin{aligned} MV \sin \Phi' \cos \Theta' &= MC \sin \Phi \cos \Theta \\ MV \sin \Phi' \sin \Theta' &= MC \sin \Phi \sin \Theta \end{aligned} \quad (4)$$

Cette condition est remplie si l'on imagine toutes les forces qui ont agi sur m , multipliées par les différentielles du temps pendant lesquelles elles ont agi, appliquées en un point quelconque de l'espace, et si l'on prend la direction de la résultante de toutes ces forces comme direction de la droite G . Si donc X , Y et Z sont les forces agissant à un instant sur m dans les directions des axes de coordonnées, G est la résultante des trois forces, imaginées elles aussi agissant suivant les axes de coordonnées :

$$\int_{t_1}^{t_2} X dt, \quad \int_{t_1}^{t_2} Y dt, \quad \int_{t_1}^{t_2} Z dt.$$

Il s'ensuit alors, en élevant les équations (3) au carré, en les additionnant et en divisant enfin par $2m$:

$$\frac{mv^2}{2} \sin^2 \varphi' = \frac{mc^2}{2} \sin^2 \varphi; \quad (5)$$

de même, les équations (4) donnent :

$$\frac{MV^2}{2} \sin^2 \Phi' = \frac{MC^2}{2} \sin^2 \Phi. \quad (6)$$

Compte tenu des nouvelles équations (5) et (6), (1^a) devient :

$$\frac{mv^2 \cos^2 \varphi'}{2} + \frac{MV^2 \cos^2 \Phi'}{2} = \frac{mc^2 \cos^2 \varphi}{2} + \frac{MC^2 \cos^2 \Phi}{2}; \quad (7)$$

[p. 4] et la force vive communiquée à l'atome m

$$l = \frac{mv^2}{2} - \frac{mc^2}{2}$$

peut aussi s'exprimer par

$$l = \frac{mv^2 \cos^2 \varphi'}{2} - \frac{mc^2 \cos^2 \varphi}{2}. \quad (8)$$

Si l'on élimine maintenant des équations (7) et (1^b) tantôt V , tantôt v , on obtient pour v et V les systèmes d'équations de détermination suivants, connus par la théorie du choc :

$$\begin{aligned} v \cos \varphi' &= c \cos \varphi \\ V \cos \Phi' &= C \cos \Phi \end{aligned}$$

et

$$v \cos \varphi' = \frac{2MC \cos \Phi + (m - M)c \cos \varphi}{m + M}$$

$$V \cos \Phi' = \frac{2mc \cos \varphi + (M - m)C \cos \Phi}{m + M}.$$

Le premier système donne les valeurs avant le temps $t_2 - t_1$ et, même s'il demeurerait valable après ce temps, fournirait pourtant $l = 0$, donc ne troublerait pas l'équilibre de la chaleur ; mais la valeur de v du second système, substituée dans l'équation (8), donne :

$$l = \frac{2mM}{(m + M)^2} [MC^2 \cos^2 \Phi - mc^2 \cos^2 \varphi + (m - M)cC \cos \varphi \cos \Phi]. \quad (9)$$

Après que m et M ont reçu les vitesses v et V , le processus qui vient d'être décrit recommencera, v et V jouant maintenant le rôle de c et C , et ainsi de suite à l'infini. On se demande quand la force vive communiquée à m sera nulle en moyenne. Nous examinons d'abord les angles φ et Φ ; étant donné la diversité des forces agissant sur m et le caractère arbitraire de la direction du mouvement des atomes (car il n'est pas question ici de mouvements réguliers, ceux-ci se propageant selon d'autres lois dépendant de leur nature), il n'existe manifestement aucune relation déterminant ces angles ; la seule hypothèse conforme à la nature des choses sera donc sans doute que, pour les [p. 5] vitesses c et C , toute direction de l'espace est également probable pour une certaine direction de G . Une considération simple montre qu'on trouve alors la moyenne l' de la force vive communiquée, relativement à toutes les directions possibles, en multipliant la valeur de l donnée par l'équation (9) par $\frac{\sin \varphi d\varphi}{2}$ et en intégrant par rapport à φ de 0 à π ; il en va de même pour Φ . En effectuant réellement les intégrations, on obtient :

$$l' = \frac{4mM}{3(m + M)^2} \left(\frac{MC^2}{2} - \frac{mc^2}{2} \right).$$

En outre, les instants où le premier des processus considérés cesse et où le second commence, ou bien où le second cesse et où le troisième commence, etc., seront, pour chaque valeur de

$$\frac{mc^2}{2} + \frac{MC^2}{2},$$

ainsi que pour chaque vitesse et chaque direction de vitesse du centre de gravité commun aux deux atomes, par lesquelles on peut toujours caractériser le début des processus, en général répartis sur tout le cours du temps de telle sorte qu'une vitesse est atteinte par un tel instant d'autant plus souvent qu'elle se présente plus fréquemment et qu'elle dure plus longtemps — ou inversement : les diverses vitesses naissent précisément de ce que de la force vive est communiquée à l'atome tantôt de façon irrégulière, tantôt de nouveau retirée, et le rapport du temps pendant lequel une certaine vitesse a lieu au temps total sera donc d'autant plus grand que cette vitesse revient après un plus grand nombre de processus. En multipliant donc par ce rapport la valeur l' correspondant à chaque vitesse et en intégrant par rapport à toutes les vitesses, nous obtenons la valeur moyenne de l' compte tenu de l'alternance des vitesses ; en la notant L , on a

$$L = \frac{4mM}{3(m + M)^2} \left(\frac{\int \frac{MC^2}{2} dt}{\int dt} - \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt} \right), \quad (10)$$

où l'on ne doit compter que les vitesses pour lesquelles

$$\frac{mc^2}{2} + \frac{MC^2}{2},$$

[p. 6] ainsi que la vitesse du centre de gravité commun possèdent des valeurs déterminées ou, si l'on veut, comprises entre deux limites infiniment voisines. Mais comme il est indifférent de savoir

quelle valeur je choisis à cet effet, L doit s'annuler pour toute valeur quelconque si l'on veut qu'il y ait égalité de température ; il faut donc aussi, indépendamment de

$$\frac{mc^2}{2} + \frac{MC^2}{2}$$

et du mouvement du centre de gravité, que l'on ait :

$$\frac{\int \frac{MC^2}{2} dt}{\int dt} = \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt}$$

où les intégrales de droite et de gauche ne doivent pas nécessairement être prises entre les mêmes limites, mais bien entre des limites telles que l'on obtienne, indépendamment de tout hasard, les forces vives moyennes. La température est donc une fonction de la force vive moyenne d'un atome. Nous pouvons maintenant déterminer cette fonction de telle sorte que

1. à des élévations de température égales d'un même corps correspondent des quantités de chaleur d'autant plus exactement égales qu'il est plus permis de faire abstraction du travail accompli à cette occasion par la chaleur ; il est immédiatement clair qu'alors la température

$$T = A \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt} + B \quad (11)$$

doit être posée ainsi.

2. que la quantité de chaleur transmise soit proportionnelle à la différence de température. La formule (10) semble indiquer que T prendrait alors également la forme (11) ; mais pour en faire une preuve rigoureuse, il faudrait encore mener des recherches compliquées, que nous voulons toutefois omettre ici, puisque le fait invoqué n'est même pas établi expérimentalement de façon générale — Clausius a même trouvé, pour les gaz, une autre loi de conduction de la chaleur ; en tout cas, l'équation (10), si l'on admet pour T la valeur donnée en (11), prouve que, par conduction, la chaleur passe toujours du corps le plus chaud au corps le plus froid.
3. que, pour les gaz parfaits, la dilatation, ou plutôt le produit de la pression par le volume, soit proportionnel à la température (absolue). [p. 7]

Comme ce produit est, on le sait, proportionnel à la force vive moyenne du mouvement de translation des molécules, la forme (11) avec $B = 0$ pour la température absolue en résulterait aussi, s'il était établi que la force vive moyenne du mouvement progressif des molécules doit être proportionnelle à la force vive moyenne des atomes.

C'est ce que nous allons tenter dans ce qui suit.

II. Relation entre la force vive moyenne du mouvement de translation des molécules et la force vive moyenne des atomes.

Pour trouver cette relation, nous voulons suivre exactement le même chemin que dans la déduction précédente, en cherchant à ramener la communication irrégulière de force vive à des chocs élastiques. Supposons que la molécule gazeuse soit composée de plusieurs atomes de masses $m, m_1, m_2 \dots$ et de vitesses $c, c_1, c_2 \dots$. Nous considérons, comme précédemment, l'action de l'atome m sur un atome étranger quelconque M , que celui-ci appartienne aux autres molécules gazeuses ou aux corps solides ou liquides qui enferment le gaz. Que la molécule considérée soit d'abord hors de la sphère d'action de M , parvienne au choc avec la molécule contenant M , puis s'éloigne enfin de nouveau de sa sphère d'action. Nous voulons alors attendre jusqu'à ce que (peut-être après divers autres chocs) $m_1, m_2 \dots$ reçoivent exactement les mêmes vitesses et les mêmes directions de vitesse qu'au début, tandis que, pour m et M , les équations suivantes sont valables, dont la signification est connue par ce qui précède :

$$\frac{mv^2}{2} + \frac{MV^2}{2} = \frac{mc^2}{2} + \frac{MC^2}{2}$$

$$\begin{aligned}
mv \cos \varphi' + MV \cos \Phi' &= mc \cos \varphi + MC \cos \Phi \\
mv \cos \chi' + MV \cos X' &= mc \cos \chi + MC \cos X \\
mv \cos \psi' + MV \cos \Psi' &= mc \cos \psi + MC \cos \Psi,
\end{aligned}$$

où de nouveau v et V sont les vitesses à la fin du temps considéré, φ , Φ , φ' et Φ' les angles des vitesses c , C , v et V avec la droite [p. 8] G choisie tout à fait comme précédemment pour m et M ; χ , X , χ' et X' , ainsi que ψ , Ψ , ψ' et Ψ' , les angles des mêmes vitesses avec deux droites perpendiculaires aussi bien entre elles qu'à G . Les grandeurs correspondantes relatives à $m_1, m_2, \dots$ seront désignées par l'indice respectif 1, 2... On obtient comme précédemment les équations :

$$\begin{aligned}
v \cos \varphi' &= \frac{2MC \cos \Phi + (m - M)c \cos \varphi}{m + M} \\
v \cos \chi' &= c \cos \chi \\
v \cos \psi' &= c \cos \psi
\end{aligned} \tag{12}$$

Il s'agit maintenant de l'accroissement λ que subit la force vive du mouvement de translation du centre de gravité de la molécule après le temps considéré. Tout d'abord, si ξ, η, ζ et ξ', η', ζ' désignent les projections des vitesses du centre de gravité avant et après le temps considéré sur la direction G ainsi que sur les deux directions qui lui sont perpendiculaires, on a :

$$\lambda = \frac{m + m_1 + m_2 \dots}{2} (\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2 - \xi^2 - \eta^2 - \zeta^2). \tag{13}$$

Il vient en outre, si l'on désigne par $\Sigma \alpha_k$ une somme dans laquelle on doit donner successivement à α les indices 1, 2... :

$$\begin{aligned}
\xi &= \frac{mc \cos \varphi + \Sigma m_k c_k \cos \varphi_k}{m + \Sigma m_k}, \\
\eta &= \frac{mc \cos \chi + \Sigma m_k c_k \cos \chi_k}{m + \Sigma m_k}, \\
\zeta &= \frac{mc \cos \psi + \Sigma m_k c_k \cos \psi_k}{m + \Sigma m_k},
\end{aligned}$$

donc :

$$\begin{aligned}
\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 &= \frac{1}{(m + \Sigma m_k)^2} \{ m^2 c^2 + \Sigma m_k^2 c_k^2 + 2mc \cos \varphi \Sigma m_k c_k \cos \varphi_k + \\
&\quad + 2\Sigma \Sigma m_k c_k \cos \varphi_k m_l c_l \cos \varphi_l \dots \}
\end{aligned} \tag{14}$$

il suit encore les termes qui contiennent χ et ψ à la place de φ .

La signification de la somme double est claire. Si l'on substitue en outre, dans les valeurs analogues aux expressions de ξ, η, ζ pour ξ', η', ζ' , les valeurs données dans les équations (12), il vient :

[p. 9]

$$\begin{aligned}
\xi' &= \frac{m[2MC \cos \Phi + (m - M)c \cos \varphi] + (m + M)\Sigma m_k c_k \cos \varphi_k}{(m + M)(m + \Sigma m_k)} \\
\eta' &= \eta; \quad \zeta' = \zeta;
\end{aligned}$$

donc enfin, d'après l'équation (13) :

$$\begin{aligned}
\lambda &= \frac{m^2[2M^2 C^2 \cos^2 \Phi + 2M(m - M)cC \cos \varphi \cos \Phi - 2mMc^2 \cos^2 \varphi]}{(m + M)^2(m + \Sigma m_k)} \\
&\quad + \frac{2mM(C \cos \Phi - c \cos \varphi)\Sigma m_k c_k \cos \varphi_k}{(m + M)(m + \Sigma m_k)}.
\end{aligned} \tag{15}$$

m et M sont ici des atomes choisis tout à fait au hasard ; nous pouvons donc admettre, comme précédemment, que les directions de leurs vitesses, pour la somme choisie de leurs forces vives et le mouvement choisi de leur centre de gravité, ne dépendent ni l'une de l'autre ni de la direction G , que G se comporte donc, par rapport aux directions de c et de C , comme une droite tracée arbitrairement dans l'espace. Nous trouverons donc la valeur moyenne relativement à tous les Φ en multipliant par $\frac{\sin \Phi d\Phi}{2}$ et en intégrant entre 0 et π ; de la même manière, nous tenons compte du caractère arbitraire de φ dans tous les termes indépendants de $\varphi_1, \varphi_2 \dots$. Il en va toutefois autrement pour $\varphi_1, \varphi_2 \dots$; il serait en effet possible que les angles des vitesses des autres atomes de la molécule avec la droite quelconque G dépendent de φ d'une certaine manière, et il n'est pas nécessaire, si nous notons $f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k$ la probabilité que φ soit compris entre les limites φ et $\varphi + d\varphi$, et φ_k entre les limites φ_k et $\varphi_k + d\varphi_k$, que l'on ait

$$f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k = \frac{\sin \varphi \sin \varphi_k d\varphi d\varphi_k}{4}$$

Nous devons donc multiplier le dernier terme de la formule (15) par $f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k$ sous le signe somme et l'intégrer deux fois entre 0 et π , ce qui, joint aux intégrations mentionnées plus haut, fournit la valeur moyenne :

$$\lambda' = \frac{4m^2 M}{3(m+M)^2(m+\Sigma m_k)} \left(\frac{MC^2}{2} - \frac{mc^2}{2} \right) - \frac{2M}{(m+M)(m+\Sigma m_k)} \int_0^\pi \int_0^\pi mc \cos \varphi \Sigma m_k c_k \cos \varphi_k f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k$$

[p. 10] Si l'on prend ici, tout à fait comme on l'a fait pour l' , la moyenne des vitesses relativement à leur variabilité dans le temps, on obtient comme valeur moyenne de l'accroissement de la force vive du mouvement de translation de la molécule :

$$\Lambda = \frac{4m^2 M}{3(m+M)^2(m+\Sigma m_k)} \left(\frac{\int \frac{MC^2}{2} dt}{\int dt} - \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt} \right) - \frac{2M}{(m+M)(m+\Sigma m_k)} \frac{\int_0^\pi \int_0^\pi \int mc \cos \varphi \Sigma m_k c_k \cos \varphi_k f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k dt}{\int dt},$$

où l'intégrale relative au temps doit de nouveau être étendue à un intervalle suffisamment grand, mais par ailleurs arbitraire. Si le gaz doit maintenant se trouver dans un état stationnaire, de sorte que, lors des chocs moléculaires, il ne soit en moyenne ni transformé de force vive des mouvements de translation en force vive des mouvements des atomes dans la molécule qui n'affectent pas le mouvement du centre de gravité (oscillations autour de positions d'équilibre se déplaçant avec les molécules, ou rotations moléculaires), ni inversement, il faut que

$$\Lambda = 0$$

soit. Si l'on prend en outre en considération les équations trouvées comme condition de l'équilibre de la chaleur entre $M, m, m_1 \dots$:

$$\frac{\int \frac{MC^2}{2} dt}{\int dt} = \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt} = \frac{\int \frac{m_1 c_1^2}{2} dt}{\int dt} = \dots, \quad (16)$$

on obtient la condition :

$$\frac{\int_0^\pi \int_0^\pi \int mc \cos \varphi \Sigma m_k c_k \cos \varphi_k f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k dt}{\int dt} = 0, \quad (17)$$

à l'aide de laquelle on détermine aisément la force vive moyenne P du mouvement moléculaire de translation. Si l'on prend en effet, de la manière déjà connue, la moyenne des valeurs données dans l'équation (14) pour $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$ et qu'on multiplie par

$$\frac{m + \Sigma m_k}{2},$$

on obtient

[p. 11]

$$P = \frac{1}{m + \Sigma m_k} \left\{ m \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt} + \Sigma m_k \frac{\int \frac{m_k c_k^2}{2} dt}{\int dt} + \right. \\ + \frac{\int_0^\pi \int_0^\pi \int mc \cos \varphi \Sigma m_k c_k \cos \varphi_k f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k dt}{\int dt} \\ + \frac{\int_0^\pi \int_0^\pi \int \Sigma \Sigma m_k m_l c_k \cos \varphi_k c_l \cos \varphi_l f(\varphi_k, \varphi_l) d\varphi_k d\varphi_l dt}{\int dt} \\ \left. \vdots \right\}$$

où il faut de nouveau compléter les termes correspondants avec χ et ψ . Ici la deuxième série disparaît en vertu de l'équation (17) ; en outre, on se convainc aisément, en appliquant à $m_1, m_2 \dots$ les mêmes raisonnements qu'à m , que la troisième série est également nulle. Nous avons d'ailleurs déjà rappelé que G se comporte vis-à-vis de φ comme une droite tracée arbitrairement ; il en résulte que l'équation (17) reste valable aussi pour toutes les autres droites, donc aussi lorsqu'on met χ et ψ à la place de φ , et que toutes les séries suivantes de l'expression de P disparaissent également. La première, en revanche, se transforme, compte tenu des équations (16), en :

$$\left(m \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt} + \Sigma m_k \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt} \right)$$

et l'on obtient donc, en divisant par $m + \Sigma m_k$, l'expression simple :

$$P = \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt},$$

c'est-à-dire que la force vive moyenne du mouvement progressif d'une molécule est égale à la force vive moyenne d'un atome.

Comme l'expression pv (le produit de la pression par le volume) est, pour les gaz permanents, proportionnelle à la première, il s'ensuit qu'elle l'est aussi à la seconde, et que, pour satisfaire à l'équation :

$$pv = T \text{ const.}$$

[p. 12] il est nécessaire que la température soit posée proportionnelle à la force vive moyenne d'un atome.

Remarquons encore brièvement que, si l'on suppose que l'angle de la vitesse d'un atome avec une droite quelconque est tout à fait indépendant de l'angle des vitesses des autres atomes de la même molécule avec la même droite, la condition (17) est remplie.

Car on a alors :

$$f(\varphi, \varphi_k) = \frac{\sin \varphi \sin \varphi_k}{4}$$

et

$$\frac{\int_0^\pi \int_0^\pi \int c \cos \varphi c_k \cos \varphi_k f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k dt}{\int dt} = \frac{\int c c_k dt \cdot \int_0^\pi d \cos^2 \varphi \int_0^\pi d \cos^2 \varphi_k}{16 \int dt} = 0$$

et il ne paraît pas invraisemblable que l'hypothèse ci-dessus se réalise effectivement dans la nature ; du moins est-il ainsi démontré que, dans le cas où elle est valable, le mouvement de translation et le mouvement interne des molécules s'équilibrent, et l'on ne voit guère pourquoi cette indépendance des directions de mouvement des atomes serait par ailleurs troublée.

III. Fondement de la loi d'Ampère, de Dulong et Petit et de Neumann pour les gaz.

Nous voulons utiliser l'expression que nous venons de trouver pour P afin de déduire quelques relations concernant la théorie des gaz qui, bien qu'elles ne servent pas le but que s'est fixé ce mémoire, se rattachent cependant naturellement à ce qui précède. Nous supposons que le gaz contienne N molécules, chaque molécule étant composée de a atomes de la première des substances élémentaires formant le gaz, de masses m et de forces vives moyennes $\frac{mc^2}{2}$, en outre de a_1 atomes de la deuxième substance élémentaire, de masses m_1 et de forces vives $\frac{m_1c_1^2}{2}$, et ainsi de suite, au total de n atomes. [p. 13] Il est ici nécessaire pour la première fois de faire abstraction de l'éther présent dans le gaz, alors que dans tout ce qui précède les atomes pouvaient tout aussi bien être des atomes d'éther que des atomes de corps. Le produit de la pression par le volume du gaz est alors

$$pv = \frac{2NP}{3} = \frac{Nmc^2}{3} \quad (18)$$

d'après une formule déduite par Krönig, Rankine et Clausius. La température est, si l'on pose pour simplifier le facteur de proportionnalité $A = 1$, comme nous le ferons toujours dans la suite :

$$T = \frac{mc^2}{2}; \quad (19)$$

en divisant (18) par (19), on obtient :

$$\frac{pv}{T} = \frac{2N}{3}$$

c'est-à-dire que le nombre des molécules est le même dans des gaz quelconques pour des valeurs égales de $\frac{pv}{T}$: c'est la loi d'Ampère.

En outre, la force vive totale contenue dans le gaz, qui, si nous mesurons la chaleur en unités de travail, représente en même temps la quantité de chaleur, est :

$$Q = N \left(\frac{amc^2}{2} + \frac{a_1m_1c_1^2}{2} + \frac{a_2m_2c_2^2}{2} \dots \right) = \frac{Nnmc^2}{2}.$$

Si nous fournissons donc au gaz la quantité de chaleur ΔQ à volume constant et désignons les variations de toutes les grandeurs par le signe Δ , on a

$$\Delta Q = Nnm\Delta \frac{c^2}{2},$$

$$\Delta T = m\Delta \frac{c^2}{2};$$

d'où la capacité calorifique rapportée à l'unité de volume à volume constant

$$\gamma = \frac{\Delta Q}{v\Delta T} = \frac{Nn}{v} = \frac{3p}{2T} \cdot n.$$

[p. 14] γ est donc constant et, puisque nous supposons que les unités de volume ont été prises à même température et même pression, proportionnel au nombre des atomes dans la molécule, donc, d'après la loi précédente, proportionnel à la somme des volumes des gaz simples qui forment un volume du composé. Masson a trouvé cette loi confirmée expérimentalement, à de rares exceptions près, dans son mémoire « sur la corrélation des propriétés physiques des corps ». Il en résulte en même

temps que la chaleur spécifique à volume constant rapportée à l'unité de poids est proportionnelle au nombre des atomes dans la molécule divisé par l'équivalent du corps.

Si nous fournissons en revanche au gaz la quantité de chaleur $\Delta'Q$ à pression constante, on a

$$\Delta'Q = Nnm\Delta'\frac{c^2}{2} + p\Delta'v$$

$$\Delta'T = m\Delta'\frac{c^2}{2}.$$

$p\Delta'v$ se détermine aisément à partir de l'équation (18), qui, compte tenu de l'invariabilité de p , donne :

$$p\Delta'v = \frac{2}{3}Nm\Delta'\frac{c^2}{2};$$

donc

$$\Delta'Q = Nm\Delta'\frac{c^2}{2}\left(n + \frac{2}{3}\right);$$

la chaleur spécifique à pression constante, rapportée à l'unité de volume, devient donc :

$$\gamma' = \frac{\Delta'Q}{v\Delta'T} = \frac{p}{T}\left(\frac{3n}{2} + 1\right)$$

et

$$\gamma' - \gamma = \frac{p}{T},$$

donc enfin

$$\frac{2\gamma}{3(\gamma' - \gamma)} = n.$$

[p. 15] Cette formule permettrait un calcul direct du nombre des atomes dans la molécule ; mais il se présente ici une difficulté singulière : le calcul, si l'on prend $\frac{\gamma'}{\gamma} = 1,411$ pour l'air et la plupart des gaz simples, donne pour n un nombre un peu plus grand que $1\frac{1}{2}$, résultat qui n'est en général pas bien concevable, à moins d'admettre que les gaz en question seraient formés de deux parties, dont l'une contiendrait 1 atome, l'autre 2 atomes dans la molécule. L'hypothèse selon laquelle ce désaccord proviendrait de la négligence de la masse d'éther présente dans le gaz n'est guère plus vraisemblable. Si l'on détermine $\frac{\gamma' - \gamma}{\gamma}$ à partir des capacités calorifiques des gaz trouvées par Regnault, en posant $\gamma' - \gamma$ constant = 0,0696 et en tenant compte de ce que, dans l'observation, γ contient aussi la chaleur employée au travail interne, de sorte que $\frac{\gamma' - \gamma}{\gamma}$ est nécessairement trop petit, on obtient approximativement n pour l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le bioxyde d'azote, l'oxyde de carbone, l'acide chlorhydrique = $1\frac{1}{2}$, pour le chlore, le brome, l'hydrogène sulfuré, la vapeur d'eau, l'ammoniac = 2, pour le protoxyde d'azote, l'acide carbonique, l'acide sulfureux, les hydrocarbures = $2\frac{1}{2}$, pour le sulfure de carbone = 3, etc. Si l'on fait abstraction de la grandeur absolue de ces nombres, il apparaît qu'ils ne se comportent pas comme les nombres d'atomes dans la molécule calculés d'après la loi d'Ampère, mais comme des nombres entiers le plus souvent plus grands de 1 ou de 2, étant entendu qu'il doit sembler singulier que les valeurs de $\frac{\gamma' - \gamma}{\gamma}$ déterminées par Masson à partir du son d'un tuyau sonore rempli du gaz se comportent effectivement, à de rares exceptions près, comme les nombres d'atomes. Si l'on ajoute encore que les nombres trouvés par Dulong se comportent de nouveau tout autrement, sans parler des expériences antérieures, il faut bien avouer que les données expérimentales n'ont pas encore atteint l'accord qui permettrait d'en tirer des conclusions théoriques sûres sur la composition des gaz. L'hypothèse formulée par Clausius, selon laquelle même dans les gaz simples au moins 2 atomes sont réunis en une molécule, paraît cependant très vraisemblable.

[p. 16]

IV. Démonstration du second principe de la théorie mécanique de la chaleur.

La notion de température ainsi acquise nous permet de passer immédiatement à la démonstration du second principe de la théorie mécanique de la chaleur, et ce principe doit être établi sous sa forme la plus générale, posée en premier par Clausius :

$$\int \frac{dQ}{T} \geq 0 \quad (20)$$

Voilà ce qu'il s'agit d'établir.

Pour ne pas embrouiller le calcul en introduisant d'un coup trop de grandeurs nouvelles, nous voulons considérer d'abord le cas où la pression et la contre-pression sont constamment égales durant tout le processus, et où il règne en permanence à l'intérieur du corps soit l'équilibre de la chaleur, soit un flux de chaleur stationnaire, de sorte que le corps, si l'on interrompait le processus à un instant quelconque, persisterait dans son état instantané. Pour ce cas, le signe d'égalité vaut dans (20). Imaginons d'abord le corps maintenu pendant un certain temps à température, volume et pression constants ; les atomes décriront alors en général des trajectoires curvilignes à vitesse variable. Nous voulons maintenant supposer que tout atome choisi arbitrairement revient, dans chaque état du corps, au bout d'un certain temps (même arbitrairement grand), dont nous noterons le début et la fin t_1 et t_2 , au même lieu avec la même vitesse et la même direction de mouvement, décrit donc une courbe fermée, et répète son mouvement après ce temps, sinon de manière tout à fait identique, du moins de manière si semblable que la force vive moyenne pendant le temps $t_2 - t_1$ peut être regardée comme la force vive moyenne de l'atome pendant un temps arbitrairement long, et que la température de cet atome est donc

$$T = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1}$$

[p. 17] Que l'on communique maintenant à chaque atome une force vive infiniment petite ε , et cela de telle sorte qu'elle soit chaque fois employée au travail et à l'augmentation de la force vive de cet atome, les différents atomes ne se communiquant donc en moyenne rien de la force vive accrue. Si l'apport n'avait pas été effectué dès le début de cette façon, nous attendrions jusqu'à ce que l'équilibre de la chaleur ou le courant stationnaire soit revenu, et nous désignerions par ε l'accroissement moyen de force vive qui s'établit alors, augmenté du travail moyen fourni par chaque atome lors du changement d'état. En même temps, la pression et le volume du corps doivent varier infiniment peu. L'atome considéré décrira alors manifestement une courbe infiniment peu différente de la précédente. Nous notons maintenant t'_1 le temps auquel l'atome se trouve en un point de la nouvelle courbe infiniment peu éloigné du point où se trouvait l'atome au temps t_1 , et t'_2 le temps auquel l'atome revient au même point de la nouvelle trajectoire avec la même vitesse, et nous voulons chercher la variation de l'intégrale figurant au numérateur de T :

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt = \frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} cds$$

où ds est la différentielle de l'arc de la courbe décrite par l'atome, s_1 et s_2 les valeurs de cet arc correspondant aux temps t_1 et t_2 . Que cette variation soit :

$$\frac{m}{2} \delta \int_{s_1}^{s_2} cds = \frac{m}{2} \int_{s'_1}^{s'_2} c' ds' - \frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} cds,$$

où les grandeurs affectées de traits appartiennent à la courbe modifiée, tandis que s'_1 et s'_2 sont les arcs de la nouvelle courbe correspondant aux temps t'_1 et t'_2 . Pour pouvoir nous passer de la variation des limites, nous voulons considérer aussi ds comme variable et obtenons :

$$\frac{m}{2}\delta \int_{s_1}^{s_2} cds = \frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} (\delta c \cdot ds + c\delta ds); \quad (21)$$

[p. 18] on a ici :

$$\frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} \delta c \cdot ds = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{2} \delta \frac{mc^2}{2},$$

en outre, si X, Y, Z sont les composantes des forces agissant sur l'atome suivant les axes de coordonnées, on a :

$$\begin{aligned} d\frac{mc^2}{2} &= Xdx + Ydy + Zdz \\ d\delta\frac{mc^2}{2} &= \delta Xdx + Xd\delta x + \delta Ydy + Yd\delta y + \delta Zdz + Zd\delta z = \\ &= d(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z) + \delta Xdx - dX\delta x + \delta Ydy - dY\delta y \\ &\quad + \delta Zdz - dZ\delta z. \end{aligned}$$

En intégrant ici et en tenant compte, pour déterminer la constante d'intégration, de ce que, lorsque le membre de droite est $= 0$, on doit avoir $\delta\frac{mc^2}{2} = \varepsilon$, on obtient :

$$\begin{aligned} \delta\frac{mc^2}{2} - \varepsilon &= X\delta x + Y\delta y + Z\delta z + \\ &+ \int (\delta Xdx - dX\delta x + \delta Ydy - dY\delta y + \delta Zdz - dZ\delta z). \end{aligned}$$

Ici l'expression de gauche représente la différence des forces vives, l'expression de droite à la première ligne le travail gagné par l'atome, donc nécessairement l'intégrale de la seconde ligne la force vive communiquée à d'autres atomes ; celle-ci n'a certes pas besoin de s'annuler à chaque instant, mais sa valeur moyenne pendant le temps $t_2 - t_1$, donc aussi l'intégrale étendue à cet intervalle, est, conformément à notre hypothèse, $= 0$. La prise en compte de ce fait donne donc :

$$\begin{aligned} \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{2} \delta \frac{mc^2}{2} &= \frac{t_2 - t_1}{2} \varepsilon + \frac{1}{2} \int_{t_1}^{t_2} (X\delta x + Y\delta y + Z\delta z) dt \\ &= \frac{t_2 - t_1}{2} \varepsilon + \frac{m}{2} \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{d^2x}{dt^2} \delta x + \frac{d^2y}{dt^2} \delta y + \frac{d^2z}{dt^2} \delta z \right) dt, \end{aligned} \quad (22)$$

formule qui découle d'ailleurs aussi directement du fait que ε est la somme de la force vive moyenne [p. 19] acquise par l'atome et du travail moyen qu'il a fourni.

Il vient ensuite, en vertu de $ds = \sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2}$ et de $c = \frac{ds}{dt}$

$$\frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} c\delta ds = \frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} \left(\frac{dx}{dt} d\delta x + \frac{dy}{dt} d\delta y + \frac{dz}{dt} d\delta z \right). \quad (23)$$

En substituant les valeurs (22) et (23) dans l'équation (21), on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{m}{2} \delta \int_{s_1}^{s_2} cds &= \frac{t_2 - t_1}{2} \varepsilon + \int_{t_1}^{t_2} d\frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \delta x + \frac{dy}{dt} \delta y + \frac{dz}{dt} \delta z \right) = \\ &= \frac{t_2 - t_1}{2} \varepsilon + \left\{ \frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \delta x + \frac{dy}{dt} \delta y + \frac{dz}{dt} \delta z \right) \right\}_{t_1}^{t_2}. \end{aligned}$$

Or, comme l'atome aux temps t_1 et t'_1 a exactement la même position et la même vitesse qu'aux temps t_2 et t'_2 , et que par conséquent les variations au temps t_1 ont la même valeur qu'au temps t_2 , le dernier terme prend la même valeur pour les deux limites, donc s'annule, et il reste :

$$\varepsilon = \frac{m\delta \int_{s_1}^{s_2} cds}{t_2 - t_1} = \frac{2\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1},$$

valeur qui, divisée par la température, donne :

$$\frac{\varepsilon}{T} = \frac{2\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt} = 2\delta \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt.$$

Admettons d'abord que la température, ainsi que la chaleur apportée, soit la même pendant tout le processus pour toutes les parties du corps ; les hypothèses faites sont alors satisfaites ; mais la somme de tous les ε est alors égale à la quantité de chaleur totale apportée au corps, mesurée en unités de travail. En notant cette dernière δQ , on a donc :

[p. 20]

$$\begin{aligned} \delta Q = \Sigma \varepsilon &= 2\Sigma \frac{\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \\ \frac{\delta Q}{T} &= \frac{1}{T} \Sigma \varepsilon = 2\delta \Sigma \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt. \end{aligned} \tag{24}$$

Si maintenant la température du corps varie d'une partie à l'autre, nous pouvons le décomposer à chaque fois en éléments dk si petits que l'on puisse y regarder la température et l'apport de chaleur comme uniformes ; si l'on note alors $\delta Q \cdot dk$ la chaleur apportée à un élément quelconque, tant de l'extérieur que par les autres parties du corps, on a comme précédemment :

$$\frac{\delta Q}{T} \cdot dk = 2\delta \Sigma \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt,$$

où la somme doit être étendue à tous les atomes de l'élément dk ; donc :

$$\int \frac{\delta Q}{T} dk = 2\delta \Sigma \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt;$$

si l'on prend ici l'intégrale aussi bien que la somme sur le corps entier.

Il en ressort que l'intégrale

$$\iint \frac{\delta Q}{T} dk,$$

où l'une des intégrations se rapporte au signe δ , et que Clausius a appelée l'entropie du corps, possède la valeur

$$2\Sigma \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt + C$$

et s'annule entre limites égales lorsque la pression et la contre-pression sont toujours égales.

Si, en second lieu, cette condition n'était pas remplie, on pourrait à chaque instant, en ajoutant des forces nouvelles, rétablir cette égalité. [p. 21] La quantité de chaleur qui, dans ce dernier cas, ramené par les forces ajoutées en pensée au cas précédemment considéré, devrait être apportée pour produire les mêmes variations de volume et de température du corps en toutes ses parties, doit satisfaire à l'équation :

$$\iint \frac{\delta Q}{T} dk = 0$$

Mais cette quantité est nécessairement plus grande que la chaleur réellement apportée, puisque, lors d'une dilatation du corps, elle doit aussi vaincre la pression des forces ajoutées en pensée, nécessairement positives ; lors d'une compression, en revanche, une partie des forces compressives

est toujours supprimée en pensée et par suite la chaleur produite par celles-ci doit être apportée dans le cas d'une pression égale. Pour la chaleur réellement apportée, le signe d'égalité ne vaut donc plus, mais on a :

$$\iint \frac{\delta Q}{T} dk < 0.$$

Je veux d'abord remarquer comment il faudrait choisir les temps t_1 , t_2 , t'_1 et t'_2 et les arcs correspondants si l'atome décrivait une courbe qui n'est pas fermée même après un temps arbitrairement long. Il faudrait d'abord concevoir les temps t_1 et t_2 assez éloignés l'un de l'autre pour que la force vive moyenne pendant $t_2 - t_1$ soit la vraie force vive moyenne, donc probablement le plus éloignés possible, autant qu'on le veut. Il faudrait alors que t'_1 et t'_2 soient tels que l'expression

$$\frac{dx}{dt}\delta x + \frac{dy}{dt}\delta y + \frac{dz}{dt}\delta z \quad (25)$$

prenne les mêmes valeurs pour les deux. On se convainc aisément que cette expression est égale au produit de la vitesse, du déplacement $\sqrt{\delta x^2 + \delta y^2 + \delta z^2}$ de l'atome et du cosinus de l'angle que font entre elles leurs directions. On satisfait donc le plus simplement à la seconde condition en supposant s'_1 et s'_2 aux points où les plans normaux menés par s_1 et s_2 à la trajectoire originale coupent la trajectoire variée, cas pour lequel [p. 22] l'expression (25) s'annule pour les deux limites. Du reste, la variation des valeurs limites, même si cette condition n'était pas remplie, s'évanouirait devant la variation de l'intégrale, comme il ressortira de ce qui suit. Alors valent exactement les mêmes conclusions que celles appliquées plus haut aux trajectoires fermées, et l'on obtient de nouveau :

$$\iint \frac{\delta Q}{T} dk = 2\Sigma \log \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{\int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{mc^2}{2} dt},$$

si τ_1 et τ_2 sont les limites de la trajectoire qui correspond à l'état choisi pour limite inférieure de l'intégrale de gauche. On pourrait maintenant croire que cette valeur de l'intégrale prise entre limites égales ne s'annule pas, parce que, si l'on procède de la manière décrite plus haut — mener par s_1 un plan normal, par son point d'intersection avec la courbe voisine de nouveau un plan normal, etc. —, on ne retombe pas nécessairement, lors du retour final à la même courbe, sur le même point s_1 ; mais le point atteint se trouvera à une distance finie de s_1 , qui ne croît pas indéfiniment avec le temps $t_2 - t_1$; par conséquent $\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt$ ne différera de $\int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{mc^2}{2} dt$ que d'une grandeur finie et le quotient

$$\frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{\int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{mc^2}{2} dt}$$

se rapprochera d'autant plus de l'unité, donc son logarithme de zéro, que l'on fait croître davantage $t_2 - t_1$ et avec lui les deux intégrales, donc que l'on prend plus exactement la force vive moyenne ; mais si les deux limites de $\iint \frac{\delta Q}{T} dk$ sont différentes, l'une des intégrales surpasse l'autre en général d'un nombre fini de fois ; leur quotient et son logarithme sont donc, malgré la croissance infinie des deux, un nombre fini. Cet [p. 23] exposé n'est au fond rien d'autre que la précision mathématique de la proposition selon laquelle on peut regarder les trajectoires, si elles ne sont fermées en aucun temps fini, comme fermées en un temps infini.

On voit aisément que nos conclusions sont tout à fait indépendantes de la signification, dans la théorie de la chaleur, des grandeurs qui y figurent, et qu'elles démontrent donc en même temps un théorème de la mécanique pure, qui correspond au second principe exactement de la même manière que le principe des forces vives au premier ; c'est, comme un coup d'œil à nos calculs l'apprend,

le principe de moindre action, mais sous une forme un peu plus générale, dans laquelle on peut l'énoncer à peu près ainsi :

« Si un système de points, sous l'influence de forces pour lesquelles vaut le principe des forces vives, effectue des mouvements quelconques, puis si l'on communique à tous les points une force vive infiniment petite et qu'on les contraint tous à se mouvoir sur des courbes infiniment voisines, alors $\delta \Sigma \frac{m}{2} \int c ds$ est égal à la somme des forces vives communiquées, multipliée par la moitié du temps pendant lequel le mouvement a lieu, si la somme des produits des déplacements des points, de leurs vitesses et des cosinus des angles des deux est la même aux deux limites, par exemple si les nouveaux points de départ se trouvent dans les plans normaux aux anciennes trajectoires menés par les anciens points limites. »

Ce théorème donne, si l'on pose égales à zéro les forces vives communiquées et la variation des limites, le principe de moindre action sous sa forme ordinaire.

On pourrait aussi concevoir le problème à l'envers ; si l'on regardait le second principe comme déjà suffisamment fondé théoriquement et expérimentalement, ou même si l'on définissait, comme Zeuner dans la nouvelle édition de sa théorie mécanique de la chaleur, la température comme le diviseur intégrant de l'expression différentielle δQ , la dérivation donnée fournirait alors la preuve que l'inverse de la force vive moyenne d'un atome est un facteur intégrant de δQ , et que la température doit donc être égale au produit de cette force vive moyenne par une fonction arbitraire de l'entropie. Cette fonction entièrement arbitraire devrait être déterminée de façon analogue à ce qui s'est fait dans la première partie ; [p. 24] car il est clair qu'on ne pourra jamais, au moyen du seul second principe, libérer la notion de température de cette fonction.

Enfin, je veux encore effleurer en peu de mots l'applicabilité de la formule (24) au calcul de la capacité calorifique. La différentiation de l'équation

$$T = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1}$$

donne en effet :

$$\delta T = \frac{\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} - \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1},$$

la chaleur δH employée à l'élévation de température s'obtient en sommant δT sur tous les atomes ; elle est donc :

$$\delta H = \Sigma \frac{\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} - \Sigma \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1}.$$

et la comparaison avec la formule (24) donne :

$$\delta Q = 2\delta H + 2\Sigma \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1},$$

le travail interne et externe accompli est donc

$$\begin{aligned} \delta L &= \delta H + 2\Sigma \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1} \\ &= \Sigma \frac{\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} + \Sigma \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1} \end{aligned}$$

et la grandeur

$$\delta Z = \int \frac{\delta L}{T} dk = \Sigma \frac{\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt} + \Sigma \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1};$$

[p. 25] l'intégrale que Clausius a nommée disgrégation a donc pour valeur :

$$Z = \Sigma \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt + \Sigma \log(t_2 - t_1) + C.$$

Dans le cas où $t_2 - t_1$, que nous pouvons regarder comme la période d'oscillation d'un atome, ne varie pas, on a :

$$\delta(t_2 - t_1) = 0$$

donc :

$$\delta Q = 2\delta H; \quad \delta L = \delta H;$$

c'est-à-dire que la chaleur apportée se partage en deux parties, dont l'une est employée à l'échauffement, l'autre à fournir du travail.

Si l'on suppose que le corps ait partout la même température et qu'elle soit aussi élevée partout uniformément, alors

$$\frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \quad \text{et} \quad \delta \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1}$$

sont égaux pour tous les atomes, et la capacité calorifique γ est exprimée par $\frac{\delta Q}{p\delta T}$, si l'on mesure de nouveau la chaleur et la température en unités de travail et que p est le poids du corps. Or il vient :

$$\gamma = \frac{\delta Q}{p\delta T} = \frac{2\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{\frac{p}{N} \left[\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt - \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt \cdot \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1} \right]}.$$

Ici N est le nombre des atomes dans le corps et l'on peut poser, si a est le poids atomique ou, pour les corps composés, le poids moléculaire, et n le nombre des atomes dans la molécule,

$$\frac{p}{N} = \frac{a}{n}$$

Pour le cas $\delta(t_2 - t_1) = 0$, on a donc

$$\frac{a\gamma}{n} = 2;$$

[p. 26] d'où il suit que le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique est le double de ce qu'il est pour les gaz parfaits à volume constant, où il vaut = 1. Masson dit avoir confirmé expérimentalement cette loi pour les corps solides (voir le mémoire déjà cité « sur la corrélation etc. », Ann. de Chim., Sér. III, vol. 53) ; il en résulterait donc un isochronisme de ce genre des oscillations des atomes pour les corps solides ; il est toutefois probable que le phénomène est un peu plus compliqué, et je reviendrai peut-être une autre fois sur l'application de ces formules aux corps solides, dans lesquels paraît en tout cas résider la raison de la validité approchée de la loi de Dulong et Petit et de Neumann.

Imprimé à l'Imprimerie impériale et royale de la Cour et de l'État, à Vienne.

Notes de traduction.

Lebendige Kraft : « force vive » ; Boltzmann désigne ainsi la quantité $m\frac{v^2}{2}$, c'est-à-dire l'énergie cinétique.
Hauptsatz : « principe » (*zweiter Hauptsatz* : second principe de la thermodynamique). *Molecül* : « molécule » ;

Atom : « atome » (le mot désigne ici tout constituant du corps, y compris de l'éther). *Schwerpunkt* : « centre de gravité ». *Absolute Gase* / *permanente Gase* : « gaz parfaits » / « gaz permanents ». *Wärmegleichgewicht* : « équilibre de la chaleur ». *Wärmecapazität* : « capacité calorifique ». *Disgregation* : terme de Clausius, conservé. *Princip der kleinsten Wirkungen* : « principe de moindre action ». L'orthographe et les coquilles de l'original (par ex. « Melecülarbewegung ») sont conservées dans la version allemande, mais non reproduites dans la traduction.