SUR L'APPLICATION

AUX

PHÉNOMÈNES THERMO-ÉLECTRIQUES,

DE LA

SECONDE LOI DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR

PAR

H. A. LORENTZ.

---

§ 1. Si l'on admet que dans un circuit de deux métaux, dont les points de contact sont maintenus à des températures différentes, des forces électromotrices n'agissent qu'en ces points, et que, en dehors du développement de chaleur proportionnel au carré de l'intensité du courant, il n'y a de chaleur dégagée ou absorbée que celle qui a été découverte par Peltier, les lois de la thermodynamique conduisent à des résultats très simples à l'égard de la force électromotrice dans le circuit et de la quantité de cette chaleur développée ou absorbée. Dans les hypothèses qu'on vient d'indiquer, on doit se représenter l'énergie du courant thermoélectrique comme due à une partie de la chaleur qui est communiquée au contact ayant la température la plus élevée, tandis que l'autre partie de cette chaleur apparaît au contact froid; réciproquement, lorsqu'en déplaçant un aimant près du circuit on excite un courant d'induction, qui est opposé au courant thermo-électrique et le surpasse en intensité, une certaine quantité d'énergie mécanique est transformée en chaleur, et de plus il y a transport de chaleur du contact froid au contact chaud. On reconnaît immédiatement, que ces deux actions opposées sont en accord avec la seconde loi de la thermo-dynamique, le principe de Carnot, au moins quant au sens dans lequel les phénomènes se produisent. Pour que, numériquement aussi, il y ait accord avec cette loi, il faut, comme MM. W. Thomson et Clausius l'ont montré presque simultanément, que la force électromotrice dans le circuit soit proportionnelle à la différence de température entre les points de contact, et que la quantité de chaleur développée ou absorbée à l'un de ces points, par unité de courant et par unité de temps, soit proportionnelle à la température absolue.

§ 2. Les recherches expérimentales ont prouvé que ces deux proportionnalités ne se réalisent, en tout cas, qu'entre d'étroites limites de température. La force électromotrice du courant thermo-électrique n'est généralement pas proportionnelle à la différence de température; elle l'est si peu, que l'on connaît même un grand nombre de cas dans lesquels, lorsque les deux températures sont élevées simultanément, de telle sorte que leur différence reste la même, le courant thermo-électrique, au lieu de demeurer constant, change de signe; ou dans lesquels, — ce qui revient au même, — lorsqu'une des températures reçoit un accroissement continu, l'autre ne variant pas, la force électromotrice augmente jusqu'à un maximum, pour diminuer ensuite. En ce qui concerne le phénomène découvert par Peltier, M. Budde [1]) a fait voir que pour le fer et le cuivre il disparaît vers 280° C, et qu'au-dessus de cette température il se produit dans un sens opposé à celui qu'il affecte aux températures plus basses. Récemment M. Le Roux [2]) a déclaré avoir observé le même fait.

§ 3. Les hypothèses mentionnées au début du paragraphe 1 ne peuvent donc être exactes; au moins elles ne le peuvent être toutes les deux. M. Thomson [3]) a démontré que, pour que les phéno-

[1]) Pogg. *Ann.* T. 153, p. 343.

[2]) *Comptes rendus*, T. 99.

[3]) *Proc. Royal Soc. of* Edimb., 15 déc. 1851; *Phil. Mag.* (4)T.3, p.529 *Trans. Royal Soc. of* Edimb., T. 21, part. I, p. 123.

mènes observés dans un circuit cuivre-fer se concilient avec les lois thermodynamiques, il faut qu'un développement de chaleur positif ou négatif, proportionnel à l'intensité du courant, se produise non seulement aux points de contact, mais aussi, au moins dans l'un des deux métaux, partout où un courant passe d'un point de température plus haute à un point de température plus basse, ou vice-versa. Ce dernier développement de chaleur, pris par unité de temps, peut être représenté, pour une partie de conducteur dont les extrémités ont les températures T et $T + dT$, par $\sigma \gamma \, dT$, γ étant l'intensité du courant, comptée positive lorsque le courant va de l'extrémité chaude à l'extrémité froide. La quantité σ est une fonction de la température, fonction qui elle-même peut être positive ou négative. Désignant ensuite par Π la quantité de chaleur qui, au point de contact de deux métaux pour lesquels σ a les valeurs σ_a et σ_b, est absorbée par unité de temps lorsqu'un courant $= 1$ va du premier métal au second, M. Thomson a obtenu, en appliquant le principe de Carnot:

$$\sigma_a - \sigma_b = \frac{\Pi}{T} - \frac{d\,\Pi}{d\,T}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

tandis que la force électromotrice dans un circuit des deux métaux, lorsque les points de contact ont les températures T_1 et T_2, peut être représentée par:

$$F = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Pi}{T} \, d\,T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

F est positif lorsque le courant va du métal A au métal B en passant par le contact dont la température est T_2.

Ainsi que cela sera toujours le cas dans la suite, la température T est comptée depuis le zéro absolu, et les quantités de chaleur sont exprimées en unités de travail.

Ces formules indiquent que, si F n'est pas proportionnel à $T_2 - T_1$, Π ne saurait être proportionnel à T, ni $\sigma_a = \sigma_b$, de sorte que le développement de chaleur, désigné par σ, doit avoir lieu au moins dans l'un des deux métaux.

§ 4. M. Thomson [1]) lui-même a confirmé expérimentalement cette prévision de la théorie. Il a montré que dans le fer il se dégage de la chaleur lorsque le courant positif passe de parties plus froides à des parties plus chaudes du métal, tandis que dans le cuivre l'inverse a lieu, ce que M. Thomson exprime en ces termes: „vitreous electricity carries heat with it in an unequally heated conductor of copper, and resinous electricity carries heat with it in an unequally heated conductor of iron."

Le phénomène rappelle ce qui a lieu quand un courant de liquide traverse un tube dont la paroi est maintenue, en des points différents, à des températures inégales. La paroi cédera alors de la chaleur au liquide ou lui en enlèvera, suivant que le courant va dans une direction ou dans l'autre, et la valeur de cette absorption ou de ce développement de chaleur dépendra évidemment de la chaleur spécifique du liquide. Aussi M. Thomson [2]) dit-il: „Without hypothesis, but by an obvious analogy, we may call the elements σ_1, σ_2, etc. the *specific heats of electricity in the different metals*, since they express the quantities of heat absorbed or evolved by the unit of current electricity in passing from cold to hot, or from hot to cold, between localities differing by a degree of temperature in each metal respectively."

§ 5. La théorie que M. Clausius avait développée, en partant des hypothèses simples du paragraphe 1, a été étendue, par M. Budde [3]), au cas où F n'est pas proportionnel à la différence de température. Les résultats mathématiques de M. Budde sont les mêmes que ceux de M. Thomson; lui aussi conclut à l'existence des absorptions et développements de chaleur découverts par le savant anglais.

---

[1]) *Phil. Trans.*, T. 146, p. 649.

[2]) *Trans. Royal Soc.* Edimb., T. 21, p. I, p. 133.

[3]) *l.c.*

Chez M. Clausius et M. Budde prédomine toutefois l'idée qu'un changement de température détermine une modification de la structure des métaux, de sorte que, partout où des parties inégalement chaudes d'un même métal sont en contact l'une avec l'autre, il se produit quelque chose d'analogue à ce qui a lieu dans le cas de deux métaux différents, savoir une différence de potentiel et, par conséquent, lorsqu'on fait passer un courant, un développement de chaleur, positif ou négatif, qui serait tout à fait de même nature que celui découvert par Peltier.

§ 6. L'application que les physiciens cités ont faite de la seconde loi de la thermodynamique repose sur l'hypothèse qu'en considérant les phénomènes calorifiques produits par un courant électrique on peut faire abstraction de la transmission de chaleur par conductibilité qui s'opère de l'un des points de contact à l'autre.

La loi dont il est question nous apprend, en effet, que l'équation

$$\Sigma \frac{Q}{T} = 0$$

ne se vérifie que pour des cycles de transformations complètement réversibles; or, la conductibilité de la chaleur est, de sa nature, un phénomène non réversible. En outre, les quantités de chaleur, que nous avons considérées dans ce qui précède, sont beaucoup plus petites que celle qui est transmise par conductibilité, et nous ne pouvons modifier ce rapport à volonté, car la conductibilité calorifique des metaux et leur conductibilité électrique sont à peu près proportionnelles. „Still", dit M. Thomson, „the reversible part of the agency, in the thermo-electric circumstances we have supposed, is in itself so *perfect*, that it appears in the highest degree probable it may be found to fulfil independently the same conditions as the general law would impose on it if it took place unaccompanied by any other thermal or thermodynamic process".

§ 7. Dans ce qui suit, la seconde loi de la théorie mécanique de la chaleur sera appliquée aux phénomènes thermo-électriques d'une manière qui diffère de celle suivie par MM. Thomson et Clausius. A cet effet, j'institue une expérience idéale, de telle sorte qu'une quantité d'électricité passe en sens opposé à travers deux points de contact, mais qu'elle soit transportée d'un point de contact à l'autre non par conductibilité, mais par *convection* au moyen d'un conducteur auxiliaire. On verra qu'il est possible de parvenir ainsi à un cycle complètement réversible, auquel on peut appliquer sans réserve le principe de Carnot. Il est intéressant alors de savoir quel phénomène doit prendre la place de celui découvert par M. Thomson qui se trouve exclu parce qu'aucun passage d'électricité n'a lieu entre des parties inégalement chauffées d'un même métal. En effet, dans ce cas encore, il doit exister quelque phénomène autre que le développement de chaleur observé par Peltier, tant que cette chaleur, par unité du courant, n'est pas proportionnelle à la température absolue. Sans cela il y aurait contradiction avec ce principe, que la chaleur ne saurait d'elle-même passer d'un corps à température plus basse à un autre de température plus élevée.

La conclusion à laquelle j'arrive peut s'énoncer de cette manière, que la quantité de chaleur nécessaire pour donner à un conducteur une certaine élévation de température (dans des conditions à déterminer ultérieurement) lorsque le conducteur est électrisé, est plus grande ou plus petite que lorsqu'il ne possède pas de charge. La différence est positive ou négative selon le signe de la charge, sa valeur absolue est proportionnelle à cette charge.

§ 8. Dans cette étude, pour abréger, nous appellerons „contact" un système de deux pièces de métaux différents, qui sont en contact permanent. Nous supposerons deux contacts de ce genre, composés des mêmes métaux. Ces derniers seront désignés par les lettres A et B, et tout ce qui se rapporte à l'un des métaux à l'exclusion de l'autre sera indiqué par l'un des indices a et b. De même, les indices 1 et 2 indiqueront si une quantité se rapporte au premier contact ou au second. Les parties constitutives des contacts seront donc représentées par A_1, B_1, A_2, B_2. Chaque contact est en communication avec un grand réservoir de chaleur à température constante; ces réservoirs sont désignés par R_1 et R_2, leurs températures par T_1 et T_2. En déduisant nos formules nous supposerons, ce qu'on peut faire sans nuire à leur généralité, la différence de température infiniment petite; nous remplacerons alors T_1 par T, T_2 par $T + dT$.

Le potentiel sera représenté en général par φ, et pour A_1, B_1, A_2, B_2 respectivement par φ_{a_1}, φ_{b_1}, φ_{a_2}, φ_{b_2}. Ces potentiels peuvent avoir des valeurs très différentes, puisque nous pouvons donner aux contacts, pris dans leur ensemble, des charges positives ou négatives; seulement, il doit exister entre φ_{a_1} et φ_{b_1} une différence déterminée, et de même entre φ_{a_2} et φ_{b_2}.

Lorsqu'à une température quelconque T les deux métaux A et B se touchent, il existe une différence de potentiel

$$\varphi_a - \varphi_b = \psi \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots (3)$$

Cette quantité dépend de T, et en conséquence sera représentée quelquefois par $\psi(T)$.

On a donc évidemment

$$\varphi_{a_1} - \varphi_{b_1} = \psi(T_1) \text{ et } \varphi_{a_2} - \varphi_{b_2} = \psi(T_2),$$

et si T_1 et T_2 diffèrent infiniment peu, la différence

$$(\varphi_{a_2} - \varphi_{b_2}) - (\varphi_{a_1} - \varphi_{b_1})$$

sera infiniment petite du même ordre. Il se peut très bien que les différences $\varphi_{a_2} - \varphi_{a_1}$ et $\varphi_{b_2} - \varphi_{b_1}$ aient alors des valeurs finies; toutefois, nous nous représenterons ces différences aussi comme infiniment petites, du même ordre que dT. Lorsque les températures seront T et $T + dT$, les potentiels aux deux contacts se trouveront donc indiqués par

$$\varphi_a, \ \varphi_b, \ \varphi_a + d\varphi_a \text{ et } \varphi_b + d\varphi_b.$$

Une des deux quantités $d\varphi_a$ et $d\varphi_b$ peut encore être choisie arbitrairement, mais l'autre est déterminée par l'équation

$$d\,\varphi_a - d\,\varphi_b = \frac{d\,\psi}{d\,T}\,d\,T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Pour faciliter les raisonnements nous supposerons que les quatre potentiels aient des valeurs positives.

§ 9. Pour faire passer maintenant une quantité e d'électricité à travers l'un des contacts de B_1 à A_1 et à travers l'autre de A_2 à B_2, nous nous servirons de deux conducteurs, que nous nommerons *transmetteurs*, qui sont mis en communication alternative avec A_1, A_2, B_1, B_2, et dont l'un prend à A_1 la charge e, la cédant à A_2, tandis que l'autre reçoit de B_2 une charge égale et la transmet à B_1. Les conditions, dans lesquelles cette transmission s'opère, doivent toutefois être choisies convenablement.

D'abord, pour ne pas introduire de nouvelles forces électromotrices agissant aux points de contact qu'exige l'emploi des transmetteurs, le transmetteur qui fonctionne entre A_1 et A_2 sera composé du métal A, l'autre du métal B. En conséquence, nous désignerons les transmetteurs par G_a et G_b.

Ensuite, pour que l'expérience soit réversible il faut que toutes les fois que deux corps sont mis en contact ils aient la même température et le même potentiel. Pour satisfaire à cette dernière condition, en ce qui concerne A_1, A_2 et G_a, nous supposons ce transmetteur toujours chargé d'électricité positive, dont seulement la quantité varie, suivant qu'il vient de céder ou de recevoir la quantité e. Le transmetteur a donc toujours un potentiel positif, et pour pouvoir changer celui-ci et le rendre, ainsi qu'il est nécessaire, tantôt $= \varphi_{a_1}$, tantôt $= \varphi_{a_2}$, nous admettrons que G_a possède une forme variable et, par conséquent, une capacité variable.

Le transmetteur pourra donc consister, soit en un conducteur unique pouvant être comprimé ou allongé, soit en deux parties glissant l'une sur l'autre de manière à constituer dans toute position un seul corps conducteur, soit enfin — et c'est là ce que nous supposerons — en deux ou plusieurs conducteurs complétement séparés l'un de l'autre et dont la position relative peut être changée. Mais le transmetteur ne doit *pas* être un *condensateur*, et aucune des deux parties ne doit donc être reliée au sol, car cette communication introduirait des forces électromotrices qui compliqueraient les phénomènes. Les deux parties doivent, au contraire, avoir toujours le même potentiel, ce que nous pouvons obtenir en les laissant constamment reliées par un fil infiniment mince du métal A. Dans le cas où les deux parties seraient égales et dans toutes les positions qu'elles occupent symétriques par rapport à un plan, ce fil n'est même pas nécessaire, pourvu qu'à l'origine elles aient reçu des charges égales et que tous les changements du transmetteur aient lieu, tant qu'il se trouve à une très grande distance d'autres corps électrisés, notamment de G_b et des contacts. Nous admettrons que cette dernière condition soit toujours réalisée, et nous supposerons que la communication de G_a avec A_1 ou A_2 soit établie à une grande distance par des fils très minces, du métal A, bien entendu. Lorsque G_a est composé de deux parties non reliées entre elles, elles doivent toutes les deux être mises de cette manière en communication avec A_1 ou A_2. A G_b s'applique, *mutatis mutandis*, tout ce qui vient d'être dit de G_a.

La capacité variable de G_a et de G_b permet encore d'effectuer le passage d'électricité à travers les contacts de manière que rien ne soit changé à l'état de ceux-ci. A cet effet, après avoir rendu par le réglage des capacités les potentiels de G_a et de G_b égaux à φ_{a_1} et à φ_{b_1}, nous mettons les transmetteurs *simultanément* en communication avec A_1 et B_1; puis nous augmentons la capacité de G_a et diminuons en même temps celle de G_b, dans une mesure telle que e soit précisément l'accroissement et la diminution de charge nécessaires pour conserver les mêmes potentiels. Ceux-ci resteront alors φ_{a_1} et φ_{b_1} et comme la chaleur développée ou absorbée est cédée au réservoir R_1 ou lui est enlevée rien ne sera changé à l'état des contacts. Nous procéderons de la même manière quand il s'agit ensuite de faire passer la quantité e par le second contact, dans la direction de A_2 à B_2.

§ 10. Pour obtenir enfin que G_a ou G_b ne soient mis en contact avec A_1 et A_2, B_1 et B_2 que lorsque les températures sont devenues T_1 et T_2, il faut que les transmetteurs puissent être chauffés ou refroidis. A cet effet, chacun d'eux sera pourvu d'une certaine quantité d'une matière compressible, que pour fixer les idées nous supposerons être un gaz parfait, contenu dans le conducteur lui-même ou dans un vaisseau extérieur, de telle sorte que le conducteur doive se mettre en équilibre de température avec le gaz. Ces masses gazeuses peuvent être comprimées ou dilatées *adiabatiquement*, et l'on aura ainsi la faculté d'élever ou d'abaisser à volonté la température du conducteur, en exécutant un certain travail mécanique, positif ou négatif. Les changements de volume du gaz devront s'effectuer assez lentement pour qu'on soit certain que le conducteur et le gaz ont à chaque instant des températures égales. Mais le temps que nous mettons à accomplir les différentes opérations n'est assujetti à aucune limite.

La circonstance que les transmetteurs ne sont mis en communication avec les contacts que lorsqu'ils en ont acquis les températures, offre encore cet avantage qu'il n'y a pas à s'occuper des forces électromotrices qui pourraient exister entre des parties inégalement chaudes d'un même métal. De même, si l'on suppose que la structure des métaux change avec la température, cela ne peut exercer aucune influence sur nos raisonnements, du moins si la structure redevient la même chaque fois que la température revient au même point. Car alors les transmetteurs auront toujours la même structure que les métaux avec lesquels on les met en contact.

§ 11. Résumons maintenant la marche des opérations. Nous commençons par un état des transmetteurs où ils ont les potentiels φ_{a_1} et φ_{b_1}, la température T_1. Nous les mettons en communication avec le premier contact et par suite avec le réservoir de chaleur R_1; pour cette dernière communication les fils minces dont il a été question au paragraphe 9 suffisent. A température constante nous faisons passer, en changeant les capacités de G_a et de G_b, la quantité d'électricité e du second transmetteur au premier. Les transmetteurs ayant ensuite été séparés du contact, nous faisons subir aux volumes des deux masses gazeuses et aux capacités, sans fournir ni enlever de chaleur, des changements tels que les températures deviennent T_2 et les potentiels φ_{a_2} et φ_{b_2}. On établit alors la communication des transmetteurs avec le second contact et avec le réservoir de chaleur R_2. Quand, après le passage de la quantité d'électricité e, cette communication est supprimée, les transmetteurs ont de nouveau les mêmes charges qu'à l'origine; un changement adiabatique des volumes gazeux et des capacités sert à leur rendre aussi les températures et les potentiels primitifs. Si alors il restait encore quelque différence entre l'état final et l'état initial, notamment en ce qui concerne le volume des masses gazeuses, nous ne pourrions la faire disparaître par un changement adiabatique, puisqu'il ne nous est plus permis de produire un changement de température. Dans ce cas, nous mettrons les transmetteurs en communication avec R_1 et rétablirons, par un dernier changement isothermique, l'état initial. Le cycle ainsi accompli est, on le reconnaît sans peine, complètement réversible.

§ 12. Pour développer mathématiquement les conséquences du principe de Carnot, il convient de considérer d'abord les changements qu'un transmetteur peut subir. Puisqu'il existe — l'effet signalé par M. Thomson suffit pour nous en convaincre — une relation très étroite entre l'électricité et la chaleur, relation dont nous sommes loin de pénétrer la nature, nous devons procéder avec prudence. Je tâcherai donc de faire le moins possible de suppositions tacites, mais mentionnerai expressément toute hypothèse introduite, quelque vraisemblable qu'elle paraisse.

Première hypothèse. Lorsqu'un conducteur isolé possède une charge électrique, la valeur de celle-ci (évaluée d'après l'action électrostatique à très grande distance) ne change pas par un échauffement ou un refroidissement du conducteur.

Deuxième hypothèse. Lorsqu'un conducteur a en tous ses points la même température, une charge électrique s'y distribue suivant les lois ordinaires de l'électrostatique, de sorte que par un changement de température cette distribution n'éprouve pas d'autre modification que celle qui est déterminée par les changements de dimensions ou de forme. Les forces qui agissent entre les différentes parties d'un conducteur, se laissent déterminer par les règles ordinaires de l'électrostatique.

Par le potentiel en un point nous entendrons la quantité $\Sigma \frac{e}{r}$, calculée pour toute l'électricité du système considéré. La capacité d'un conducteur est le rapport de sa charge et de son potentiel.

§ 13. L'état d'un transmetteur peut être déterminé par les quantités suivantes: 1°. la température T, 2°. le volume v de la masse gazeuse, 3°. la charge électrique E, 4°. les quantités qui servent à définir sa forme géométrique.

En ce qui concerne ces dernières quantités, on remarquera qu'en général un changement peut avoir lieu non-seulement dans la position relative des conducteurs dont le transmetteur est censé composé (§ 9), mais aussi dans la forme et les dimensions de chacun d'eux. Des changements de température peuvent produire une dilatation ou contraction, les répulsions électriques une déformation. Néanmoins, nous pourrons nous borner au cas où la forme géométrique de chaque conducteur ne subit aucun changement.

Nous devons en effet, pour obtenir des changements réversibles, introduire des forces extérieures capables de maintenir le système dans un état déterminé, c'est-à-dire non seulement une pression exercée sur la masse gazeuze, mais encore des forces agissant sur les conducteurs. Ces dernières, lorsqu'il s'agit de conducteurs à forme invariable, peuvent consister pour chacun d'eux en une force et un couple; mais, si la forme est variable, elles doivent avoir une grandeur déterminée pour chaque élément de la surface de chaque conducteur. Ces forces une fois introduites, et constamment réglées d'après l'état du système, nous pouvons dans l'application des lois de la thermodynamique supposer des changements de forme quelconques, et nous pourrons aussi considérer le cas particulier où par un réglage convenable des forces extérieures la forme géométrique de chaque conducteur est maintenue constante.

Dans cette hypothèse, on pourra, pour trouver le travail des forces extérieures, composer toutes celles qui sollicitent un même conducteur en une force unique et un couple, puis évaluer le travail de ces résultantes. Cette force et ce couple sont nécessaires pour faire équilibre aux répulsions électriques que le conducteur éprouve de la part des autres conducteurs; ils exécutent un travail positif ou négatif à chaque rapprochement ou éloignement des parties du conducteur, donc à chaque changement de capacité.

Avec T, v, E les quantités qui déterminent la position relative des conducteurs seront maintenant les seules variables indépendantes qu'il y a lieu d'introduire. Pour l'une de ces dernières quantités nous pourrons toujours prendre la capacité C du système, les autres étant choisies arbitrairement. Celles-ci une fois choisies, nous pouvons nous borner à des changements du transmetteur tels qu'elles y restent constantes et que C seule varie.

Enfin on peut encore, si l'on veut, dans le système des variables indépendantes, remplacer E et C par E et φ, de sorte que ce système devienne T, v, E, φ.

§ 14. Un changement infiniment petit du transmetteur, après que celui-ci a été séparé de tout autre conducteur, et par conséquent après que la charge E a été rendue constante, peut maintenant être déterminé par

$$d\,T,\ d\,v,\ d\,C,\ (\text{ou } d\,\varphi).$$

En général, pour que ce changement s'accomplisse une quantité dQ de chaleur devra être fournie, et en même temps les forces extérieures exécuteront un travail. Le travail des forces qui sont nécessaires pour faire équilibre à la répulsion électrique des parties du conducteur, a, suivant ce qui a été dit au paragraphe précédent et suivant la deuxième hypothèse, la valeur que l'électrostatique assigne pour un système de conducteurs chacun de forme invariable, c'est-à-dire qu'il est égal à l'accroissement de l'énergie électrostatique ordinaire:

$$d\left(\tfrac{1}{2} E \varphi\right),$$

expression à laquelle on peut aussi substituer

$$\tfrac{1}{2} E\, d\varphi = -\tfrac{1}{2} \frac{E^2}{C^2} d\, C.$$

§ 15 *Troisième hypothèse.* La présence des conducteurs électrisés n'a pas d'influence sur la pression p de la masse gazeuse; cette pression dépend à la manière ordinaire de v et de T.

Cette hypothèse devient surtout admissible si l'on se représente les masses gazeuses logées *à l'intérieur* des conducteurs, ce qui n'empêche pas, même quand la forme du conducteur est invariable, une compression ou dilatation adiabatique, puisque le gaz peut être limité du côté intérieur par une surface mobile, sur laquelle s'exerce la pression p. Les choses ainsi disposées, la troisième hypothèse ne serait inexacte que dans le cas où les propriétés d'un gaz changeraient par le fait seul qu'il est transporté dans un espace à potentiel plus élevé, même quand aucune force électrique n'agit sur lui.

Il va sans dire que si l'on veut opérer avec des masses gazeuses intérieures, chacune des parties dont le transmetteur est composé doit contenir une pareille masse; lorsque les deux conducteurs sont toujours (§ 9) symétriques par rapport à un plan, et contiennent des masses gazeuses égales, celles-ci doivent toujours être comprimées ou se dilater de la même quantité. La pression étant alors constamment la même dans les deux masses, nous pouvons considérer les deux corps gazeux comme constituant une masse gazeuse unique. Du reste, une masse gazeuse à l'intérieur d'un seul conducteur est suffisante, si ce conducteur est en équilibre de température avec les autres au moyen des fils dont il a été question au § 9.

Quand le changement d'état considéré au § 14 s'effectue, le travail de la pression extérieure est donné par

$$-p\,d\,v,$$

de sorte que le travail total des forces extérieures devient

$$\tfrac{1}{2}\,E\,d\,\varphi - p\,d\,v.$$

§ 16. Pour l'énergie du transmetteur nous pouvons toujours écrire

$$U = \tfrac{1}{2}\,E\,\varphi + U',$$

où U' représente l'énergie qui existe, n'importe sous quelle forme, en dehors de l'énergie électrostatique ordinaire; provisoirement, on supposera qu'elle dépend de toutes les variables indépendantes. Pour le changement d'état introduit au § 14, l'équation qui exprime la conservation de l'énergie devient donc:

$$d\,Q + \tfrac{1}{2}\,E\,d\,\varphi - p\,d\,v = d\,U,$$

ou

$$d\,Q - p\,d\,v = \frac{\partial\,U'}{\partial\,T}\,d\,T + \frac{\partial\,U'}{\partial\,\varphi}\,d\,\varphi + \frac{\partial\,U'}{\partial\,v}\,d\,v.$$

De la condition, que $\frac{d\,Q}{T}$ doit être une différentielle complète, il résulte encore

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p + \frac{\partial\,U'}{\partial\,v}}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial\,v}\left(\frac{\frac{\partial\,U'}{\partial\,T}}{T}\right) \text{ et } \frac{\partial}{\partial\,T}\left(\frac{\frac{\partial\,U'}{\partial\varphi}}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\frac{\frac{\partial\,U'}{\partial\,T}}{T}\right),$$

donc, puisque d'après la troisième hypothèse p est proportionnel à T, en développant:

$$\frac{\partial U'}{\partial v} = 0 \text{ et } \frac{\partial U'}{\partial \varphi} = 0. \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

Le premier de ces résultats était à prévoir; le second nous apprend que lorsque les parties des transmetteurs changent de position les unes par rapport aux autres, tandis que la charge et la température restent constantes, il n'y a que l'énergie électrostatique ordinaire qui subisse un changement, ou encore, que le changement de capacité en question, lorsqu'il s'effectue adiabatiquement et sans que v change, ne fait pas varier la température. En effet, si le volume reste constant, et que $dQ = 0$, on a:

$$\frac{\partial U'}{\partial T} d\,T + \frac{\partial U'}{\partial \varphi} d\,\varphi = 0,$$

donc, en vertu de (5), $d\,T = 0$.

L'équation fondamentale devient maintenant

$$d\,Q = p\,d\,v + \frac{\partial U'}{\partial T} d\,T, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (6)$$

de sorte que, lorsque l'état subit un changement adiabatique, on a

$$d\,v = -\frac{1}{p}\frac{\partial U'}{\partial T} d\,T, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

d'où nous pouvons déduire *jusqu'à quel point*, dans les opérations spécifiées au paragraphe 11, il faut comprimer la masse gazeuse, ou la faire dilater, pour obtenir les variations de température nécessaires.

§ 17. Voyons maintenant ce qui arrive lorsque nous faisons passer, de la manière indiquée au paragraphe 11, la quantité infiniment petite d'électricité e, à travers un contact ayant la température T, de G_a à G_b, et considérons la quantité de chaleur w qui peut alors être développée et *cédée* au réservoir R.

Comme rien ne change (§ 9) à l'état du contact, on obtient cette quantité en ajoutant au travail des forces extérieures la diminution que peut éprouver l'énergie de G_a et de G_b. Or, les capacités des transmetteurs ont dû subir les changements

$$d\,C_a = -\frac{e}{\varphi_a}, \qquad d\,C_b = +\frac{e}{\varphi_b}, \; \ldots \ldots \ldots \quad (8)$$

ce qui exige pour chacun d'eux un travail qu'on peut calculer au moyen de l'expression $-\frac{1}{2}\frac{E^2}{C^2}\,d\,C = -\frac{1}{2}\varphi^2\,d\,C$.

En effet le travail nécessaire pour un changement infiniment petit de la capacité de G_a ou de G_b, donc pour un déplacement relatif *infiniment petit* des parties des transmetteurs, ne dépend que des forces électrostatiques que ces parties exercent les unes sur les autres *au commencement de ce changement*, et non de la quantité infiniment petite d'électricité que les transmetteurs pourraient gagner ou perdre *pendant qu'il s'achève.* En considérant dans leur ensemble les deux transmetteurs on trouvera donc pour le travail des forces qui agissent sur les conducteurs

$$-\tfrac{1}{2}\varphi_a^2\,d\,C_a - \tfrac{1}{2}\varphi_b^2\,d\,C_b = \tfrac{1}{2}e\,(\varphi_a - \varphi_b).$$

La pression exercée sur les masses gazeuses n'exécute aucun travail, puisque le volume des gaz est maintenu constant pendant la transmission de la charge e. Quant à l'énergie des transmetteurs on remarquera d'abord que l'énergie électrostatique de G_a a augmenté de $d\,(\frac{1}{2}E_a\,\varphi_a) = -\frac{1}{2}e\,\varphi_a$, puisque φ_a reste constant, et que celle de G_b s'est accrue de $+\frac{1}{2}e\,\varphi_b$. L'autre partie de l'énergie, U, a augmenté pour G_a de

$$-e\left(\frac{\partial U}{\partial E}\right)_a$$

et pour G_b de:

$$+e\left(\frac{\partial U}{\partial E}\right)_b.$$

Dans le calcul de ces dérivées, ce n'est pas, à proprement parler, C, mais plutôt φ qui reste constant; mais, à raison de (5), cette distinction n'a aucune importance.

La combinaison de ces résultats donne:

$$w = e\left[\varphi_a - \varphi_b + \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_b\right] \quad \ldots\ldots \quad (9)$$

Naturellement, lorsque la quantité d'électricité e passera *de* G_b *à* G_a, une quantité égale de chaleur sera *enlevée* au réservoir.

§ 18. En appliquant ce qui précède au cycle total décrit dans le paragraphe 11, nous ne devons pas perdre de vue que la différence des températures $d\,T$ et la quantité d'électricité à transmettre, e, sont l'une et l'autre infiniment petites. Les différences $d\,\varphi_a$ et $d\,\varphi_b$ sont du même ordre que $d\,T$ (§ 8). Or, dans l'équation que nous obtiendrons finalement, il pourrait entrer, si nous la développions complètement, des quantités d'ordres différents par rapport à e, dT, $d\varphi_a$, $d\varphi_b$. Celles du premier ordre, toutefois, disparaîtront, et quant à celles d'ordre supérieur, il est évident que les termes en $e\,d\,T$, $e\,d\,\varphi_a$, $e\,d\,\varphi_b$, avec omission de tous les autres, devront satisfaire à l'équation. Dans le cours de nos calculs, nous pourrons donc négliger tous les termes contenant e^2, $(d\,T)^2$, $(d\,\varphi_a)^2$, $(d\,\varphi_b)^2$, $dT\,d\varphi_a$, $dT\,d\varphi_b$.

L'état initial des transmetteurs est déterminé par les quantités:

$$T,\ v_a,\ v_b,\ \varphi_a,\ \varphi_b,\ E_a,\ E_b,$$

et les changements qui vont avoir lieu sont les suivants.

I. Communication des transmetteurs avec le premier contact et passage d'une quantité d'électricité e de G_b à G_a.

Au réservoir R_1 est enlevée la chaleur:

$$w = e\left[\varphi_a - \varphi_b + \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_b\right]_{(T,\ \varphi_a,\ \varphi_b,\ E_a,\ E_b)}$$

Nous avons ajouté, entre parenthèses, les valeurs des variables indépendantes pour lesquelles il faut prendre la valeur de la fonction. Nouvel état:

$$T,\ v_a,\ v_b,\ \varphi_a,\ \varphi_b,\ E_a + e,\ E_b - e.$$

II. Changement adiabatique, pour faire croître T, φ_a, φ_b jusqu'à $T + d\,T$, $\varphi_a + d\,\varphi_a$, $\varphi_b + d\,\varphi_b$.

Le nouvel état est déterminé par:

$T + d\,T$, $v_a + d\,v_a$, $v_b + d\,v_b$, $\varphi_a + d\,\varphi_a$, $\varphi_b + d\,\varphi_b$, $E_a + e$, $E_b - e$, où, en vertu de (7), on a:

$$d\,v_a = -d\,T\left(\frac{1}{p_a}\frac{\partial\,U'_a}{\partial\,T}\right)_{(T,\ v_a,\ \varphi_a,\ E_a+e)},$$

$$d\,v_b = -d\,T\left(\frac{1}{p_b}\frac{\partial\,U'_b}{\partial\,T}\right)_{(T,\ v_b,\ \varphi_b,\ E_b-e)}.$$

III. Après que les transmetteurs ont été mis en communication avec le second contact et avec R_2, la charge e passe de G_a à G_b. Au réservoir R_2 est cédée la chaleur:

$$w' = e\,(\varphi_a + d\,\varphi_a - \varphi_b - d\,\varphi_b) +$$
$$+ e\left[\left(\frac{\partial\,U'}{\partial\,E}\right)_a - \left(\frac{\partial\,U'}{\partial\,E}\right)_b\right]_{(T+dT,\varphi_a+d\varphi_a,\varphi_b+d\varphi_b,E_a+e,E_b-e)}.$$

expression qui, d'après la remarque faite au commencement de ce paragraphe, et vu que U' est indépendant de φ, peut être remplacée par:

$$w' = e\,(\varphi_a + d\,\varphi_a - \varphi_b - d\,\varphi_b) +$$
$$+ e\left[\left(\frac{\partial\,U'}{\partial\,E}\right)_a - \left(\frac{\partial\,U'}{\partial\,E}\right)_b\right]_{(T+dT,\ \varphi_a,\ \varphi_b,\ E_a,E_b)}\quad . \quad . \quad (10)$$

Nouvel état:

$T + d\,T$, $v_a + d\,v_a$, $v_b + d\,v_b$, $\varphi_a + d\,\varphi_a$, $\varphi_b + d\,\varphi_b$, E_a, E_b.

IV. Passage adiabatique à l'état:

T, $v_a + d\,v_a + d'\,v_a$, $v_b + d\,v_b + d'\,v_b$, φ_a, φ_b, E_a, E_b,

où l'on a:

$$d'\,v_a = +\,dT\left(\frac{1}{p_a}\frac{\partial\,U'_a}{\partial\,T}\right)_{(T+dT,\ v_a+d\,v_a,\ \varphi_a+d\,\varphi_a,\ E_a)},$$

ou bien, $d\,v_a$ étant de l'ordre $d\,T$,

$$d'\,v_a = +\,d\,T\left(\frac{1}{p_a}\frac{\partial\,U'_a}{\partial\,T}\right)_{(T,\ v_a,\ \varphi_a,\ E_a)}.$$

De même:

$$d' v_b = + d T \left(\frac{1}{p_b} \frac{\partial U'_b}{\partial T} \right)_{(T, v_b, \varphi_b, E_b)} .$$

Les volumes des masses gazeuses sont donc finalement:

$$v_a + d v_a + d' v_a = v_a - e d T \left(\frac{1}{p_a} \frac{\partial^2 U'_a}{\partial E_a \partial T} \right)_{(T, v_a, \varphi_a, E_a)}$$

et

$$v_b + d v_b + d' v_b = v_b + e d T \left(\frac{1}{p_b} \frac{\partial^2 U'_b}{\partial E_b \partial T} \right)_{(T, v_b, \varphi_b, E_b)} .$$

La question de savoir si le cycle est maintenant accompli revient à cette autre, si la dérivée

$$\frac{\partial^2 U'}{\partial E \partial T}$$

est, ou non, $= 0$. Si elle ne l'est pas, $\frac{\partial U'}{\partial T}$ dépend de E; en d'autres termes, l'augmentation que l'énergie des transmetteurs éprouve par une certaine élévation de la température comprend une partie qui dépend de la charge. Dans ce cas, si nous voulons produire un échauffement par une compression adiabatique du gaz, le changement de volume nécessaire dépendra également de la charge. D'où il résulte, les charges ayant été inégales pendant la seconde et la quatrième opération, qu'on n'a *pas* $d' v_a = - d v_a$ et $d' v_b = - d v_b$.

Quelle que soit du reste la valeur de $\frac{\partial^2 U'}{\partial E \partial T}$, l'état primitif se trouvera rétabli, si:

V. Après avoir mis les transmetteurs en communication avec le réservoir R_1, nous augmentons les volumes de:

$$e d T \left(\frac{1}{p_a} \frac{\partial^2 U'_a}{\partial E_a \partial T} \right)_{(T, v_a, \varphi_a, E_a)}$$

et de:

$$-e\,d\,T\left(\frac{1}{p_b}\frac{\partial^2 U_b}{\partial E_b\,\partial T}\right)_{(T,\,v_b,\,\varphi_b,\,E_b)}.$$

Au réservoir R_1 est enlevée par là une quantité de chaleur:

$$w'' = e\,d\,T\left(\frac{\partial^2 U'_a}{\partial E_a\,\partial T} - \frac{\partial^2 U'_b}{\partial E_b\,\partial T}\right)_{(T,\,v_a,\,v_b,\,\varphi_a,\,\varphi_b,\,E_a,\,E_b)},$$

qui est dépensée à vaincre la pression extérieure.

§ 19. En fin de compte, il a été pris à R_1 la quantité de chaleur:

$$w + w''$$

et cédé à R_2 la quantité

$$w'.$$

De ces quantités, deux, savoir w et w'', ont été développées ou absorbées pendant le passage de l'électricité par les contacts; si on avait $w'' = 0$, elles devraient, d'après la seconde loi de la théorie de la chaleur, être dans le rapport des températures absolues. Lorsque cette proportionnalité n'existe pas, la chaleur w'' dont nous venons d'indiquer l'origine ne saurait être nulle.

Dans ce cas, on doit avoir:

$$\frac{(w + w'')}{T} = \frac{w' - (w + w'')}{d\,T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

En substituant dans l'équation (10):

$$\left[\left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_b\right]_{(T+d\,T,\,\varphi_a,\,\varphi_b,\,E_a,\,E_b)} =$$

$$= \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_b + d\,T\left(\frac{\partial^2 U'_a}{\partial E_a \partial T} - \frac{\partial^2 U'_b}{\partial E_b \partial T}\right)_{(T,\,\varphi_a,\,\varphi_b,\,E_a,\,E_b)},$$

on reconnaît que

$$w' - (w + w'') = e\,(d\,\varphi_a - d\,\varphi_b) = e\,d\,\psi.$$

En outre, dans le numérateur du premier membre de (11), on peut négliger w'', quantité qui est de l'ordre dT; on obtient alors, après division par e:

$$\frac{\psi + \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_b}{T} = \frac{d\,\psi}{d\,T},$$

ou

$$\left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_b = T\frac{d\,\psi}{d\,T} - \psi \,. \,. \,. \,. \,. \,. \,. \quad \text{(A)}$$

Cette équation montre que si dans les transmetteurs $\frac{\partial U'}{\partial T}$ était indépendant de E, et par conséquent $\frac{\partial U'}{\partial E}$ indépendant de T, ψ devrait être une fonction linéaire de la température. Si la différence de potentiel au contact est une autre fonction de T, $\left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_b$ varie avec la température; il en est alors de même de l'une au moins des quantités $\left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_a$ et $\left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_b$, et probablement de toutes les deux.

Si pour chaque couple de métaux ψ dépend exclusivement de la température, et tel semble être le cas, $\left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_b$ est également pour deux métaux une même fonction de la température dans tous les cas, quelles que soient la forme, la capacité, etc. des transmetteurs, Cette fonction est du reste indépendante de la charge des transmetteurs; si au paragraphe 8 nous avons admis que tous les corps considérés ont une charge positive, nous pouvons tout aussi bien supposer qu'il existe une charge négative, et nous obtiendrons alors le même résultat, à la condition de traiter dans tout le calcul E comme une variable, qui peut être positive ou négative, et d'entendre par $d\,E$, dans les dérivées telles qu'en contient l'équation (A), l'accroissement *algébrique*.

Pour que $\left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_b$, dans chaque couple de métaux, dépende seulement de la température, il faut que, pour tous les transmetteurs composés d'un même métal,

$$\frac{\partial U'}{\partial E} = F(T) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(B)}$$

soit une même fonction de la température, fonction entièrement indépendante de la forme, des dimensions ou de l'état particulier de ce transmetteur. Pour deux métaux A et B on a alors:

$$F_a(T) - F_b(T) = T\frac{d\,\psi}{d\,T} - \psi.$$

§ 20. On peut mettre sous une forme nouvelle le résultat obtenu en se rappelant que U' (§ 16) pouvait dépendre de T, E, φ et des quantités qui définissent la forme géométrique du transmetteur. Si nous nous bornons au cas où cette dernière est invariable, U' peut être envisagé comme une fonction de T, E et φ, et même de T et E seulement, puisqu'il a été démontré, au paragraphe 16, que $\frac{\partial U'}{\partial \varphi} = 0$. Mais alors on déduit de (B):

$$U' = E \,.\, F(T) + U_0', \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(C)}$$

où U_0' est l'énergie dans le cas où le conducteur ne possède pas de charge.

De (C) il résulte ensuite que, pour élever la température du transmetteur de T à $T + d\,T$, en maintenant invariables, par des forces appropriées, la forme géométrique ainsi que le volume gazeux, on doit fournir la quantité de chaleur:

$$d\,Q = E\,F'(T)\,d\,T + \frac{d\,U_0'}{d\,T}\,d\,T.$$

Nous introduirons maintenant une.

Quatrième hypothèse, savoir que la chaleur spécifique du gaz dont le transmetteur est pourvu, est indépendante de la charge électrique des conducteurs. Alors la chaleur nécessaire pour l'échauffement du gaz se trouvera comprise dans le dernier terme de l'expression que nous venons de déduire pour dQ. Par conséquent, en supprimant la masse gazeuse, nous obtenons pour le transmetteur seul la formule:

$$dQ = E F'(T)\, dT + A\, dT, \quad \ldots \ldots \quad (12)$$

où A est une constante ou une fonction de la température, indépendante de E.

Ce résultat s'applique aussi à un conducteur unique, bien que jusqu'ici nous ayons supposé le transmetteur formé d'au moins deux parties séparées. S'il reste quelque doute à cet égard, qu'on se figure le transmetteur composé de deux conducteurs égaux, placés de manière qu'ils soient toujours symétriques par rapport à un plan fixe. Une fois qu'ils ont reçu tous les deux la même quantité d'électricité, il n'est plus besoin de fil conjonctif entre eux (§ 9). Comme il faudra aussi pour chacun de ces deux corps la même quantité de chaleur, on aura pour chaque conducteur

$$dQ = \tfrac{1}{2} E F'(T)\, dT + \tfrac{1}{2} A\, dT, \quad \ldots \ldots \quad (13)$$

si la formule (12) s'applique au transmetteur entier. Ce résultat devant être exact quelle que soit la distance des deux conducteurs, il doit encore persister lorsqu'ils sont assez éloignés l'un de l'autre pour ne plus exercer d'influence réciproque, donc aussi lorsque l'un des conducteurs est entièrement supprimé. Pour le conducteur unique qui reste, nous pouvons alors reprendre au lieu de (13) la formule (12), en représentant maintenant par E la charge de ce conducteur unique et par A sa capacité calorifique à l'état non électrisé.

Si l'on considère, en outre, que dans la formule (12) E peut être positive ou négative — de même que $F'(T)$ — et que pour une élévation finie de la température la chaleur nécessaire devient

$$Q = E[F(T_2) - F(T_1)] + \int_{T_1}^{T_2} A\, dT,$$

on obtient le résultat déjà énoncé au paragraphe 7, avec cette addition que pendant l'échauffement la forme géométrique du conducteur ou du système des conducteurs doit être maintenue constante par des forces extérieures appropriées, et que, lorsque l'état non électrique est comparé à l'état électrique, cette forme doit être la même dans les deux cas.

§ 21. Quand l'électricité est considérée comme un *état* (de tension ou de mouvement) du conducteur lui-même ou du milieu ambiant, on se rendra compte de notre résultat en supposant que l'existence de cet état influe sur l'équilibre de température entre ce conducteur et des corps étrangers et, par suite, modifie la capacité calorifique du conducteur. Dans l'hypothèse, au contraire, de deux *matières* électriques on pourra admettre que celles-ci possèdent une certaine masse, qu'elles prennent part au mouvement calorifique dans le conducteur, et que par suite elles sont animées d'une force vive appréciable, qu'on supposera différente pour des quantités égales de la matière positive et de la matière négative. Suivant qu'un conducteur possède un excès de l'une des électricités, ou un excès de l'autre, il faudra alors plus ou moins d'énergie pour lui donner une certaine élévation de température. Et si pour deux métaux $F'(T)$ a des signes contraires, cela prouvera que dans l'un c'est l'électricité positive, dans l'autre l'électricité négative qui possède la force vive la plus grande.

Un point mérite encore d'être signalé. Les charges électriques dont il a été question dans notre étude se trouvent à la surface des conducteurs et, si nos formules sont exactes, l'électricité prendra part au même degré au mouvement calorifique, de quelque manière qu'elle soit distribuée sur la surface, qu'elle y soit accumulée avec une grande densité sur une pointe, ou qu'elle se trouve en une partie à courbure faible. Ce résultat, toutefois, dépend entièrement de la seconde hypothèse; il pourrait ne pas être vrai si contrairement à cette hypothèse, la manière dont l'électricité est distribuée sur une surface pouvait subir quelque modification par l'échauffement.

En appelant *chaleur spécifique de l'électricité* (*positive*) la quantité de chaleur nécessaire, à cause de la présence d'une charge électrique $=1$, pour élever d'un degré la température, on a pour cette chaleur spécifique:

$$\sigma = F'(T) \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (14)$$

§ 22. Dans les raisonnements auxquels a donné lieu l'équation (A) nous avons pris pour point de départ cette circonstance que ψ ne serait pas une fonction linéaire de la température. Des forces électromotrices pouvant toutefois agir dans l'intérieur d'un même métal, la force électromotrice des circuits thermo-électriques ne peut rien nous apprendre directement, sans l'intervention d'une théorie, au sujet de la valeur de ψ à différentes températures. Pour cette raison, nous allons plutôt considérer la quantité $\left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_b$ en corrélation avec le développement de chaleur découvert par Peltier.

Revenons à l'équation (9). La quantité de chaleur déterminée par cette équation a été cédée, il est vrai, au réservoir R, mais il reste encore à savoir si elle a apparu tout entière au point de contact de A et de B, ou bien en partie dans les transmetteurs G_a et G_b. La première supposition me paraît extrêmement probable. Après les considérations précédentes, nous avons en effet tout lieu d'admettre que l'énergie $E\,F(T)$, dans l'équation (C), est, aussi bien que l'énergie électrostatique ordinaire, liée *à l'électricité.* Or, de même que cette dernière énergie est la même tant que l'électricité reste dans un espace au même potentiel, pareillement la première ne change pas tant que l'électricité reste *dans le même métal.* Les deux parties de l'énergie ne sont donc gagnées ou perdues qu'au point de contact même, et c'est *là* que doit être absorbée ou dégagée une quantité équivalente de chaleur.

La chose deviendrait très simple si des différences de potentiel ne naissaient que des attractions inégales des métaux sur les deux électricités, et si, par suite, l'énergie $E\,F(T)$ dans l'équation (C) pouvait être regardée comme l'énergie potentielle que la quantité d'électricité E possède vis-à-vis des molécules métalliques. On aurait alors, comme M. Helmholtz l'a fait voir,

$$\varphi_a - \varphi_b = \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_b - \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_a,$$

de sorte que d'après la formule (9) le phénomène de Peltier n'existerait pas, ainsi que l'a démontré aussi M. Clausius [1]). En réalité, bien entendu, la chose ne sera pas aussi simple, et $E F(T)$ dans l'équation (C) ne sera pas, ou ne sera pas uniquement, énergie potentielle.

§ 23. Si nous regardons la formule (9) comme l'expression du phénomène de Peltier, la quantité que M. Thomson désigne par Π (§ 3) acquerra la valeur suivante:

$$\Pi = -\psi - \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_a + \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_b \quad \ldots\ldots \text{(D)}$$

En combinant cette équation avec (A), on obtient

$$\left(\frac{\partial^2 U'}{\partial T\, \partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial^2 U'}{\partial T\, \partial E}\right)_b = - T \frac{d}{dT}\left(\frac{\Pi}{T}\right),$$

ou, en ayant égard à (C) et à (14),

$$\sigma_a - \sigma_b = \frac{\Pi}{T} - \frac{d\,\Pi}{d\,T}, \quad \ldots\ldots\ldots \text{(E)}$$

ce qui est entièrement d'accord avec le résultat que M. Thomson a trouvé par une voie si différente.

Nous pouvons aussi de (A) et (D) éliminer $\left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_a - \left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_b$, ce qui donne

$$\frac{d\,\psi}{d\,T} = -\frac{\Pi}{T}.$$

En supposant que dans un circuit de deux métaux des forces électromotrices agissent seulement aux points de contact, on déduira de cette équation, pour la force électromotrice

[1]) *Mechanische Wärmetheorie*, II, p. 174.

dans un tel arrangement

$$\psi(T_1) - \psi(T_2) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Pi}{T} d\, T,$$

ce qui est de nouveau le résultat obtenu par M. Thomson (§ 3).

§ 24. La théorie développée ici conduirait donc, pour un circuit de deux métaux, précisément au même résultat mathématique que les théories de MM. Thomson, Clausius et Budde, s'il était permis d'admettre qu'*aucune différence de potentiel* n'apparaît au contact de parties inégalement chaudes d'un même métal. A cet égard, les considérations que nous avons présentées ne peuvent rien nous apprendre avec certitude, puisque nous avons eu soin de ne pas introduire un pareil contact. Je ferai seulement une observation qui me paraît plaider contre l'existence des différences de potentiel en question, dans l'hypothèse toujours que la structure ne soit fonction de la température que de la manière indiquée au paragraphe 10.

En effet, si au contact d'une partie chaude et d'une partie froide d'un même métal il se produisait une force électromotrice, ainsi que cela est le cas au contact de deux métaux différents, on pourrait s'attendre à ce qu'un travail fût toujours nécessaire pour faire passer une quantité d'électricité d'une masse de métal chaud à une masse froide lorsque celles-ci sont au même potentiel, tout comme, lorsqu'une pièce de zinc et une pièce de cuivre possèdent le même potentiel, un travail positif doit être dépensé pour faire passer de l'électricité positive du zinc au cuivre.

Or, quand par voie réversible, à l'aide du transmetteur employé dans notre raisonnement, nous voulons faire passer de l'électricité d'un métal froid à un métal chaud, cela ne nous coûte aucun travail.

Soient, pour le démontrer, P_1 et P_2 deux conducteurs à températures T et $T + d\, T$, avec les réservoirs de chaleur R_1 et R_2. Supposons leur capacité très grande, de sorte que les potentiels restent constants; attribuons à ces potentiels la même valeur φ. Qu'on se figure de plus un transmetteur G muni d'une masse gazeuse, comme il a été expliqué plus haut. Pour faire passer alors une quantité infiniment petite e d'électricité de P_1 à P_2, on prendra d'abord le transmetteur à l'état déterminé par

$$T, v, \varphi, E,$$

on le mettra en communication avec P_1 et on agrandira sa capacité de façon que la charge e passe sur G. Cet agrandissement doit être:

$$d\,C = \frac{e}{\varphi}$$

et exige un travail

$$-\tfrac{1}{2}\varphi^2\,d\,C = -\tfrac{1}{2}\,e\,\varphi \;\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

Après que le transmetteur a été séparé de P_1, on devra élever la température de $d\,T$, par une compression adiabatique de la masse gazeuse. Il faut pour cela un certain changement de volume $d\,v$. On mettra ensuite G en communication avec P_2 et, par une diminution de la capacité de G, on forcera la quantité d'électricité e à se porter de G sur P_2. Ceci exige un travail:

$$\tfrac{1}{2}\,e\,\varphi,$$

qui compense exactement le travail représenté par (15). Enfin, on aura encore deux changements de volume à effectuer pour remettre le transmetteur dans l'état primitif, savoir, un premier, adiabatique, pour ramener la température à T, un second après avoir mis le transmetteur en communication avec P_1 et R_1. Ces changements de volume étant désignés par $d'v$ et $d''v$, on a

$$d\,v + d'v + d''v = 0.$$

Dans le calcul du travail de la pression p, pendant ces changements de volume, on observera que $d\,v$, $d'v$ et $d''v$ sont du même ordre que $d\,T$ ($d''v$ est même de l'ordre $e\,d\,T$). On pourra donc, les termes de l'ordre $(d\,T)^2$ étant négligeables, omettre dans p les quantités de l'ordre $d\,T$ et $d\,v$. Mais cela veut dire qu'il est permis de regarder la pression comme constante, puisqu'elle ne saurait varier que par les changements de température et de volume (troisième hypothèse). Le travail est donc $p\,(d\,v + d'v + d''v)$, par conséquent $= 0$, ce qui achève de démontrer l'assertion que nous avions émise.

§ 25. Il est à remarquer d'ailleurs que, même *sans* admettre des différences de potentiel entre des parties inégalement chaudes d'un même métal, on peut expliquer les expériences de M. Thomson sur la convection de la chaleur par l'électricité. Supposons, en effet, que les différences en question n'existent *pas*, et considérons dans le circuit un élément dont les extrémités aient les températures $T + d\,T$ et T; lorsqu'une quantité d'électricité $= 1$ traverse cet élément, de la première extrémité à la seconde, l'énergie de l'électricité qui sort surpassera celle de l'électricité qui entre dans l'élément de la quantité :

$$w = F(T + d\,T) - F(T),$$

— voir l'équation (C) —, ou, en vertu de (14), de:

$$w = \sigma\,d\,T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

Une quantité équivalente de chaleur sera alors développée dans l'élément, tout comme le veut la théorie de M. Thomson. Nous avons fait abstraction des différences de potentiel nécessaires pour entretenir le courant et dont la considération conduirait au développement de chaleur proportionnel au carré de l'intensité du courant. S'il existait des différences de potentiel entre les parties chaudes et froides d'un fil métallique, un terme dépendant de ces différences devrait être ajouté à (16).

§ 26. Comparons maintenant les différentes théories.

Lorsque la seconde loi de la Thermodynamique est appliquée comme nous l'avons fait dans ce mémoire, on obtient entre la chaleur spécifique de l'électricité et le phénomène de Peltier la relation

$$\sigma_a - \sigma_b = \frac{\Pi}{T} - \frac{d\,\Pi}{d\,T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (\alpha)$$

et pour la différence de potentiel ψ au contact la formule

$$\frac{d\,\psi}{d\,T} = -\frac{\Pi}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (\beta)$$

Si l'on admet, de plus, qu'aucune force électromotrice n'agit entre les parties chaudes et froides d'un même métal, la force électromotrice dans un circuit est déterminée par

$$F = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Pi}{T}\,d\,T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (\gamma)$$

(voir, pour le signe de F, § 3), tandis que dans un élément dont les extrémités ont les températures T et $T + d\,T$ le développement de chaleur proportionnel à la première puissance de l'intensité du courant a pour valeur, par unité du courant,

$$w = \sigma\,d\,T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (\delta)$$

Dès que la relation (γ) est confirmée expérimentalement, ou dès que cela est le cas pour (δ), c'est-à-dire, dès qu'il est démontré que les valeurs de σ, déduites pour deux métaux des développements de chaleur, satisfont à (α), il est aussi *démontré* qu'il n'existe aucune force électromotrice entre les parties d'un même métal, chaudes et froides.

Applique-t-on, ainsi que l'a fait M. Thomson, la seconde loi thermodynamique au *circuit thermo-électrique*, sans encore rien supposer quant au *siège* des forces électromotrices dont la somme F est composée, on obtient, en définissant σ par (δ), directement la formule (α), tandis que la loi de la conservation de l'énergie donne ensuite (γ). Nous pouvons en conclure que la non-existence de forces électromotrices dans un même métal est aussi démontrée s'il est permis d'appliquer le théorème de Carnot au circuit thermo-électrique et si l'application que j'en ai faite est également justifiée. Car l'un des raisonnements conduit alors à des relations qui, d'après l'autre, ne peuvent exister que dans l'absence des forces électromotrices en question. Tout ceci est du reste subordonné à la proposition (§ 22) que, dans ma théorie, la totalité de la chaleur représentée par (9) apparaît au *lieu de contact.*

§ 27. Dans les théories de M. Clausius et de M. Budde on admet, au contraire, qu'entre des parties inégalement chaudes d'un même métal agissent des forces électromotrices. M. Clausius suppose, en effet, que tout développement de chaleur proportionnel à la première puissance de l'intensité du courant, en un point quelconque du circuit, est la preuve de l'existence *en ce même point* d'une force électromotrice, à laquelle il est proportionnel. Suivant cette opinion, partagée par Maxwell [1]), ce n'est pas la quantité totale de chaleur, représentée par notre formule (9), qui sera développée au contact, mais seulement la première partie, de sorte qu'on aurait

$$\Pi = \varphi_b - \varphi_a = -\psi \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (17)$$

(voir pour les signes les paragraphes 3 et 17).

D'un autre côté, le développement de chaleur dans un élément dont les extrémités ont les températures T et $T + d\,T$, développement considéré au paragraphe 25, ne pourra alors avoir lieu que si le long de cet élément, de l'extrémité froide à l'extrémité chaude, il existe une force électromotrice

$$\sigma\, d\, T.$$

Dans cette manière de voir, la *force électromotrice totale d'un circuit* devient naturellement la même que dans l'autre théorie; on trouve en effet pour cette force totale (voir § 3)

$$F = \psi(T_1) - \psi(T_2) + \int_{T_1}^{T_2} (\sigma_a - \sigma_b)\, d\, T,$$

ou, suivant l'équation (α) qu'on déduit aussi dans la théorie de M. Clausius,

$$F = \Pi_2 - \Pi_1 + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\Pi}{T} - \frac{d\,\Pi}{d\,T}\right) d\,T = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Pi}{T}\, d\,T$$

[1]) *Electricity and Magnetism*, 2e éd., I, § 249.

L'hypothèse de M. Clausius et de Maxwell dépend toutefois de cette autre supposition que par le transport de l'électricité d'un point à un autre, il ne peut être perdu ni gagné aucune autre énergie que l'énergie électrostatique ordinaire; si l'électricité existant dans le métal possède encore une autre énergie, qui serait différente aux points de départ et d'arrivée, la quantité de chaleur développée ou absorbée ne sera pas proportionnelle à la différence de potentiel. En réalité, d'ailleurs, c'est là ce qu'admet aussi M. Clausius (voir § 22); en dehors de l'énergie électrostatique, il suppose une certaine énergie potentielle, résultant des forces que les deux électricités éprouvent de la part des molécules métalliques, et en conséquence, suivant lui, $\varphi_b - \varphi_a$ dans la formule (17) n'est pas la différence de potentiel *totale*. Toutefois, comme cette énergie potentielle serait indépendante de la température, les différences de potentiel qui y correspondent, et qui sont omises dans la formule (17), sont égales aux deux points de contact d'un circuit et peuvent donc être négligées dans la considération de la force électromotrice totale de ce dernier.

Or, le caractère propre de la théorie que j'ai développée est précisément d'exiger, en dehors de l'énergie électrostatique ordinaire, une autre énergie qui dépendrait de la température, et d'établir en conséquence, entre la vraie différence de potentiel au point de contact et celle qui est proportionnelle à l'effet de Peltier, une différence non indépendante de la température et ne pouvant donc pas être négligée dans le calcul de F.

§ 28. Nous admettrons maintenant que les relations (α), (γ) et (δ) du paragraphe 26 se trouvent vérifiées: alors, si les hypothèses que j'ai introduites et les considérations théoriques que j'ai présentées sont exactes, la théorie de M. Clausius devra être abandonnée. Laissons de côté cependant ces considérations et examinons si de quelque autre manière une décision entre les deux opinions concernant le siège des forces électromotrices, celle de M. Clausius et la mienne, pourrait être obtenue. Les expériences pourraient nous donner cette décision si les différences de potentiel produites étaient susceptibles de mesures directes, soit qu'on parvînt à prouver l'existence ou la non-existence de pareilles différences entre une partie chaude et une partie froide du même métal, soit qu'on pût étudier avec une exactitude suffisante, quant à sa dépendance de la température, la différence de potentiel ψ au contact. Tandis que la théorie de M. Clausius exige

$$\frac{d\psi}{dT} = -\frac{d\Pi}{dT},$$

la mienne conduit à la relation

$$\frac{d\psi}{dT} = -\frac{\Pi}{T},$$

de sorte que, par exemple, à la température à laquelle Π change de signe, l'une des théories seulement exigerait la disparition de $\frac{d\psi}{Td}$. La faiblesse des forces électromotrices des éléments thermo-électriques ne laisse guère espérer, toutefois, que de semblables mesures puissent être exécutées.

Il est à peine besoin de dire que la question ne saurait être tranchée par des expériences sur la force électromotrice et les développements de chaleur dans un circuit fermé. Mais, la distribution de l'électricité libre et les valeurs du potentiel étant différentes dans les deux théories, on pourrait croire qu'en divisant convenablement les courants entre plusieurs branches, ou en combinant plus de deux métaux, on rencontrerait des cas où la marche du courant ne serait plus la même d'après les deux théories. Ceci encore est impossible, ainsi que je vais le montrer.

Imaginons plusieurs métaux différents, en partie limités par des surfaces libres, en partie se touchant suivant certaines surfaces. Supposons qu'en chaque point (x, y, z) de chaque métal la température soit maintenue à une hauteur déterminée. On peut alors, dans l'une comme dans l'autre théorie, se poser la question, quelle sera la distribution stationnaire du courant et quelle sera partout la quantité de chaleur développée ou absorbée par unité de temps.

Dans cet examen, soient u, v, w les composantes du courant, φ le potentiel, $\varkappa$ la résistance du métal. Désignons, en outre, par S chaque surface qui limite un métal, par n une normale à cette surface, par α, β, γ les angles que cette normale fait avec les axes des coordonnées. Lorsque S est la surface de séparation de deux métaux, nous distinguerons ceux-ci par les lettres A et B.

Dans chaque théorie les conditions pour l'état stationnaire sont les mêmes, savoir, à l'intérieur d'un métal,

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (18)$$

à une surface libre:

$$u \cos \alpha + v \cos \beta + w \cos \gamma = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (19)$$

et à une surface de séparation:

$$(u_a - u_b) \cos \alpha + (v_a - v_b) \cos \beta + (w_a - w_b) \cos \gamma = 0 \quad . \quad (20)$$

Dans la théorie qui ne suppose pas de forces électromotrices à l'intérieur d'un même métal, on doit en outre avoir

$$u = -\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad v = -\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad w = -\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varphi}{\partial z} \quad . \quad (21)$$

et partout aux surfaces de séparation

$$\varphi_a - \varphi_b = \psi \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (22)$$

où ψ satisfait à l'équation (β) du paragraphe 26.

En substituant les valeurs (21) dans (18), (19), (20), on obtient quelques conditions qui, avec (22), déterminent φ, à une constante additive près. Par là, on connaîtra aussi u, v, w.

Dans la théorie de M. Clausius, les équations (21) et (22) doivent être remplacées par d'autres. Suivant cette théorie, le long d'un élément linéaire ds dont les extrémités ont les températures T et $T + d\,T$, une force électromotrice $\sigma\, d\, T$ agit de l'extrémité froide à l'extrémité chaude; en d'autres termes, sur une unité d'électricité agit une force qui, quand cette unité se déplace le long de $d\,s$, exécute un travail $\sigma\, d\, T$. Cette dernière force est donc $\sigma \dfrac{d\,T}{d\,s}$, et de même, dans un corps à trois dimensions, agiront sur l'unité d'électricité, dans la direction des axes de coordonnées, les forces

$$\sigma \frac{\partial T}{\partial x}, \quad \sigma \frac{\partial T}{\partial y}, \quad \sigma \frac{\partial T}{\partial z} \, .$$

En conséquence, nous devons remplacer (21) par

$$u = \frac{1}{\varkappa} \left(- \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \sigma \frac{\partial T}{\partial x} \right), \; v = \frac{1}{\varkappa} \left(- \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \sigma \frac{\partial T}{\partial y} \right),$$
$$w = \frac{1}{\varkappa} \left(- \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \sigma \frac{\partial T}{\partial z} \right), \quad \ldots \ldots \ldots \quad (23)$$

tandis qu'on doit avoir

$$\varphi_a - \varphi_b = A - \Pi \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (24)$$

La quantité A est ici la différence de potentiel, qui dans la théorie de M. Clausius existe indépendamment de la température. Comme cette différence de potentiel satisfait à la loi de la série des tensions, elle ne peut jamais avoir quelque influence sur l'intensité du courant.

Pour comparer les équations auxquelles conduit l'une des théories avec celles qui se déduisent de l'autre, nous observerons que, de quelque manière que σ dépende de T, on peut pour chaque métal introduire la fonction $\int \sigma\, d\, T$. En posant donc partout, dans la théorie de M. Clausius,

$$\varphi - \int \sigma \, d\, T = \varphi',$$

les équations (23) deviennent

$$u = -\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varphi'}{\partial x}, v = -\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varphi'}{\partial y}, w = -\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varphi'}{\partial z}, \quad . \; . \; . \; (25)$$

tandis que (24) se transforme en

$$\varphi'_a - \varphi'_b = \psi', \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (26)$$

lorsqu'on pose

$$\psi' = A - \Pi - \int (\sigma_a - \sigma_b)\, d\, T.$$

Si l'on tient compte en outre de la relation (α) du § 26, on obtient

$$\psi' = A - \int \frac{\Pi}{T} d\, T,$$

de sorte que, par comparaison avec la quantité ψ de la relation (22), on trouve

$$\frac{d\,\psi'}{d\,T} = -\frac{\Pi}{T} = \frac{d\,\psi}{d\,T},$$

ce qui montre que la différence de ψ' et de ψ, pour chaque couple de métaux, est indépendante de la température.

Si à chaque surface limite les quantités ψ de (22) et ψ' de (26) étaient égales l'une à l'autre, u, v, w et φ seraient dans l'une des théories déterminés par des équations exactement les mêmes que celles qui dans l'autre déterminent u, v, w et φ', puisque les équations (25) et (26) concorderaient alors entièrement avec (21) et (22). Cela prouve que, dans ce cas, les deux théories conduiraient exactement à la même distribution de courant. Et il en sera encore de même si à chaque surface limite il existe entre ψ et ψ' une différence indépendante de la température; car, en vertu de la loi de la série des tensions, à laquelle sont assujetties toutes les différences de potentiel dont il est ici question, les différences de potentiel indépendantes de T ne peuvent jamais, comme nous l'avons déjà dit, exercer quelque influence sur l'intensité et la distribution des courants.

Enfin, les deux théories conduisent encore au même résultat en ce qui concerne le développement de chaleur. Pour la surface de séparation de deux métaux, cela se reconnaît tout aussi simplement que pour les lieux de contact dans un circuit de conducteurs linéaires. Afin de le montrer également pour la chaleur dégagée à l'intérieur d'un métal, désignons par M l'énergie que possède l'unité d'électricité existant dans ce métal. En considérant un élément de volume $dx\,dy\,dz$ et ayant égard à l'énergie apportée ou emportée par l'électricité qui entre ou sort dans l'unité de temps, on trouve facilement pour la chaleur développée dans ce parallélipipède

$$-\left[\frac{\partial(u M)}{\partial x}+\frac{\partial(v M)}{\partial y}+\frac{\partial(w M)}{\partial z}\right] dx\,dy\,dz,$$

ou, en vertu de (18),

$$-\left[u\frac{\partial M}{\partial x}+v\frac{\partial M}{\partial y}+w\frac{\partial M}{\partial z}\right] dx\,dy\,dz.$$

Or, dans ma théorie, on a (voir la relation (C) du § 20)

$$M=\varphi+F(T),$$

de sorte que, si l'on tient compte de (14), le développement de chaleur devient

$$-\left[u\frac{\partial \varphi}{\partial x}+v\frac{\partial \varphi}{\partial y}+w\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right] dx\,dy\,dz -$$
$$-\sigma\left[u\frac{\partial T}{\partial x}+v\frac{\partial T}{\partial y}+w\frac{\partial T}{\partial z}\right] dx\,dy\,dz, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

où les deux termes représentent précisément les développements de chaleur proportionnels à la seconde et à la première puissance de l'intensité du courant.

Dans la théorie de M. Clausius, on a

$$M = \varphi,$$

et le développement de chaleur devient donc

$$-\left[u\frac{\partial \varphi}{\partial x} + v\frac{\partial \varphi}{\partial y} + w\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right] dx\, dy\, dz,$$

expression qui, lorsqu'on introduit de nouveau φ', se transforme en (27), à cela près que la quantité φ est remplacée par φ'. Comme, toutefois, les mêmes équations servent à déterminer φ' (ou plutôt la manière dont cette quantité varie d'un point à l'autre) dans l'une des théories et φ dans l'autre, on voit que finalement les résultats concordent aussi pour le développement de chaleur.

§ 29. Parmi les théories thermo-électriques, celle de M. F. Kohlrausch [1]) occupe une place tout à fait à part. On y admet, en effet, qu'aucune force électromotrice n'agit aux points de contact, mais que, lorsque la chaleur se transporte par conductibilité d'un point de contact à l'autre, dans chacun des deux métaux dont un circuit est composé le flux de chaleur engendre un courant électrique proportionnel à lui-même. Tandis qu'il est ainsi rendu compte de la production du courant thermo-électrique, le développement de chaleur de Peltier trouve son explication, chez M. Kohlrausch, dans l'hypothèse que réciproquement un courant électrique entraînerait de la chaleur, et cela en quantité différente pour des métaux différents. En conséquence, lorsqu'un courant électrique est conduit à travers un point de contact, il y aurait plus de chaleur amenée vers ce point dans l'un des métaux que de chaleur emmenée dans l'autre métal (ou réciproquement).

Je ne m'étendrai pas sur cette théorie, mais remarquerai

[1]) Pogg. *Ann.*, t. 156, p. 601.

seulement qu'elle est tout à fait hors de la portée des considérations développées dans ce Mémoire.

En effet, s'il n'existe aucune différence de potentiel entre les deux métaux qui constituent les contacts supposés au paragraphe 8, le cycle décrit au paragraphe 11 ne peut rien nous apprendre sur les différences de potentiel ni sur les forces électromotrices. Nous ne pourrons rien en conclure non plus — si l'interprétaton de M. Kohlrausch est exacte — au sujet du développement de chaleur de Peltier. Car, lorsqu'à travers un contact nous faisons passer de l'électricité du transmetteur G_a à G_b, la chaleur manifestée au point de contact sera, d'après cette interprétation, une partie de celle qui y est amenée du côté de G_a, par le courant électrique, tandis que le reste de cette dernière chaleur est transmis à G_b. Si tout le système, les transmetteurs aussi bien que le contact, est en communication avec le réservoir R, aucune chaleur ne sera en somme enlevée ou cédée à celui-ci, puisqu'il s'agit seulement d'une autre distribution de la même quantité de chaleur entre les parties du système. Cette distribution, toutefois, échappe au mode de raisonnement que nous avons employé dans le présent travail et qui ne peut nous renseigner que sur la chaleur donnée ou empruntée à R.

§ 30. Pour terminer, je dirai encore comment le résultat du paragraphe 20 doit être modifié quand on veut supprimer la condition que, pendant l'échauffement du conducteur, sa forme géométrique reste invariable. On peut s'imaginer, en effet, que toutes les quantités qui déterminent cette forme, et que nous avons jusqu'ici regardées comme constantes, soient introduites à titre de variables. Alors il faut encore appliquer des forces extérieures, suffisantes à chaque instant pour maintenir ces quantités à des valeurs déterminées, mais nous pouvons maintenant considérer des changements réversibles dans lesquels se produisent des modifications de la forme.

Soient α, β, γ ces quantités, qu'on introduit pour déterminer la forme, et soit, pour un accroissement infiniment petit de ces quantités,

$$L\,d\alpha + M\,d\beta + N\,d\gamma + \ldots .$$

le travail qu'exécutent les forces extérieures, tandis que l'énergie du conducteur, par suite des changements en question, augmente de:

$$\frac{\partial U}{\partial \alpha}\,d\alpha + \frac{\partial U}{\partial \beta}\,d\beta + \frac{\partial U}{\partial \gamma}\,d\gamma + \ldots .$$

L'équation (12) continuant à représenter la quantité de chaleur à fournir dans le cas où α, β, $\gamma \ldots .$ ne changent pas, nous aurons maintenant:

$$dQ = EF(T)\,dT + A\,dT - L\,d\alpha - M\,d\beta - N\,d\gamma - \ldots .$$
$$+ \frac{\partial U}{\partial \alpha}\,d\alpha + \frac{\partial U}{\partial \beta}\,\partial\beta + \frac{\partial U}{\partial \gamma}\,d\gamma + \ldots .$$

Supposons que cette équation se rapporte au cas où le conducteur est chargé d'électricité positive, et comparons à ce cas celui où il est pourvu d'une égale quantité d'électricité négative et où il subit la même élévation de température, ainsi que le même changement de forme. La quantité A reste alors la même, puisqu'elle ne dépend pas de E. Les quantités L, M, N, ... conservent également la même valeur et le même signe, car les forces nécessaires pour maintenir le conducteur dans une forme déterminée sont, autant que nous sachions, les mêmes, qu'il soit chargé d'électricité positive ou d'une quantité égale d'électricité négative; en tant que ces forces dépendent de E, elles sont proportionnelles à E^2. Enfin, la partie de l'énergie qui dépend de α, β, γ, ... est aussi, pour autant que nous sachions, la même dans les deux cas. Nous avons, par exemple, à considérer une pareille énergie lorsque le conducteur éprouve des changements de forme par suite des répulsions électriques; comme ces changements deviennent égaux pour des charges positives et négatives égales, il en sera de même de l'énergie en question. Or, si nous admettons que $\frac{\partial U}{\partial \alpha}$, $\frac{\partial U}{\partial \beta}$, $\frac{\partial U}{\partial \gamma}$, ... ont toujours pour les charges

$+E$ et $-E$ les mêmes valeurs, la différence des valeurs que dQ acquiert pour ces charges est

$$2EF(T)\,dT, \qquad (28)$$

de sorte qu'un conducteur à charge $+E$ et un conducteur égal à charge $-E$ exigent, pour une élévation de température déterminée, ayant lieu dans des conditions identiques, des quantités de chaleur inégales.

Un cas particulier est naturellement celui où l'on considère seulement des états du conducteur dans lesquels aucune force extérieure n'est nécessaire, où on laisse donc s'effectuer librement la dilatation par la chaleur et la déformation par les forces électriques.

Les expériences sur les phénomènes thermo-électriques apprennent, du reste, que la quantité de chaleur (28), intégrée pour des intervalles de température finis, ne devient comparable à des calories que lorsque E est une quantité d'électricité de l'ordre de celle qui entre en jeu dans les courants électriques. Pour toutes les charges électrostatiques ordinaires, la valeur (28) restera donc insensible.

LEYDE, Avril 1885.