

à l'hydrogène augmente. Il y a plus : la différence entre les poids atomiques du phosphore et de l'arsenic (44) ne s'écarte guère de la différence relative à l'arsenic et à l'antimoine (47), et le décroissement des chaleurs de formations des hydrures correspondants, soit $-48,3$ et $-47,8$, suit à peu près la même progression. Les molécules formées par les éléments dont la masse chimique est la plus forte, dans une même série, sont à la fois les moins stables, et celles dont l'association a exigé le travail complémentaire le plus considérable. Ce sont là des relations communes aux diverses familles des combinaisons hydrogénées et métalliques : chlore, brome, iode; oxygène, soufre, sélénium, tellure; ainsi que l'un de nous l'a montré, il y a déjà quelque temps (*). »

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les tentatives d'explication mécanique des principes de la Thermodynamique.* Note de M. H. POINCARÉ.

« Parmi les tentatives qui ont été faites pour rattacher aux théorèmes généraux de la Mécanique les principes fondamentaux de la Thermodynamique, la plus intéressante est, sans contredit, celle que M. Helmholtz a développée dans son Mémoire sur la statique des systèmes monocycliques (*Journal de Crelle*, t. 97) et dans son Mémoire sur le principe de la moindre action (*Journal de Crelle*, t. 100). L'explication proposée dans ces deux Mémoires me paraît satisfaisante en ce qui concerne les phénomènes réversibles.

» Les phénomènes irréversibles se prêtent-ils de la même manière à une explication purement mécanique; peut-on, par exemple, en se représentant le monde comme formé d'atomes, et ces atomes comme soumis à des attractions dépendant des seules distances, expliquer pourquoi la chaleur ne peut jamais passer d'un corps froid sur un corps chaud? Je ne le crois pas, et je vais expliquer pourquoi la théorie de l'illustre physicien ne me semble pas s'appliquer à ce genre de phénomènes.

» Soit un système dont la situation est définie par un certain nombre de paramètres p_a et soit H le potentiel cinétique du système. Il vient

$$(1) \quad q_a = \frac{dp_a}{dt}, \quad s_a = - \frac{dH}{dq_a}, \quad \frac{ds_a}{dt} + \frac{dH}{dp_a} = - P_a.$$

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXI, p. 386; 1880.

» Si l'on pose ensuite

$$E = H + \sum s_a q_a,$$

E est l'énergie, et il vient, en regardant E comme une fonction des s_a et des p_a ,

$$(2) \quad \frac{dp_a}{dt} = \frac{dE}{ds_a}, \quad \frac{ds_a}{dt} = - \frac{dE}{dp_a} - P_a,$$

les P_a représentant les termes dus aux forces extérieures (*Journal de Crelle*, t. 100, p. 221).

» Pour que des phénomènes irréversibles soient possibles, il faut et il suffit que H contienne non seulement des puissances paires des q_a , mais encore des puissances impaires de ces quantités. Si les puissances paires y entraient seules, les équations différentielles (1) et (2) ne changeraient pas quand on y changerait t en $-t$, q_a en $-q_a$, s_a en $-s_a$; elles seraient donc réversibles.

» Comment les puissances impaires des q_a pourront-elles s'introduire dans l'expression du potentiel cinétique? Helmholtz montre (*Journal de Crelle*, t. 100, p. 147) que cela peut arriver s'il y a des *mouvements cachés*; c'est ainsi, pour ne citer qu'un cas simple, que les équations du mouvement d'un système quelconque rapporté à des axes mobiles ne sont plus réversibles à cause des termes dus à la force de Coriolis.

» Avons-nous pour cela une explication satisfaisante des lois thermodynamiques des phénomènes irréversibles? Nullement; et, en effet, ce qu'il s'agit d'expliquer, c'est, avant tout, l'augmentation continue de l'entropie.

» Envisageons un système soustrait à toute action extérieure; les P_a seront nuls et les équations (2) se réduiront à

$$(3) \quad \frac{dp_a}{dt} = \frac{dE}{ds_a}, \quad \frac{ds_a}{dt} = - \frac{dE}{dp_a}.$$

» De plus, il existera une certaine fonction S des s_a et des p_a qui ira constamment en augmentant et qu'on appellera *entropie*.

» On devra donc avoir constamment l'inégalité

$$(4) \quad \frac{dS}{dt} = \sum \left(\frac{dS}{dp_a} \frac{dE}{ds_a} - \frac{dS}{ds_a} \frac{dE}{dp_a} \right) > 0.$$

» Cette inégalité est-elle possible?

» Nous pouvons toujours supposer que le système, tout en restant sous-

trait à toute action extérieure, est soumis à des liaisons telles que l'entropie soit susceptible d'un maximum.

» Il ne serait pas difficile de trouver des exemples de pareils systèmes.

» Alors le maximum de l'entropie correspond à un état d'équilibre stable.

» Soient s_a^0 et p_a^0 les valeurs de s_a et de p_a qui correspondent à ce maximum. Nous pouvons toujours supposer que pour ces valeurs S et E s'annulent, puisque S et E ne sont définis qu'à une constante près.

» Pour ces valeurs, les dérivées du premier ordre de S s'annulent, puisque S doit atteindre son maximum. Les dérivées de E s'annulent également, puisque ce maximum est une position d'équilibre et que $\frac{ds_a}{dt}$ et $\frac{dp_a}{dt}$ doivent s'annuler.

» Si donc nous développons S et E suivant les puissances croissantes des $s_a - s_a^0$ et des $p_a - p_a^0$, les premiers termes qui ne s'annuleront pas seront ceux du deuxième degré. Si, de plus, on considère les valeurs de s_a et de p_a assez voisines de s_a^0 et de p_a^0 pour que les termes du troisième degré soient négligeables, S et E se réduiront à deux formes quadratiques en $s_a - s_a^0$ et $p_a - p_a^0$.

» La forme S sera définie négative; elle doit, en effet, atteindre son maximum o pour

$$s_a = s_a^0, \quad p_a = p_a^0.$$

» La forme E pourra être définie ou indéfinie.

» L'expression

$$\sum \left(\frac{dS}{dp_a} \frac{dE}{ds_a} - \frac{dS}{ds_a} \frac{dE}{dp_a} \right)$$

sera encore une forme quadratique par rapport aux $s_a - s_a^0$ et aux $p_a - p_a^0$.

» Pour que l'inégalité (4) soit satisfaite, il faudrait que cette forme fût définie et positive; or il est aisé de s'assurer que cela est impossible si l'une des deux formes S et E est définie, ce qui a lieu ici.

» Nous devons donc conclure que les deux principes de l'augmentation de l'entropie et de la moindre action (entendu au sens hamiltonien) sont inconciliables. Si donc M. von Helmholtz a montré, avec une admirable clarté, que les lois des phénomènes réversibles découlent des équations ordinaires de la Dynamique, il semble probable qu'il faudra chercher ailleurs l'explication des phénomènes irréversibles et renoncer pour cela

aux hypothèses familières de la Mécanique rationnelle d'où l'on a tiré les équations de Lagrange et de Hamilton. »

HYDRAULIQUE. — *Expériences et considérations sur le mode d'emploi des phénomènes de la succion de l'eau à contre-courant, agissant sur des régulateurs.* Note de M. ANATOLE DE CALIGNY.

« Deux Chapitres du premier volume de mon Ouvrage intitulé : *Recherches théoriques et expérimentales sur les oscillations de l'eau et les machines hydrauliques à colonnes liquides oscillantes* ont pour objet diverses expériences sur la succion de l'eau à *contre-courant*. Une partie des phénomènes dont il s'agit résultant de la disposition d'un des appareils que j'ai inventés, leurs effets se trouvent réunis à ceux d'une *pression alternative du poids de l'eau*, provenant de ce que le diamètre de la partie inférieure d'un tube oscillant est moindre que celui du reste de ce tube.

» On m'a demandé si j'avais fait des expériences de ce genre en employant un tube oscillant de même diamètre partout, reposant alternativement aussi sur un tuyau de conduite fixe. Cela a rappelé mon attention sur une expérience, objet principal de cette Note. Sans être indispensable, elle permet de simplifier l'exposition des phénomènes et leur degré d'utilité; il s'agit, d'ailleurs, d'une disposition nouvelle dont il est intéressant de conserver la trace.

» Un ouvrier, qui ne m'avait pas bien compris, ayant donné le même diamètre partout à ce tube vertical mobile, l'eau ne se versa plus au sommet et il se présenta un effet assez intéressant de trépidation, qui pourrait d'ailleurs être considéré comme un moyen de produire des coups de pilon ou de marteau.

» Il n'est pas nécessaire de recourir à des effets d'élasticité pour l'expliquer. Le tube mobile est alternativement soulevé par un balancier à contrepoids. Les phénomènes de succion à contre-courant le font redescendre sur son siège, mais alors le contrepoids, redevenu prépondérant, le relève, et le jeu continue indéfiniment.

» Il est intéressant de se rendre compte de la manière dont ce genre d'effets peut être modifié. Cela dépend de l'intensité de la force de succion, car on peut réunir ou employer séparément plusieurs phénomènes. On conçoit que, si la succion est assez forte, l'eau n'a pas le temps de s'élever