
SUR LE

DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE,

PAR M. P. DUHEM,

Chargé d'un Cours complémentaire à la Faculté des Sciences de Lille.

I.

L'application de la Thermodynamique à la Mécanique chimique a transformé les idées des physiciens touchant l'influence que la chaleur exerce sur les combinaisons chimiques. Le résultat capital auquel elle conduit est susceptible de se résumer en un principe très simple.

L'invention de ce beau théorème doit être attribuée à M. J. Moutier bien que ce physicien ne l'ait énoncé que pour les décompositions au sein des systèmes parfaitement hétérogènes, semblables à celui qui est constitué par le carbonate de chaux, la chaux et l'acide carbonique, système où l'équilibre est déterminé par une tension de dissociation fonction de la température seule.

En 1877 (¹), par la considération d'un cycle très simple et l'application à ce cycle du théorème de Clausius, M. Moutier parvint à l'énoncé suivant :

Lorsqu'une transformation s'accomplit sous une pression déterminée, il n'existe qu'une seule température pour laquelle la transformation soit réversible; au-dessous de cette température, la transformation a toujours lieu, qui produit un dégagement de chaleur; au-dessus de cette température, la transformation a toujours lieu, qui s'accomplit avec absorption de chaleur.

(¹) J. MOUTIER, *Sur les transformations non réversibles* (Société philomathique, 7^e série, t. I, p. 39; 1877).

Peu de temps après ⁽¹⁾, M. Moutier montrait l'importance de cette proposition dans le domaine de la Mécanique chimique.

En 1882, M. J.-H. Van t'Hoff ⁽²⁾ a énoncé cette proposition sous une forme absolument générale, pour toute espèce de transformations chimiques. Cette proposition féconde, à laquelle M. Van t'Hoff donne le nom de *principe du déplacement de l'équilibre matériel avec la température*, est énoncée par lui de la manière suivante :

Tout équilibre entre deux états différents de la matière (systèmes) se déplace, par un abaissement de température, vers celui des deux systèmes dont la formation développe de la chaleur.

En 1886, M. Potier ⁽³⁾ a donné une démonstration de cette proposition.

Dans l'année scolaire 1888-1889, nous avons eu à enseigner, à la Faculté des Sciences de Lille, les lois de Mécanique chimique. Au cours de cet enseignement, nous avons donné de la proposition de M. J.-H. Van t'Hoff la démonstration suivante :

Imaginons un système défini par la température absolue T et par un certain nombre d'autres paramètres $\alpha, \beta, \dots, \lambda$. Supposons que les forces extérieures appliquées à ce système admettent un potentiel W , soit d'elles-mêmes, soit en vertu des liaisons imposées aux modifications virtuelles dont on affectera le système.

Le système ainsi constitué admet un potentiel thermodynamique Φ .

Les conditions d'équilibre du système à la température T seront représentées par les équations

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} = 0, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} = 0, \\ \dots\dots\dots \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} = 0. \end{array} \right.$$

⁽¹⁾ J. MOUTIER, *Sur les combinaisons chimiques produites avec absorption de chaleur* (*Société philomathique*, 7^e série, t. I, p. 96; 1877).

⁽²⁾ J. H. VAN T'HOFF, *Études de Dynamique chimique*, p. 161 (Amsterdam; 1884).

⁽³⁾ POTIER, *Journal de Physique*, 2^e série, t. V, p. 56; 1886.

Résolues par rapport à $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, ces équations deviennent

$$(2) \quad \begin{cases} \alpha = \alpha(T), \\ \beta = \beta(T), \\ \dots \dots \dots, \\ \lambda = \lambda(T). \end{cases}$$

Ces dernières équations définissent l'état du système à la température T.

A la température $(T + dT)$, il s'établira un nouvel état d'équilibre dans lequel les paramètres qui définissent le système auront les nouvelles valeurs

$$\begin{aligned} \alpha + \frac{d\alpha}{dT} dT, \\ \beta + \frac{d\beta}{dT} dT, \\ \dots \dots \dots, \\ \lambda + \frac{d\lambda}{dT} dT. \end{aligned}$$

Les équations d'équilibre (1), différenciées par rapport à T, donnent le système d'équations

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha \partial T} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha^2} \frac{d\alpha}{dT} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha \partial \beta} \frac{d\beta}{dT} + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha \partial \lambda} \frac{d\lambda}{dT} = 0, \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta \partial T} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta \partial \alpha} \frac{d\alpha}{dT} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta^2} \frac{d\beta}{dT} + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta \partial \lambda} \frac{d\lambda}{dT} = 0, \\ \dots \dots \dots, \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda \partial T} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda \partial \alpha} \frac{d\alpha}{dT} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda \partial \beta} \frac{d\beta}{dT} + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda^2} \frac{d\lambda}{dT} = 0. \end{aligned}$$

Multiplions les deux membres de la première de ces équations par $\frac{d\alpha}{dT}$, les deux membres de la seconde par $\frac{d\beta}{dT}$, ..., les deux membres de la dernière par $\frac{d\lambda}{dT}$, et ajoutons membre à membre les résultats obtenus. Nous obtiendrons le résultat suivant :

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha \partial T} \frac{d\alpha}{dT} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta \partial T} \frac{d\beta}{dT} + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda \partial T} \frac{d\lambda}{dT} \\ & + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha^2} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)^2 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta^2} \left(\frac{d\beta}{dT} \right)^2 + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda^2} \left(\frac{d\lambda}{dT} \right)^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mu \partial \nu} \frac{d\mu}{dT} \frac{d\nu}{dT} = 0. \end{aligned} \right.$$

Dans cette équation, on doit attribuer au symbole

$$\sum \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mu \partial \nu} \frac{d\mu}{dT} \frac{d\nu}{dT}$$

la signification suivante :

On considère toutes les valeurs, distinctes les unes des autres, de la quantité

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mu \partial \nu} \frac{d\mu}{dT} \frac{d\nu}{dT},$$

que l'on peut obtenir en remplaçant μ et ν par deux lettres, différentes l'une de l'autre, prises dans l'ensemble $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, et l'on fait la somme de toutes ces valeurs distinctes.

Les égalités (2) définissent, par hypothèse, l'état d'équilibre du système à la température T ; elles rendent donc minimum le potentiel thermodynamique Φ ; dès lors, si l'on donne à $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ les valeurs définies par les égalités (2), on sait que la forme quadratique

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha^2} a^2 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta^2} b^2 + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda^2} l^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mu \partial \nu} mn$$

doit être positive, quelles que soient les valeurs, différentes de 0, que l'on donne aux quantités a, b, \dots, l .

Ceci doit avoir lieu, en particulier, si l'on fait

$$a = \frac{d\alpha}{dT}, \quad b = \frac{d\beta}{dT}, \quad \dots, \quad l = \frac{d\lambda}{dT}.$$

On a donc

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha^2} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)^2 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta^2} \left(\frac{d\beta}{dT} \right)^2 + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda^2} \left(\frac{d\lambda}{dT} \right)^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mu \partial \nu} \frac{d\mu}{dT} \frac{d\nu}{dT} > 0.$$

Cette inégalité, comparée à l'égalité (3), donne l'inégalité

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha \partial T} \frac{d\alpha}{dT} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta \partial T} \frac{d\beta}{dT} + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda \partial T} \frac{d\lambda}{dT} < 0.$$

Posons

$$(4) \quad \delta\alpha = \frac{d\alpha}{dT} dT, \quad \delta\beta = \frac{d\beta}{dT} dT, \quad \dots, \quad \delta\lambda = \frac{d\lambda}{dT} dT.$$

L'inégalité que nous venons d'obtenir pourra s'énoncer de la manière suivante :

La quantité

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha \partial T} \delta \alpha + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta \partial T} \delta \beta + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda \partial T} \delta \lambda$$

est de signe contraire à dT .

Interprétons ce résultat :

Lorsqu'un système subit, à une température constante T , une modification réelle ou virtuelle, il dégage une quantité de chaleur dQ . De l'expression même du potentiel thermodynamique, il résulte que l'on a

$$E dQ + d \sum \frac{mv^2}{2} = -d \left(\Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right).$$

Si, en particulier, la modification a lieu à partir d'un état d'équilibre, on a

$$\begin{aligned} d \sum \frac{mv^2}{2} &= 0, \\ d\Phi &= 0, \end{aligned}$$

et l'égalité précédente devient

$$E dQ = T d \frac{\partial \Phi}{\partial T}.$$

Prenons donc le système que nous étudions à la température T , dans son état d'équilibre. Donnons aux paramètres $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ qui le caractérisent des variations virtuelles égales respectivement aux quantités $\delta\alpha, \delta\beta, \dots, \delta\lambda$, définies par les égalités (4), et gardons invariable la température T . Le système dégagera une quantité de chaleur δQ exprimée par la relation

$$\delta Q = \frac{T}{E} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha \partial T} \delta \alpha + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta \partial T} \delta \beta + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda \partial T} \delta \lambda \right).$$

D'après ce que nous avons vu, le second membre de cette égalité est de signe contraire à dT ; nous pouvons donc énoncer le théorème suivant :

Lorsqu'on élève la température d'un système en équilibre, il s'établit un nouvel état d'équilibre différent du premier. Les paramètres qui caractérisent l'état du système subissent certaines variations. S'ils subissaient ces mêmes variations, la température demeurant constante, la

modification imposée au système entraînerait un dégagement de chaleur.

C'est, on le voit, le principe général énoncé par M. J.-H. Van t'Hoff.

II.

En 1882, M. G. Robin ⁽¹⁾ montrait que la méthode employée par M. J. Moutier, pour démontrer la proposition que nous avons citée au début de cette Note, s'étend aisément à la démonstration de la proposition suivante :

A une certaine température déterminée, il existe une seule pression sous laquelle l'équilibre est établi; sous les pressions plus élevées, il se produit une réaction accompagnée d'une diminution de volume; sous les pressions moins élevées, il se produit une réaction accompagnée d'une augmentation de volume.

Ce théorème était énoncé par M. Robin seulement pour le cas des systèmes parfaitement hétérogènes; mais il est susceptible, comme le précédent, d'être étendu à des systèmes quelconques; démontrons-le d'une manière générale.

Considérons un système soumis à une pression normale et uniforme P, seule force extérieure qui agisse sur lui. Soit V son volume; soient U et S son énergie interne et son entropie; soit

$$\Phi = E(U - TS) + PV$$

son potentiel thermodynamique sous la pression constante P. Supposons l'état du système défini par les variables P, T, α , β , ..., λ . Les conditions d'équilibre du système sous la pression P, à la température T, sont

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} = 0, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} = 0, \\ \dots\dots\dots, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} = 0, \end{array} \right.$$

(1) G. ROBIN, *Société mathématique*, 7^e série, t. IV, p. 24; 1882.

équations qui, résolues par rapport à $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, deviennent

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha = \alpha(\mathbf{P}, \mathbf{T}), \\ \beta = \beta(\mathbf{P}, \mathbf{T}), \\ \dots\dots\dots \\ \lambda = \lambda(\mathbf{P}, \mathbf{T}). \end{array} \right.$$

A la même température \mathbf{T} , exerçons sur le système une pression $(\mathbf{P} + d\mathbf{P})$; un nouvel état d'équilibre va s'établir; les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ vont prendre de nouvelles valeurs

$$\begin{aligned} \alpha(\mathbf{P}, \mathbf{T}) + \frac{\partial \alpha(\mathbf{P}, \mathbf{T})}{\partial \mathbf{P}} d\mathbf{P}, \\ \beta(\mathbf{P}, \mathbf{T}) + \frac{\partial \beta(\mathbf{P}, \mathbf{T})}{\partial \mathbf{P}} d\mathbf{P}, \\ \dots\dots\dots \\ \lambda(\mathbf{P}, \mathbf{T}) + \frac{\partial \lambda(\mathbf{P}, \mathbf{T})}{\partial \mathbf{P}} d\mathbf{P}. \end{aligned}$$

Différentions par rapport à \mathbf{P} les conditions d'équilibre (5). Elles nous donnent les égalités suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha \partial \mathbf{P}} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha^2} \frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{P}} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha \partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{P}} + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha \partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial \mathbf{P}} = 0, \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta \partial \mathbf{P}} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta \partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{P}} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{P}} + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta \partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial \mathbf{P}} = 0, \\ \dots\dots\dots \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda \partial \mathbf{P}} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda \partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{P}} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda \partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{P}} + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda^2} \frac{\partial \lambda}{\partial \mathbf{P}} = 0. \end{aligned}$$

Multiplions les deux membres de la première de ces équations par $\frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{P}}$; les deux membres de la seconde par $\frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{P}}$; ...; les deux membres de la dernière par $\frac{\partial \lambda}{\partial \mathbf{P}}$ et ajoutons membre à membre les résultats obtenus. Nous trouverons l'égalité

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha \partial \mathbf{P}} \frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{P}} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta \partial \mathbf{P}} \frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{P}} + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda \partial \mathbf{P}} \frac{\partial \lambda}{\partial \mathbf{P}} \\ + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha^2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{P}} \right)^2 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta^2} \left(\frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{P}} \right)^2 + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda^2} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \mathbf{P}} \right)^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mu \partial \nu} \frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{P}} \frac{\partial \nu}{\partial \mathbf{P}} = 0. \end{array} \right.$$

L'état d'équilibre du système défini par les égalités (6) est tel que la valeur correspondante de Φ soit minimum parmi toutes celles qui correspondent aux mêmes valeurs de P et de T . La forme quadratique

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha^2} a^2 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta^2} b^2 + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda^2} l^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mu \partial \nu} mn$$

est donc positive pour tout système de valeurs non nulles de a, b, \dots, l . En particulier, on a

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha^2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)^2 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta^2} \left(\frac{\partial \beta}{\partial P} \right)^2 + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda^2} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial P} \right)^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mu \partial \nu} \frac{\partial \mu}{\partial P} \frac{\partial \nu}{\partial P} > 0.$$

Cette inégalité, jointe à l'égalité (7), donne l'inégalité

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha \partial P} \frac{\partial \alpha}{\partial P} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta \partial P} \frac{\partial \beta}{\partial P} + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda \partial P} \frac{\partial \lambda}{\partial P} > 0.$$

Posons

$$\delta \alpha = \frac{\partial \alpha}{\partial P} dP, \quad \delta \beta = \frac{\partial \beta}{\partial P} dP, \quad \dots, \quad \delta \lambda = \frac{\partial \lambda}{\partial P} dP;$$

observons d'ailleurs que, d'après les principes de la théorie du potentiel thermodynamique, on a

$$V = \frac{\partial \Phi}{\partial P},$$

et le résultat que nous venons d'obtenir pourra s'énoncer ainsi :

La quantité

$$\frac{\partial V}{\partial \alpha} \delta \alpha + \frac{\partial V}{\partial \beta} \delta \beta + \dots + \frac{\partial V}{\partial \lambda} \delta \lambda$$

est de signe contraire à dP . Or cette quantité est la variation δV que subirait le volume V , si, sous la pression P maintenue constante, à la température T maintenue constante, les paramètres $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ subissaient des variations $\delta \alpha, \delta \beta, \dots, \delta \lambda$. On arrive donc ainsi à la proposition suivante :

Lorsque, à température constante, on augmente la pression que supporte un système en équilibre, il s'établit un nouvel état d'équilibre différent du premier. Les paramètres qui caractérisent l'état du système subissent une certaine variation. S'ils subissaient la même variation à température constante et sous la pression primitive maintenue constante, il y aurait diminution du volume du système.

Cette proposition, donnée en 1882 par M. G. Robin dans un cas particulier, a été énoncée sous sa forme générale, sans démonstration, en 1884, par M. H. Le Châtelier ⁽¹⁾. M. Le Châtelier donnait cette proposition comme un complément de la proposition de M. J.-H. Van t'Hoff et la présentait sous la forme suivante :

Tout système en équilibre chimique stable soumis à l'influence d'une cause extérieure qui tend à faire varier soit sa température, soit sa condensation (pression, concentration, nombre de molécules dans l'unité de volume) dans sa totalité ou seulement dans quelques-unes de ses parties, ne peut éprouver que des modifications intérieures qui, si elles se produisaient seules, amèneraient un changement de température ou de condensation de signe contraire à celui qui résulte de la cause extérieure.

Dans cet énoncé, on le voit, M. Le Châtelier applique ce théorème non seulement à la pression, mais encore à la concentration des dissolutions, dans le cas où ce paramètre intervient. Le théorème en question est, en effet, susceptible d'un énoncé tout à fait général, qui le place au-dessus de la simple Mécanique chimique et qui a été donné par M. F. Braun ⁽²⁾ sous la forme suivante :

Lorsqu'on fait passer un système d'un état d'équilibre à un autre en modifiant la valeur de l'une des variables dont il dépend, « le passage au nouvel état d'équilibre s'effectue toujours de telle manière que la variation arbitrairement imposée à l'une des variables pour déterminer la modification subisse une diminution dans sa valeur absolue par l'effet même de la modification. »

M. Braun a donné de cette proposition une démonstration fondée sur la seule notion de stabilité. On peut aisément en donner une démonstration fondée sur la Thermodynamique et analogue à celle que nous venons de donner pour le cas où le paramètre variable est la pression.

⁽¹⁾ H. LE CHATELIER, *Comptes rendus* (t. XCIX, p. 788; 1884).

⁽²⁾ F. BRAUN, *Ueber einen allgemeinen qualitativen Satz für Zustandsänderungen nebst einigen sich ausschliessenden Bemerkungen, insbesondere über nicht eindeutige Systeme* (*Wiedemann's Annalen*, t. XXXIII, p. 337; 1888).