Sur une relation existant entre le théorème de Nernst et le second principe de la thermodynamique

Autor(en): **Schidlof, A.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **8 (1926)**

PDF erstellt am: **26.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-742433

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

A. SCHIDLOF. — *Sur une relation existant entre le théorème de Nernst et le second principe de la thermodynamique.*

Récemment j'ai cru pouvoir préciser la signification du principe de Carnot-Clausius par une interprétation plus voisine de l'idée primitive de Carnot que ne l'est la conception habituelle [1]. Je ne puis admettre que le rendement du moteur réversible de Carnot soit égal à 1 ou se rapproche indéfiniment de cette limite pour une température *finie* quelconque du thermostat supérieur du cycle. Pour exclure cette possibilité, il faut spécifier que *la réalisation d'un thermostat de température absolue infiniment petite ou nulle est physiquement impossible.* Or, les deux thermostats d'un cycle de Carnot doivent satisfaire, comme on sait, à la condition:

$$\frac{Q}{T} = \frac{Q_0}{T_0},$$

Q étant la quantité de chaleur empruntée par le corps qui parcourt le cycle au thermostat supérieur de température T, et Q_0 la quantité de chaleur cédée par ce corps au thermostat inférieur de température T_0. Le rapport $\frac{Q}{T}$ étant fini par hypothèse, le rapport $\frac{Q_0}{T_0}$ doit l'être également. Notre postulat exige donc que cette condition devienne irréalisable au voisinage du zéro absolu. En d'autres termes, *le rapport* $\frac{Q_0}{T_0}$ *doit décroître indéfiniment avec* T_0 *pour tout système thermodynamique capable d'absorber de la chaleur.*

Cette supposition n'exclut nullement la possibilité de transformations dans lesquelles l'unité de masse d'un corps absorbe une quantité de chaleur indépendante de la température, pourvu que l'*existence* des corps capables de subir une pareille transformation soit *impossible* à la température du zéro absolu. Or, ceci est effectivement le cas pour les gaz. De même, dans un mélange de plusieurs composantes indépendantes, aucune combinaison dont la formation exigerait un apport de chaleur

[1] A. SCHIDLOF. C. R. Soc. de phys., Vol. **43**, N° 1, 4 février (1926).

ne peut exister à la température zéro. En ce qui concerne les corps solides ou liquides chimiquement purs, par contre, notre affirmation est équivalente au théorème thermodynamique bien connu de W. Nernst.

Supposons, en effet, qu'un système condensé chimiquement pur subisse à la température T_0 une transformation réversible produisant une augmentation $U'' - U'$ de l'énergie U et une augmentation $S'' - S'$ de l'entropie S du système. Le travail extérieur étant négligeable il vient:

$$U'' - U' = T_0(S'' - S') \ . \tag{1}$$

Or, si l'on pose:

$$\frac{U'' - U'}{T_0} = f(T_0) \ , \tag{2}$$

la fonction $f(T_0)$ doit s'annuler en même temps que T_0 par suite de notre postulat. Il en résulte que *les entropies S″ et S′ de deux variétés différentes d'un corps condensé pur doivent tendre vers la même limite à la température absolue zéro.*

S'il s'agit d'un gaz, la formule (1) est à remplacer par l'équation générale:

$$U'' - U' = W + T_0(S'' - S') \ ,$$

où W signifie le travail extérieur isothermique et réversible. Dans le cas des mélanges, l'expression de l'entropie renferme des termes indépendants de T_0. La différence $S'' - S'$ ne tendra plus alors vers zéro. Cependant, comme nous l'avons dit plus haut, de tels systèmes ne pourront non plus servir comme thermostats, parce que les masses capables d'absorber de la chaleur s'annulent au voisinage du zéro absolu.

Notre postulat entraîne enfin la conséquence suivante: *La chaleur spécifique de tout corps solide ou liquide doit être nulle au zéro absolu.* Si cette condition n'était pas remplie on pourrait utiliser M grammes d'une substance refroidie à la température zéro pour absorber la quantité de chaleur Q_0. La chaleur spécifique du corps étant c et sa température étant élevée de 0 à T_0 degrés on aurait:

$$\frac{Q_0}{T_0} = Mc \ .$$

Contrairement à notre postulat le produit Mc serait fini, quelle que soit la température T_0, à moins qu'on ne suppose pour toute température infiniment voisine de zéro:

$$c = 0 .$$

En déduisant du même postulat qui a permis d'établir l'impossibilité de l'existence du zéro absolu, plusieurs conséquences qui reposent sur des bases empiriques extrêmement solides, j'ai cherché à donner plus de poids à mes considérations antérieures. Il m'a d'ailleurs aussi semblé utile de montrer que le théorème de Nernst n'est probablement autre chose que le corollaire d'un théorème plus général qui découle lui-même du second principe de la thermodynamique.

P. Balavoine. — *L'acidité volatile des vins sulfités.*

On sait que l'acide sulfureux introduit dans le vin comme agent conservateur se combine peu à peu avec les aldéhydes, les sucres et d'autres corps dans des proportions qui dépendent de la température, de la durée et des concentrations. Ces combinaisons sont résistantes aux acides dilués et aux faibles oxydants, de sorte que l'acide sulfureux combiné persiste longtemps au sein du vin et que, pour le doser, il faut le libérer soit avec de la potasse caustique, soit avec un acide d'une teneur suffisante. En outre, on prescrit, au cours de ce dosage, de minutieuses précautions en vue d'éviter l'oxydation au contact de l'air.

Il en résulte qu'on n'a pas envisagé, jusqu'ici, que le dosage de l'acidité volatile du vin (entraînement par les vapeurs d'eau) puisse être modifié d'une façon sensible par la teneur en acide sulfureux. Ceci demande à être rectifié. J'ai constaté, en effet, que les combinaisons d'acide sulfureux avec d'autres substances se décomposent assez facilement, sinon dans leur totalité, sous l'action prolongée de la vapeur d'eau et de l'acidité du vin. En outre, ce n'est qu'une très petite partie de l'acide sulfureux libre ou libéré qui s'oxyde au cours de l'opération. On retrouve dans le distillat une quantité d'acide sulfureux égale à celle