

ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

P. DUHEM

Applications de la thermodynamique aux phénomènes thermo-électriques et pyro-électriques

Annales scientifiques de l'É.N.S. 3^e série, tome 3 (1886), p. 263-302.

http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1886_3_3_263_0

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1886, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales scientifiques de l'É.N.S. » (<http://www.elsevier.com/locate/ansens>), implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/legal.php>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

*Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
http://www.numdam.org/*

APPLICATIONS DE LA THERMODYNAMIQUE
AUX
PHÉNOMÈNES THERMO-ÉLECTRIQUES
ET
PYRO-ÉLECTRIQUES,
PAR P. DUHEM.

DEUXIÈME PARTIE.
PHÉNOMÈNES PYRO-ÉLECTRIQUES ⁽¹⁾.

I. — Historique.

Vers la fin du XVII^e siècle, les Hollandais rapportèrent de Ceylan une pierre curieuse que les indigènes nommaient *tournamal*, c'est-à-dire *tire-cendres*, à cause de la propriété qu'elle possède d'attirer les cendres lorsqu'on la jette dans le feu. C'est la pierre qui est connue aujourd'hui en Minéralogie sous le nom de *tourmaline*.

Lémery en donna la première description en 1717. En 1756, OEpinus montra que les propriétés de la tourmaline sont dues à un développement d'électricité, et que les deux extrémités d'un cristal échauffé sont toujours électrisées en sens contraire, l'une positivement, l'autre négativement. Bergmann montra plus tard que les électricités de signe contraire qui se dégagent aux deux extrémités d'une tourmaline chauffée sont toujours égales en quantité.

En 1759, Canton ⁽²⁾ fit l'observation que l'électrisation d'une tour-

⁽¹⁾ Voir première Partie : *Phénomènes thermo-électriques (Annales de l'École Normale supérieure, 3^e série, t. II, p. 405.*

⁽²⁾ *Philosophical Transactions*, vol. LI, p. 403.

maline n'est pas due à la température même, mais à ses variations. Un cristal de tourmaline étant porté à une température déterminée et ramené à l'état neutre demeurera à l'état neutre tant que la température ne subira aucune variation; mais il s'électrisera immédiatement si la température vient à changer, et les effets d'électrisation obtenus seront de sens contraire selon que l'on échauffe le cristal ou qu'on le laisse refroidir. Cette observation est capitale; c'est peut-être la plus importante qui ait été faite dans cet ordre de phénomènes dont elle marque le caractère particulier.

Gaugain (¹) a étudié avec le plus grand soin le dégagement d'électricité auquel donne lieu la tourmaline lorsqu'elle s'échauffe ou se refroidit. Il est arrivé à des conclusions très précises que nous allons rappeler brièvement:

1^o On peut charger un condensateur lorsque l'on met les deux pôles d'une tourmaline qui s'échauffe ou se refroidit en communication avec les deux plateaux du condensateur.

2^o La quantité d'électricité que peut développer une batterie de tourmalines accouplées par leurs pôles de même nom est égale à la somme des quantités que fourniraient les éléments séparés.

3^o Une pile de tourmalines superposées développe exactement la même quantité d'électricité que l'un quelconque des éléments qui servent à la former.

4^o La quantité d'électricité développée par un prisme de tourmaline est proportionnelle à sa section et indépendante de sa longueur.

5^o La *vitesse du développement électrique* (c'est-à-dire la quantité d'électricité qui se produirait pendant l'unité de temps si la production se maintenait telle qu'elle est à un instant donné) est proportionnelle à la vitesse du refroidissement qui appartient au même instant.

Donc la quantité d'électricité que développe une tourmaline lorsque la température s'abaisse d'un nombre de degrés déterminés est indépendante du temps que le refroidissement met à s'opérer.

(¹) GAUGAIN, *Comptes rendus*, t. XLII, p. 1264 (1856); t. XLIII, p. 916 et 1122 (1856); t. XLIV, p. 628 (1857). — *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LVII, p. 5 (1859).

6^o La quantité d'électricité que produit une tourmaline, lorsque sa température s'élève d'un nombre donné de degrés, est précisément la même que celle qui résulterait d'un abaissement de température égal.

Dans toutes les expériences de Gaugain, on voit une tourmaline qui s'échauffe ou se refroidit se comporter comme une pile d'une grande force électromotrice, mais en même temps d'une grande résistance; cette analogie est complétée par les expériences de M. E. du Bois-Reymond (¹), qui a obtenu un courant sensible en plaçant une lame de tourmaline chaude entre deux lames de platine réunies par un fil métallique.

Les phénomènes pyro-électriques ne sont pas particuliers à la tourmaline; on les a observés aussi sur un grand nombre de cristaux, mais à un degré moins élevé. Canton avait déjà reconnu les mêmes propriétés dans la topaze et l'émeraude du Brésil; Brard, dans l'axinite; Haüy dans la boracite, le mésotype, l'oxyde de zinc, la prehnite, le sphène; Brewster, dans beaucoup d'autres minéraux naturels, tels que le spath calcaire, le beryl, le spath fluor, le quartz, et dans plusieurs cristaux artificiels, parmi lesquels le tartrate double de potasse et de soude et l'acide tartrique.

Toutes ces recherches ont conduit à une importante corrélation entre la forme cristalline et les phénomènes pyro-électriques. Haüy (²) a remarqué, le premier, que les substances cristallisées qui possèdent les propriétés pyro-électriques, telles que la tourmaline et la boracite, dérogent à la loi de symétrie et sont frappées d'hémiédrie. Cette observation a été ensuite confirmée et généralisée en particulier par les nombreuses expériences de Riess et Rose (³). On peut regarder aujourd'hui la pyro-électricité comme intimement liée à l'hémiédrie à faces inclinées ou *hémimorphisme*. Lorsqu'on échauffe le cristal, les extrémités de l'axe d'hémimorphisme prennent des électricités contraires; l'axe d'hémimorphisme est dit *axe de pyro-électricité*.

(¹) V. RIESS, *Reibungselektricität*, vol. II, p. 475.

(²) HAUY, *Traité de Minéralogie*, t. III, p. 54. — *Annales de Chimie et de Physique*, 1^{re} série, t. IX, p. 59.

(³) *Archives d'électricité*, t. III, p. 585.

Ann. de l'Éc. Normale. 3^e Série. Tome III. — Août 1886.

En 1866, M. Hankel (¹) publia une longue série de recherches sur la pyro-électricité des cristaux. Ces recherches conduisaient à cette conséquence que l'axe de pyro-électricité est une droite déterminée *de direction et de position*, tandis qu'en cristallographie toutes les droites sont déterminées seulement en direction.

MM. Friedel et J. Curie (²) montrèrent que les phénomènes singuliers observés par M. Hankel devaient s'expliquer par un échauffement irrégulier des cristaux étudiés qui, en altérant la symétrie de structure de ces cristaux, les douait d'une *pyro-électricité accidentelle*.

MM. Friedel et J. Curie poussèrent plus loin ces recherches; ils montrèrent que la pyro-électricité accidentelle était extrêmement fréquente, qu'elle était la cause véritable d'une foule de phénomènes attribués à la pyro-électricité normale. Partant de ce principe, auquel MM. P. et J. Curie avaient été conduits par des expériences dont nous parlerons plus loin, qu'une lame cristalline développe une quantité d'électricité proportionnelle à la dilatation de la substance dans la direction normale à la lame et au cosinus de l'angle que cette direction fait avec l'axe d'hémiédrie, ils n'hésitèrent pas à déclarer que la pyro-électricité du quartz et des substances cubiques, telles que la blende et le chlorate de sodium, qui présentent l'hémiédrie tétraédrique ou la tétaédrie, était purement accidentelle et due à un échauffement irrégulier. En effet, l'expérience montra que ces substances ne donnaient aucun signe de pyro-électricité lorsqu'on les échauffait régulièrement (³). L'étude de la pyro-électricité de la horacite donna aux vues de MM. Friedel et J. Curie une nouvelle confirmation.

Les idées de MM. Friedel et J. Curie ont été exposées par M. Mallard dans son Traité de Cristallographie (⁴). M. Mallard en a déduit la condition nécessaire et suffisante pour qu'un cristal jouisse de la pyro-électricité normale : le cristal ne doit pas avoir de centre et ne doit présenter qu'un seul axe de symétrie.

(¹) VII^e Abhandlung des VIII^{ten} Bandes der *Abhandlungen der Mathematisch-physischen Classe der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften*. Leipzig; 1866. — Voir aussi : G. WIEDEMANN, *Die Lehre von der Elektricität*, II Band, p. 320.

(²) FRIEDEL et CURIE, *Bulletin de la Société minéralogique*, vol. V, p. 282; 1882.

(³) CH. FRIEDEL et J. CURIE, *Bulletin de la Société minéralogique de France*, t. V, p. 282 (1882); t. VI, p. 191 (1883).

(⁴) MALLARD, *Traité de Cristallographie*, vol. II, p. 571.

Nous avons indiqué l'idée qui avait amené MM. Friedel et J. Curie à distinguer la pyro-électricité naturelle et la pyro-électricité artificielle. Cette idée avait été émise par MM. P. et J. Curie comme conclusion de leurs expériences sur la *Piézo-électricité*.

MM. P. et J. Curie (¹) ont observé qu'en comprimant une lame de tourmaline dans le sens de l'axe ternaire, les faces normales à cet axe se chargent d'électricité de noms contraires. Lorsqu'on détend la lame après l'avoir ramenée à l'état neutre, on observe un nouveau dégagement d'électricité, mais en sens contraire du précédent.

« Pour tous les cristaux, les effets produits par compression, disaient MM. Curie, sont de même sens que ceux produits par le refroidissement; ceux dus à une décompression sont de même sens que ceux dus à un échauffement.

» Il y a là une relation évidente qui permet, dans les deux cas, de rapporter les phénomènes à une cause unique et de les réunir dans l'énoncé suivant :

» *Quelle que soit la cause déterminante, toutes les fois qu'un cristal hémiédre à faces inclinées, non conducteur, se contracte, il y a formation de pôles électriques dans un certain sens; toutes les fois que ce cristal se dilate, le dégagement d'électricité a lieu en sens contraire.*

» Si cette manière de voir est exacte, les effets dus à la compression doivent être de même sens que ceux dus à l'échauffement dans une substance possédant, suivant l'axe d'hémiédrie, un coefficient de dilatation négatif. »

MM. P. et J. Curie montrèrent ensuite (¹) que les phénomènes piézo-électriques présentés par la tourmaline obéissent aux lois suivantes :

I. Les deux extrémités d'une tourmaline dégagent des quantités d'électricité égales entre elles, mais différentes de signe.

II. La quantité d'électricité mise en liberté par une certaine augmentation de pression est égale à celle que produit une égale diminution de pression, mais de signe contraire.

III. Cette quantité est proportionnelle à la variation de pression.

IV. Elle est indépendante de la longueur de la tourmaline.

(¹) P. et J. CURIE, *Comptes rendus*, t. XCI, p. 294; 1880.

V. Pour une même variation de pression par unité de surface, elle est proportionnelle à la surface.

MM. P. et J. Curie (¹) ont étudié également les phénomènes piézo-électriques du quartz. Nous n'insisterons pas ici sur leurs expériences, nous réservant d'y revenir lorsque nous en ferons la théorie. Nous nous contenterons également d'indiquer les recherches plus récentes de M. Rontgen (²) sur le même sujet.

M. Lippmann (³) a montré que, en vertu du premier principe de la Théorie mécanique de la chaleur, les phénomènes découverts par MM. Curie entraînaient la conséquence suivante : lorsqu'on charge d'électricités contraires les deux extrémités d'un cristal hémièdre, ce cristal subit une déformation inverse de celle qui déterminerait à sa surface une charge électrique identique à celle qu'on lui a communiquée.

Peu de temps après, MM. P et J. Curie (⁴) vérifiaient l'exactitude de cette proposition. Les déformations électriques subies par un cristal étaient manifestées dans leurs expériences par les phénomènes de piézo-électricité qu'elles déterminaient dans un autre cristal.

Plus récemment, M. Rontgen (⁵) et M. Kundt (⁶) ont vérifié les déformations électriques du quartz en faisant usage des phénomènes de double réfraction.

Nous venons d'esquisser rapidement l'exposé de nos connaissances touchant les phénomènes pyro-électriques. Cet exposé, tout incomplet qu'il est, montre que ces phénomènes forment aujourd'hui un groupe curieux et important dans l'ensemble des faits qu'embrasse la science de l'Électricité. Existe-t-il une théorie permettant de relier tous ces faits entre eux ? Jusqu'ici, la Physique ne possède à cet égard que quelques aperçus dus à Gaugain et à Sir W. Thomson.

(¹) P. et J. CURIE, *Comptes rendus*, t. XCI, p. 383 (1880); t. XCII, p. 350 (1881) t. XCIII, p. 204 (1881).

(²) RONTGEN, *Ber. der Oberrh. Gesellschaft für Natur- und Heilkunde*, XII (*Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie*, t. XVIII, p. 213 et 534; 1883).

(³) G. LIPPmann, *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXIV, p. 145; 1881.

(⁴) P. et J. CURIE, *Comptes rendus*, t. XCII, p. 1137 (1881); t. XCV, p. 914 (1882).

(⁵) RONTGEN, *Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie*, t. XVIII, p. 213 et 534; 1883.

(⁶) KUNDT, *Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie*, t. XVIII, p. 228; 1883.

Gaugain avait cherché dans les phénomènes thermo-électriques des faits analogues à ceux que l'on attribue à la pyro-électricité. Les idées qu'il avait émises et les expériences qu'il avait instituées sont exposées dans tous les Traité de Physique; néanmoins les idées de Gaugain paraissent aujourd'hui abandonnées.

D'après Sir W. Thomson (¹), une tourmaline est *toujours, même lorsque tous ses points sont à une même température constante*, dans un état de polarisation électrique équivalent à deux couches d'électricité de signe contraire, réparties sur les deux extrémités. Si elle semble à l'état neutre lorsque sa température ne varie pas, c'est que le milieu prend, au bout d'un certain temps, une électrisation inverse, qui neutralise pour tout corps extérieur l'action de la tourmaline. Lorsque la température de la tourmaline varie, cet équilibre est rompu, et l'électrisation devient apparente.

Cette explication de Sir W. Thomson fait intervenir une neutralisation, due à l'électrisation du milieu, qui ne présente d'analogie avec aucun autre phénomène électrique (²).

Dans ce qui va suivre, nous tenterons d'établir, au moyen des principes fondamentaux de la Thermodynamique, une théorie qui relie ensemble les principaux phénomènes pyro-électriques et piézo-électriques.

II. — Nécessité d'admettre la structure réticulaire des corps.

Imaginons une lame cristalline à faces parallèles; supposons les dimensions de ces faces assez grandes par rapport à l'épaisseur de la plaque pour que nous puissions ne tenir aucun compte des phénomènes qui se produisent sur les bords de la plaque. Si tous les points

(¹) SIR W. THOMSON, *Philosophical Magazine*, 5^e série, t. V, p. 24; 1878. — *Cyclo-pædia of the Physical Sciences*, 2^e édition; 1860. — *Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie*, t. II, p. 76.

(²) Dans un Mémoire publié postérieurement à la rédaction de notre travail (*Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie*, t. XXVIII, p. 43, avril 1886), M. Riecke a développé la théorie de Sir W. Thomson. Nous nous proposons d'examiner cette théorie, dans un travail ultérieur, plus complètement que nous n'avons pu le faire ici et de montrer qu'elle ne suffit pas à expliquer les phénomènes pyro-électriques.

de la plaque ne sont pas à la même température, nous supposerons que les surfaces isothermes soient des plans parallèles aux faces de la plaque. Les deux faces de la plaque seront supposées à une même température; cette température sera moindre que celle des parties internes de la plaque, si la plaque est soumise à un refroidissement; elle sera supérieure si la plaque est soumise à un réchauffement.

Les choses étant dans cet état, il s'agit d'expliquer comment les deux faces de la lame, supposées identiques, peuvent présenter une différence de niveau potentiel, ainsi qu'il résulte de l'expérience de Gaugain, et comment ces deux faces, mises en communication l'une avec l'autre par un fil métallique, donnent naissance à un courant, ainsi qu'il résulte de l'expérience de M. E. du Bois-Reymond.

Soient M et M' deux points pris sur les deux faces de la lame; soient V et V' les niveaux potentiels en ces deux points, où la nature de la substance est supposée la même; posons

$$(1) \quad \varepsilon(V - V') = \mathcal{E}.$$

D'après le § II de la première Partie de ce Mémoire⁽¹⁾, nous savons que, si l'on réunit les deux faces de la lame par un fil métallique dont tous les points sont à la même température, le circuit fermé sera le siège d'un courant permanent; la force électromotrice qui tend à faire passer ce courant du point M au point M' au travers de la lame cristalline a pour valeur \mathcal{E} . L'explication du courant observé par M. E. du Bois-Reymond est ramenée à l'explication de la différence de niveau potentiel entre les deux extrémités d'une tourmaline chauffée.

Or, des principes posés relativement à la valeur de \mathcal{E} dans le § III de la première Partie, il résulte :

1^o Que \mathcal{E} est identiquement nul, quelle que soit la constitution de la plaque, si tous les points de cette plaque sont à la même température;

2^o Que \mathcal{E} est identiquement nul, quelle que soit la distribution des températures dans la plaque, si cette dernière est formée d'un milieu homogène.

De la première proposition, il faut conclure que les phénomènes

(1) *Annales de l'École Normale supérieure*, 3^e série, t. II, p. 414.

pyro-électriques ne peuvent se manifester que lorsque la plaque se réchauffe ou se refroidit.

De la seconde, il faut conclure que les phénomènes pyro-électriques demeurent inexplicables si l'on se représente la matière qui constitue les substances pyro-électriques comme formée par un milieu homogène.

Cette conclusion paraîtra peut-être inattendue; toutefois, si l'on remarque que les phénomènes pyro-électriques sont intimement liés à la forme cristalline, il semblera naturel que l'hypothèse de l'absolue homogénéité de la matière masque la raison d'être des phénomènes pyro-électriques comme elle masque la raison d'être de la forme cristalline.

Bravais a montré que l'on était conduit fort simplement aux lois de la cristallographie si l'on admettait que la matière possède une structure périodiquement variable à laquelle il a donné le nom de *structure réticulaire*; on est porté à se demander si l'hypothèse de la structure réticulaire des corps ne conduirait pas aussi à l'explication des phénomènes pyro-électriques. C'est à cette question que nous chercherons à donner une réponse dans ce qui va suivre.

Nous n'exposerons pas ici les propriétés bien connues des systèmes réticulaires. Nous ne ferons aucune restriction sur la manière dont varie la constitution de la matière à l'intérieur de l'une des mailles du réseau; cette constitution pourra varier d'une manière continue ou discontinue.

III. — Surface de pyro-électricité.

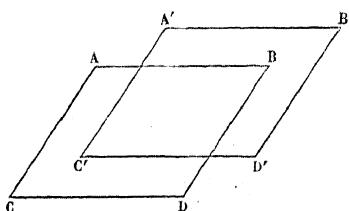
A l'intérieur d'un solide, dont nous admettons la constitution réticulaire, traçons un plan que nous supposerons tout d'abord être un plan réticulaire. Comme il suffit de changer infiniment peu l'orientation d'un plan quelconque pour le faire coïncider avec un plan réticulaire, nous nous contenterons, dans ce qui va suivre, d'étudier des plans réticulaires; nous étendrons ensuite, par voie de continuité, à tous les plans possibles, les résultats que nous aurons obtenus.

Les nœuds du réseau forment sur le plan que nous considérons des sommets de mailles parallélogrammes. Le rapport d'un côté de la maille à la plus courte distance qui puisse exister entre deux nœuds

pris à l'intérieur du solide peut être considérable. Mais, comme la plus courte distance qui puisse exister entre deux nœuds est assurément une grandeur d'une extrême petitesse; nous admettrons que les côtés de la maille dont nous parlons sont encore très petits par rapport aux longueurs que l'on peut mesurer dans les expériences qui nous occupent.

Soit $ABCD$ (*fig. 1*) une maille du plan réticulaire que nous considérons. Dans ce même plan, traçons un autre parallélogramme $A'B'C'D'$ égal au premier et semblablement placé. Il est très facile de voir, d'après la périodicité que présente la structure du solide, que tout point pris à l'intérieur du parallélogramme $A'B'C'D'$ est homologue d'un point pris à l'intérieur du parallélogramme $ABCD$.

Fig. 1.

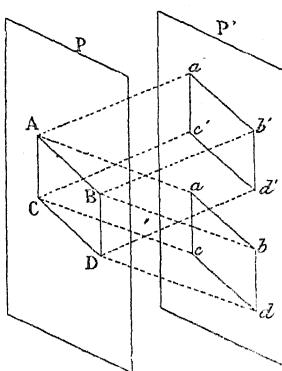


Supposons que tous les points du plan que nous considérons soient à la même température. Concevons qu'une charge électrique q , d'abord uniformément distribuée sur le parallélogramme $ABCD$ se déplace dans le plan considéré de manière à venir se distribuer uniformément à la surface du parallélogramme $A'B'C'D'$. Il est aisé de voir que, dans ces conditions, la modification dont nous venons de parler ne produit aucun travail compensé. En effet, le transport électrique s'étant effectué par l'intermédiaire de points qui sont tous à la même température, le travail compensé dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système, et nullement de la manière dont s'est effectué le changement d'état. Il est donc le même que si chacune des charges électriques avait passé du point où elle se trouvait à l'intérieur du parallélogramme $ABCD$ au point homologue $A'B'C'D'$. Mais, d'après les principes posés dans la première Partie, lorsqu'une charge électrique passe, par l'intermédiaire de points qui sont tous à la même

température, d'un point à un autre point ayant la même nature que le premier, elle ne produit aucun travail compensé. La proposition que nous avons énoncée peut donc être regardée comme démontrée.

Concevons maintenant un second plan réticulaire parallèle au précédent. Les nœuds du réseau dessinent sur ce nouveau plan les sommets de parallélogrammes égaux au parallélogramme ABCD et semblablement placés. Soit $abcd$ un de ces parallélogrammes (fig. 2).

Fig. 2.



Supposons en premier lieu que les deux plans considérés et l'espace qu'ils comprennent entre eux présentent la même température en tous leurs points. Supposons qu'une charge électrique soit tout d'abord distribuée uniformément sur le parallélogramme ABCD, puis que toutes les particules qui composent cette charge soient déplacées parallèlement à une certaine direction A a' jusqu'à la rencontre du nouveau plan réticulaire. La charge viendra alors se distribuer uniformément sur un parallélogramme $a'b'c'd'$ égal au parallélogramme $abcd$ et semblablement placé. Il est aisé de voir que cette nouvelle modification n'entraîne encore aucun travail compensé ; en effet, puisque aucune différence de température n'entre en considération, il est permis, pour évaluer le travail compensé, de remplacer la modification par deux autres modifications conduisant le système du même état initial au même état final : c'est ce que nous ferons de la manière suivante. Nous supposerons que les diverses particules électriques se soient, en premier lieu, déplacées parallèlement à la direction A a ; ce déplacement

a amené chacune d'elles du point qu'elle occupait à la surface du parallélogramme ABCD au point homologue du parallélogramme $abcd$; cette première modification n'a produit aucun travail compensé; nous supposerons ensuite que la charge électrique ainsi répartie sur le parallélogramme $abcd$ vienne, en se déplaçant dans le plan de ce parallélogramme, se distribuer sur le parallélogramme $a'b'c'd'$; d'après ce que nous avons démontré tout à l'heure, cette seconde modification ne produit encore aucun travail compensé. La modification qui résulte de ces deux-là ne produit donc pas davantage de travail compensé.

Examinons maintenant ce qui advient lorsque la température n'est plus la même aux divers points du corps.

Nous supposerons que chacun des deux plans réticulaires ait la même température en tous ses points, mais que la température ne soit pas la même sur les deux plans. Nous supposerons en outre ces deux plans extrêmement rapprochés, en sorte que la température ne variera que très peu de l'un à l'autre. Le corps étant placé dans une position bien déterminée et les deux plans étant supposés de front, comme dans la *fig. 2*, nous supposerons enfin, pour fixer les idées, que le plan le plus chaud soit à droite du plan le plus froid; nous désignerons par δT l'excès très petit de la température du premier sur la température du second.

Cela étant, supposons que la charge q , distribuée uniformément sur le parallélogramme ABCD, tracé à la surface du plan le plus froid, se porte sur le parallélogramme $a'b'c'd'$, comme nous l'avons supposé tout à l'heure; évaluons le travail compensé engendré dans cette modification.

Les points traversés par les charges électriques en mouvement ayant des températures extrêmement peu différentes les unes des autres, on peut encore, pour calculer le travail compensé, décomposer la modification en deux autres qui aient pour effet d'amener le système du même état initial au même état final. Adoptons le même mode de décomposition que dans le cas précédent. La deuxième modification n'entraînera aucun travail compensé; le travail compensé que nous voulons calculer se réduira donc au travail compensé que produit la charge q , d'abord uniformément distribuée sur le parallélogramme ABCD, en se transportant d'un plan à l'autre parallèlement à la direction A α ; il est par con-

séquent indépendant de la direction parallèlement à laquelle s'est effectué le transport de l'électricité entre les deux plans isothermes.

Lorsque $\delta T = 0$, le travail que nous voulons calculer est, comme nous l'avons démontré, égal à zéro; nous pouvons donc le regarder comme proportionnel à δT . D'ailleurs, il est évidemment proportionnel à q . Si nous désignons par ω l'aire du parallélogramme ABCD, par $\rho = \frac{q}{\omega}$ la densité superficielle de l'électricité lorsque la charge q est répartie uniformément sur ce parallélogramme, le travail compensé $\delta \tilde{e}$ que nous voulons évaluer pourra être représenté par la formule

$$(2) \quad \delta \tilde{e} = \rho \omega \theta \delta T.$$

Nous allons étudier les propriétés de la quantité ρ .

Il est d'abord évident que si, sans changer δT , nous changions la température T du plan le plus froid, ρ pourrait changer de valeur, en sorte que nous devrons regarder ρ comme une fonction de T .

Si l'on renversait le sens du mouvement de l'électricité, sans changer le sens dans lequel varie la température, il est aisément de voir que $\delta \tilde{e}$ changerait de signe sans changer de valeur absolue. Il suffit, pour le démontrer, de faire passer la charge q du parallélogramme ABCD au parallélogramme $abcd$, puis de la faire revenir au premier; le système n'ayant pas changé, l'entropie aura gardé la même valeur, et, comme la modification a été produite dans un espace dont tous les points ont des températures extrêmement peu différentes, le travail compensé produit doit être nul. On pourra donc, dans la formule précédente, regarder ρ comme indépendant du sens dans lequel on a déplacé l'électricité, pourvu qu'on change le signe de θ quand on renverse le sens du déplacement.

Mais s'il est permis, dans la formule précédente, de changer le signe de θ ou le sens de parcours de l'électricité sans changer la valeur de ρ , il n'est pas permis, sans changer la valeur de ρ , de changer le signe de δT , c'est-à-dire le sens dans lequel varie la température. *Rien ne démontre que la quantité ρ garde la même valeur lorsque les températures, au lieu de croître de la gauche vers la droite, croissent de la droite vers la gauche.*

Toutefois, si la structure que le corps présente à l'intérieur d'une maille

du réseau présente une symétrie droite ou oblique par rapport à un plan parallèle aux plans isothermes mené par le centre de la maille, la quantité ρ gardera évidemment la même valeur lorsque l'on renversera l'ordre de variation des températures sans faire varier l'orientation des plans isothermes.

Ces deux remarques sont, comme nous le verrons dans la suite, le fondement de la théorie des phénomènes pyro-électriques.

L'orientation d'un plan réticulaire isotherme sera définie par la direction d'une normale à ce plan, menée dans le sens où les températures croissent. Nous pourrons dire alors que la quantité ρ ne garde pas nécessairement la même valeur lorsqu'on remplace l'orientation des plans réticulaires isothermes par l'orientation inverse.

Plus généralement, si l'on remplace un système de plans réticulaires isothermes par un autre système de plans réticulaires isothermes, en d'autres termes si l'on change l'orientation, la quantité ρ pourra changer de valeur.

Les considérations que nous venons d'exposer supposent qu'à l'intérieur du solide considéré les surfaces isothermes sont des plans, hypothèse simple que nous conserverons dans ce qui va suivre ; mais elles supposent en outre que ces plans sont des plans réticulaires, restriction dont il faut nous affranchir ; il suffit pour cela de donner aux énoncés précédents une forme telle qu'on puisse les étendre par voie de continuité aux plans non réticulaires.

Envisageons à la surface d'un plan réticulaire un ensemble de mailles ayant une aire totale Ω ; prenons le contour de cette aire pour directrice d'un cylindre, droit ou oblique, dirigé, par exemple, vers les parties du corps où la température est plus élevée ; limitons ce cylindre par un deuxième plan réticulaire parallèle au premier ; supposons que du premier plan au second la température aille sans cesse au croissant.

Supposons qu'une charge électrique distribuée avec la densité θ sur la surface Ω se transporte, parallèlement aux génératrices du cylindre, jusqu'à la deuxième base de ce cylindre. Le travail compensé effectué est égal, d'après ce qui précède, à

$$\mathfrak{E} = \Omega \theta \sum \rho \delta T.$$

Il n'y a plus alors aucune difficulté à étendre cette expression au cas où les surfaces isothermes sont des plans quelconques.

Sur un plan isotherme traçons une surface finie d'aire Ω . Soit T_0 la température du plan isotherme en question. Prenons le contour de la surface Ω pour directrice d'un cylindre droit ou oblique. Limitons ce cylindre par un deuxième plan isotherme de température T . Supposons qu'une charge électrique répandue uniformément avec une densité ρ sur la surface Ω se transporte, parallèlement aux génératrices du cylindre, jusqu'à la seconde base du cylindre. Le travail compensé effectué aura pour valeur

$$(3) \quad \mathcal{E} = \Omega \theta \int_{T_0}^T \rho dT,$$

ρ étant une quantité qui dépend de la température T et de l'orientation des plans isothermes.

Cette proposition est le fondement de la théorie que nous allons exposer; son énoncé ne porte plus aucune trace de l'hypothèse sur la constitution des corps cristallisés dont nous sommes partis pour l'établir. Il devait en être ainsi; les équations sur lesquelles repose une théorie ne doivent pas dépendre des images toujours imparfaites que nous nous faisons de la constitution des corps; mais ces représentations peuvent être d'un grand secours dans la découverte de semblables équations. Sans l'introduction des réseaux et en conservant l'hypothèse de la complète homogénéité des solides, il serait impossible de comprendre comment ρ dépend de l'orientation des plans isothermes.

La direction qui définit l'orientation d'un plan isotherme est déterminée lorsqu'on donne les cosinus α, β, γ des angles que cette direction fait avec trois axes de coordonnées rectangulaires. Pour une température déterminée, ρ varie lorsqu'on fait varier les paramètres α, β, γ , qui définissent l'orientation des plans isothermes. On peut donner de cette variation une représentation dont nous ferons par la suite un fréquent usage. Sur la droite qui définit l'orientation du plan isotherme, portons une longueur égale à la valeur correspondante de ρ , dans le sens de la droite ou en sens contraire, suivant que ρ est positif ou négatif. L'extrémité M du rayon vecteur ainsi défini décrit une certaine surface, car ses coordonnées x, y, z sont des fonctions de α, β, γ .

Nous donnerons à cette surface le nom de *surface de pyro-électricité*. Nous verrons en effet que l'étude de tous les phénomènes de pyro-électricité se ramène à la considération de cette surface.

Il semble impossible de fixer *a priori* la forme de la relation qui lie x, y, z à α, β, γ . Mais nous pouvons, comme première approximation, admettre que x, y, z sont des fonctions linéaires de α, β, γ ; nous verrons dans la suite que les conséquences que l'on peut déduire de cette hypothèse sont d'accord avec l'expérience.

Admettons donc que l'on ait

$$\begin{aligned} x &= x_0 + a\alpha + b\beta + c\gamma, \\ y &= y_0 + a'\alpha + b'\beta + c'\gamma, \\ z &= z_0 + a''\alpha + b''\beta + c''\gamma, \end{aligned}$$

les quantités

$$\begin{aligned} x_0, & \quad a, & \quad b, & \quad c, \\ y_0, & \quad a', & \quad b', & \quad c', \\ z_0, & \quad a'', & \quad b'', & \quad c'' \end{aligned}$$

étant indépendantes de l'orientation des plans isothermes.

Posons

$$D = \begin{vmatrix} a & b & c \\ a' & b' & c' \\ a'' & b'' & c'' \end{vmatrix},$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= b'c'' - c'b'', & \mathcal{B} &= c'a'' - a'c'', & \mathcal{C} &= a'b'' - b'a'', \\ \mathcal{A}' &= b''c - c''b, & \mathcal{B}' &= c''a - a''c, & \mathcal{C}' &= a''b - b''a, \\ \mathcal{A}'' &= bc' - cb', & \mathcal{B}'' &= ca' - ac', & \mathcal{C}'' &= ab' - ba'. \end{aligned}$$

Nous aurons

$$\alpha = \frac{1}{D} [\mathcal{A}(x - x_0) + \mathcal{A}'(y - y_0) + \mathcal{A}''(z - z_0)],$$

$$\beta = \frac{1}{D} [\mathcal{B}(x - x_0) + \mathcal{B}'(y - y_0) + \mathcal{B}''(z - z_0)],$$

$$\gamma = \frac{1}{D} [\mathcal{C}(x - x_0) + \mathcal{C}'(y - y_0) + \mathcal{C}''(z - z_0)].$$

Mais, d'autre part, puisque les axes sont rectangulaires,

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1.$$

On a donc

$$\begin{aligned} & [\mathcal{A}(x - x_0) + \mathcal{A}'(y - y_0) + \mathcal{A}''(z - z_0)]^2, \\ & + [\mathcal{B}(x - x_0) + \mathcal{B}'(y - y_0) + \mathcal{B}''(z - z_0)]^2, \\ & + [\mathcal{C}(x - x_0) + \mathcal{C}'(y - y_0) + \mathcal{C}''(z - z_0)]^2 - D^2 = 0. \end{aligned}$$

Cette équation nous apprend que, dans l'hypothèse où nous nous sommes placés, la surface de pyro-électricité est un ellipsoïde qui a pour centre le point de coordonnées

$$x = x_0, \quad y = y_0, \quad z = z_0.$$

Parmi les résultats auxquels nous serons conduits, il en est qui sont indépendants de l'hypothèse en vertu de laquelle la surface de pyro-électricité a la forme d'un ellipsoïde; d'autres sont intimement liés à cette hypothèse. Il sera toujours facile de distinguer entre ces deux ordres de résultats.

IV. — Relation entre la force électromotrice et la surface de pyro-électricité.

Considérons une lame cristalline de surface indéfiniment étendue. Supposons que cette lame ne présente pas la même température en tous ses points; les surfaces isothermes sont des plans parallèles aux faces de la lame. Nous supposerons, pour fixer les idées, que la lame soit soumise à un refroidissement. Il y a alors à l'intérieur de la lame une surface isotherme plus chaude que toutes les autres dont nous désignerons la température par T_1 . A partir de ce plan, la température va en décroissant jusqu'aux deux faces de la lame où elle prend la valeur T_0 .

Nous imaginerons chacune des deux faces de la lame recouverte par une lame très mince de métal, à la température T_0 , dont nous supposerons, pour simplifier, la structure absolument homogène.

Considérons d'abord une de ces lames métalliques. La température étant la même en tous les points de cette lame, $\epsilon V + \Theta$ doit avoir la même valeur en tous les points de cette lame. Le métal étant supposé absolument homogène, Θ a aussi la même valeur en tous les points de la feuille métallique. Le niveau potentiel V a donc la même valeur en

tous les points de cette lame. On peut ajouter que la quantité H a aussi la même valeur en tous les points de cette lame.

Les quantités Θ , V , H ont aussi la même valeur en tous les points de seconde feuille métallique. Les quantités Θ et H ont la même valeur en un point quelconque de la seconde feuille qu'en un point quelconque de la première. Au contraire, la fonction potentielle V peut n'avoir pas la même valeur en un point de la première et en un point de la seconde. C'est par cette différence entre les valeurs de V que se manifestent les phénomènes pyro-électriques.

Considérons un point M pris sur l'une des deux feuilles métalliques, la feuille de gauche par exemple, et un point M' pris sur l'autre feuille. Soient V , Θ , H les valeurs au point M de la fonction potentielle et de deux autres quantités dont la signification nous est connue. Soient V' , Θ' , H' les valeurs des mêmes quantités au point M' . Supposons qu'une charge dq passe du point M au point M' . Pendant qu'elle décrit un élément de chemin dans une région de la lame cristalline dont la température est T , l'entropie varie de dS . On a alors [1^{re} Partie, § I, égalité (4)]⁽¹⁾

$$[(\varepsilon V + \Theta + H) - (\varepsilon V' + \Theta' + H')] dq = -E \int_M^{M'} T dS.$$

Le second membre est le travail compensé produit. Si nous le désignons par $d\tilde{\epsilon}$, et si nous remarquons, en outre, que $\Theta = \Theta'$ et que $H = H'$, nous aurons

$$(4) \quad \varepsilon(V - V') dq = d\tilde{\epsilon}.$$

Tandis que la charge dq traverse l'une ou l'autre des deux feuilles métalliques, elle n'effectue aucun travail compensé; au moment où elle passe de la première feuille métallique à la lame cristalline, elle effectue un certain travail compensé; mais elle effectue un travail compensé égal et de signe contraire en passant de la lame cristalline à la seconde feuille métallique. La quantité $d\tilde{\epsilon}$ se réduit donc au travail compensé produit en traversant la lame cristalline.

Traçons sur la première feuille métallique une surface d'aire Ω ; sur

(1) *Annales de l'École Normale supérieure*, 3^e série, t. II, p. 408.

cette surface, distribuons une charge électrique avec une densité uniforme θ . Par un mouvement de translation, faisons passer toutes les particules ainsi distribuées sur la première feuille métallique à la surface de la seconde feuille métallique. Pour chaque particule électrique, nous pourrons écrire une égalité semblable à l'égalité (4). En ajoutant membre à membre toutes ces égalités, dans lesquelles V et V' ont des valeurs constantes, nous trouverons

$$(5) \quad \varepsilon(V - V')\Omega\theta = \varepsilon,$$

ε étant le travail compensé produit par le transport des particules électriques au travers de la lame cristalline. La formule (2) va nous donner le moyen d'évaluer ce travail.

Supposons en premier lieu qu'il s'agisse d'une lame cristalline qui se refroidit; la température est plus élevée à l'intérieur de la lame qu'à sa surface. A l'intérieur de la lame se trouve une température T , plus chaude que toutes les autres, et, en particulier, plus élevée que la température T_0 des faces de la lame.

Le travail compensé ε peut être partagé en deux : en premier lieu, le travail compensé ε_1 effectué par la charge $\Omega\theta$ lorsqu'elle passe de la première face de la lame jusqu'à l'isotherme dont la température est T_1 ; en second lieu, le travail compensé ε_2 effectué par la même charge lorsqu'elle passe de cet isotherme jusqu'à la seconde face de la lame.

Dans la première partie du trajet, les plans isothermes ont une orientation bien déterminée; la quantité ρ est donc une simple fonction de la température, ce que nous mettrons en évidence en l'écrivant $\rho(T)$. De plus, la charge électrique marche dans le sens où les températures vont en croissant, en sorte que le travail compensé produit a pour valeur, d'après l'égalité (3),

$$\varepsilon_1 = \Omega\theta \int_{T_0}^{T_1} \rho(T) dT.$$

Durant la seconde partie du trajet, l'orientation des plans isothermes est encore invariable; mais elle est inverse de l'orientation que les plans isothermes présentent durant la première partie du trajet. La quantité ρ est donc encore une fonction de la température seule, mais

une fonction d'une autre forme que $\rho(T)$; nous la désignerons par $\rho'(T)$. De plus, la charge électrique marche dans le sens où les températures vont en décroissant. Le travail compensé produit a donc pour valeur

$$\tilde{\epsilon}_2 = -\Omega\theta \int_{T_0}^{T_1} \rho'(T) dT.$$

On a donc, en résumé,

$$(6) \quad \tilde{\epsilon} = \Omega\theta \int_{T_0}^{T_1} [\rho(T) - \rho'(T)] dT.$$

Dans cette formule, $\rho(T)$ est, d'après ce qui précède, la valeur de ρ à la température T pour une orientation des plans isothermes définie par une normale aux faces de la lame menée de la gauche vers la droite; $\rho_1(T)$ est la valeur de ρ , à la température T , pour l'orientation inverse.

Supposons, en second lieu, la lame cristalline soumise à un échauffement; la température T_1 est alors une température minima; elle est inférieure à la température T_0 . Divisons en deux parties, comme dans le cas précédent, le trajet des charges électriques.

Durant la première partie du trajet, les plans isothermes ont une orientation invariable, identique avec celle qu'ils présentent durant la seconde partie du trajet dans le cas précédent; de plus, la charge électrique marche dans le sens où les températures décroissent; le travail compensé produit durant la première partie du trajet a donc pour valeur

$$\tilde{\epsilon}_1 = \Omega\theta \int_{T_1}^{T_0} \rho'(T) dT.$$

Durant la seconde partie du trajet, on trouve de même que le travail compensé produit a pour valeur

$$\tilde{\epsilon}_2 = -\Omega\theta \int_{T_1}^{T_0} \rho(T) dT.$$

Le travail compensé produit a donc en somme pour valeur

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{\epsilon}_1 + \tilde{\epsilon}_2 = -\Omega\theta \int_{T_1}^{T_0} [\rho(T) - \rho'(T)] dT = \Omega\theta \int_{T_0}^{T_1} [\rho(T) - \rho'(T)] dT.$$

On retrouve ainsi l'égalité (6). Cette égalité est donc générale et donne la valeur de ε , que T_1 soit supérieur ou inférieur à T_0 .

Si nous reportons cette valeur de ε dans l'égalité (5), nous trouvons

$$(7) \quad \varepsilon(V - V') = \int_{T_0}^{T_1} [\rho(T) - \rho'(T)] dT$$

ou bien, en vertu de l'égalité (1),

$$(8) \quad \varepsilon = \int_{T_0}^{T_1} [\rho(T) - \rho'(T)] dT.$$

Telles sont les égalités qui déterminent la différence de niveau potentiel entre les deux faces de la lame et la force électromotrice du circuit obtenu en réunissant ces deux faces par un fil métallique, en fonction des rayons vecteurs $\rho(T)$ et $\rho'(T)$ de la surface de pyro-électricité.

V. — Cristaux qui peuvent présenter des phénomènes pyro-électriques.

Pour qu'une lame cristalline manifeste des phénomènes pyro-électriques, il faut et il suffit que la quantité

$$\int_{T_0}^{T_1} [\rho(T) - \rho'(T)] dT$$

ne soit pas égale à zéro. Pour cela, il faut que

$$\rho(T) - \rho'(T)$$

ne soit pas identiquement nul, et cette condition est en même temps suffisante; car, si $\rho(T) - \rho'(T)$ n'est pas identiquement nul, on pourra trouver deux températures T_0 et T_1 assez voisines pour que cette différence garde un signe constant lorsque T varie entre T_0 et T_1 . Alors l'intégrale précédente sera certainement différente de zéro.

Traçons la surface de pyro-électricité relative à la température T . Par l'origine, menons une sécante perpendiculaire aux faces de la lame cristalline; elle rencontre la surface de pyro-électricité en deux points dont les rayons vecteurs sont les valeurs absolues de $\rho(T)$ et de $\rho'(T)$. Pour que la lame cristalline considérée puisse présenter des phéno-

mènes pyro-électriques, il faut et il suffit que ces deux rayons vecteurs ne soient pas égaux entre eux.

Si, pour une substance cristalline déterminée, l'origine des coordonnées n'est pas centre de la surface de pyro-électricité, on pourra mener par l'origine des coordonnées une infinité de droites telles que la corde interceptée par la surface sur chacune de ces droites n'ait pas son milieu à l'origine; on pourra donc d'une infinité de manières tailler dans cette substance des lames cristallines à faces parallèles qui présenteront des phénomènes pyro-électriques. Par conséquent, pour qu'une substance cristalline puisse présenter des phénomènes pyro-électriques, il faut et il suffit que la surface de pyro-électricité n'ait pas pour centre l'origine des coordonnées.

La forme de la surface de pyro-électricité dépend de la structure que présente la substance cristalline à l'intérieur d'une maille du réseau. Si cette structure présente une symétrie droite ou oblique par rapport à un plan passant par le centre de la maille, l'origine des coordonnées coupera en deux parties égales la corde de la surface de pyro-électricité menée par l'origine perpendiculairement à ce plan de symétrie et les lames taillées parallèlement à ce plan de symétrie ne présenteront aucun pyro-électricité. Si l'on admet que la symétrie de la structure interne d'une maille du réseau se révèle par la symétrie de la forme cristalline, on voit que si le cristal présente une symétrie droite ou oblique par rapport à un plan, les lames parallèles à ce plan ne présenteront aucun phénomène pyro-électrique.

Si la forme cristalline admet un centre, la surface de pyro-électricité admettra pour centre l'origine des coordonnées, et une lame, taillée dans la substance d'une manière quelconque, sera dénuée de pyro-électricité. Donc les phénomènes pyro-électriques ne peuvent être observés que sur des cristaux dénués de centre, c'est-à-dire sur des cristaux qui présentent l'hémiédrie à faces inclinées ou la tétaoédrie.

Mais tous les cristaux hémièdres à faces inclinées ou tous les cristaux tétaoèdres ne manifesteront pas la pyro-électricité. Par exemple, les cristaux hémièdres à faces inclinées du système cubique présentent la même symétrie que le tétraèdre régulier; ils offrent quatre axes de symétrie ternaire; l'ellipsoïde de pyro-électricité, qui doit offrir la même symétrie, se réduira alors à une sphère ayant son centre à l'ori-

gine des coordonnées, ce qui est incompatible avec tout phénomène pyro-électrique. Il en est de même dans le cas de la tétautoédrie du chlorate de sodium. Il est également facile de voir que, pour le quartz plagièdre, l'ellipsoïde de pyro-électricité est un ellipsoïde de révolution ayant son centre à l'origine des coordonnées, disposition qui est encore incompatible avec la pyro-électricité.

Si l'on admet que la surface de pyro-électricité soit un ellipsoïde, toutes les fois que la forme cristalline présentera un axe de symétrie, l'ellipsoïde aura un de ses axes dirigé comme cet axe de symétrie et passant à l'origine des coordonnées. Si la forme cristalline présente deux axes de symétrie distincts, deux axes de l'ellipsoïde passeront à l'origine des coordonnées qui sera par conséquent au centre de l'ellipsoïde. On arrive ainsi à la proposition énoncée par M. Mallard :

Pour qu'un cristal puisse présenter des phénomènes pyro-électriques, il faut qu'il soit dénué de centre et qu'il présente au plus un axe de symétrie.

Cette règle est d'accord avec les observations de MM. Friedel et J. Curie.

La proposition que nous venons d'établir n'est applicable que dans les conditions où la structure interne de chaque maille du réseau présente la même symétrie que la forme cristalline; si, par des pressions ou des dilatations, on détruit la symétrie que présente la structure de la substance, on pourra, avec certains cristaux qui ne sont pas naturellement pyro-électriques, obtenir une pyro-électricité accidentelle. Nous reviendrons sur ce sujet en étudiant les phénomènes piézo-électriques.

VI. — Lois fondamentales des phénomènes pyro-électriques.

Revenons aux formules fondamentales

$$(7) \quad \varepsilon(V - V') = \int_{T_0}^{T_1} [\rho(T) - \rho'(T)] dT,$$

$$(8) \quad \varepsilon = \int_{T_0}^{T_1} [\rho(T) - \rho'(T)] dT.$$

Ces formules sont applicables aussi bien au cas où la température T ,

est supérieure à la température T_0 des deux faces qu'au cas où la température T_1 est inférieure à la température T_0 .

Supposons tout d'abord la lame soumise à un refroidissement. Les deux faces sont à une température Θ ; lorsqu'on pénètre à l'intérieur de la lame, les températures vont en croissant de part et d'autre, jusqu'à une valeur maxima Θ' , \mathcal{E} a alors une valeur \mathcal{E}_1 déterminée par l'égalité

$$\mathcal{E}_1 = \int_{\Theta}^{\Theta'} [\rho(T) - \rho'(T)] dT.$$

Supposons ensuite la lame soumise à un réchauffement. Les deux faces sont à la température Θ' ; lorsqu'on pénètre à l'intérieur, les températures décroissent jusqu'à une valeur minima égale à Θ ; \mathcal{E} a alors une valeur \mathcal{E}_2 déterminée par l'égalité

$$\mathcal{E}_2 = \int_{\Theta'}^{\Theta} [\rho(T) - \rho'(T)] dT.$$

De ces deux égalités on déduit

$$\mathcal{E}_1 = -\mathcal{E}_2.$$

La même lame a donc des forces électromotrices de signe contraire, selon qu'elle s'échauffe ou se refroidit. Cette inversion dans la force électromotrice est évidemment le trait caractéristique des phénomènes pyro-électriques.

Pour pousser plus loin l'analyse des phénomènes pyro-électriques, nous supposerons les deux températures T_0 et T_1 assez peu différentes pour qu'on puisse négliger les variations que subissent $\rho(T)$ et $\rho'(T)$ lorsque T varie entre T_0 et T_1 , et qu'on puisse regarder ces quantités comme deux constantes ρ et ρ' . Les égalités (7) et (8) deviendront alors

$$(9) \quad \varepsilon(V - V') = (\rho - \rho')(T_1 - T_0),$$

$$(10) \quad \mathcal{E} = (\rho - \rho')(T_1 - T_0).$$

Nous allons maintenant faire usage de ces formules approchées pour étudier théoriquement les lois du dégagement de l'électricité par un cristal pyro-électrique qui s'échauffe ou se refroidit.

Supposons qu'on réunisse les deux faces de la plaque par un conduc-

teur métallique de même largeur que la plaque, de telle façon que le flux électrique à l'intérieur de la plaque soit normal aux faces de la plaque. Supposons, en outre, que la résistance de ce conducteur soit négligeable. Désignons par $2a$ l'épaisseur de la plaque cristalline, par Ω sa section, par r sa résistance spécifique dans la direction normale à ces faces. Le courant qui traverse la plaque de la gauche vers la droite aura pour intensité

$$I = \frac{\mathcal{E}\Omega}{2ra}.$$

La quantité d'électricité transportée par ce courant pendant le temps dt sera

$$dq = I dt,$$

ou bien, en remplaçant I et \mathcal{E} par leurs valeurs,

$$(11) \quad dq = \frac{\Omega}{2ra} (\rho - \rho') (T_1 - T_0) dt.$$

Cherchons la relation qui existe entre $T_1 - T_0$ et le temps t .

Pour cela, il faut tout d'abord résoudre le problème suivant :

Quelle est, à l'instant t , la distribution des températures dans une plaque cristalline assez étendue pour qu'on puisse la regarder comme un mur infini, qui est plongée dans un milieu à température constante et qui, à l'instant initial, avait en tous ses points une même température, différente de celle du milieu environnant?

Nous emprunterons à Lamé la solution de ce problème.

D'après Lamé, la distribution des températures dans la plaque est, à l'instant t , donnée par la formule ⁽¹⁾

$$V = 2 \sum \frac{\sin ma}{ma + \sin ma \cos ma} e^{-m^2 \frac{t}{K}} \cos mx.$$

Dans cette formule, $2a$ représente, comme dans nos notations, l'épaisseur de la lame; x est la distance d'un point au plan équidistant des deux faces de la lame; t est le temps; K une constante sur la signification de laquelle nous reviendrons tout à l'heure; m représente l'un des

⁽¹⁾ LAMÉ, *Théorie analytique de la chaleur*, p. 323, équation (56).

termes d'une série de quantités constantes dont la valeur dépend de la conductibilité de la lame et de son pouvoir émissif; le signe Σ s'étend à toutes les valeurs que l'on obtient en remplaçant successivement m par toutes ces quantités; V représente la température au point d'abscisse x , *en prenant pour zéro de température la température du milieu et pour unité de température la température initiale de la lame.*

Si nous supposons que la température absolue du milieu ait pour valeur Θ_0 , que la température absolue initiale de la lame ait pour valeur Θ_1 , et que la température absolue du point d'abscisse x , à l'instant t , soit T , nous aurons

$$V = \frac{T - \Theta_0}{\Theta_1 - \Theta_0}$$

et, par conséquent,

$$(12) \quad T = \Theta_0 + 2(\Theta_1 - \Theta_0) \sum \frac{\sin ma}{ma + \sin ma \cos ma} e^{-m^2 \frac{t}{K}} \cos mx.$$

Une remarque est nécessaire au sujet de l'établissement de cette formule.

Lamé a supposé que le mur dont il étudiait le refroidissement était formé par une substance isotrope. Dans ce cas, si l'on désigne par Γ la chaleur spécifique de la substance, par Δ son poids spécifique, par q sa conductibilité, et si l'on pose

$$K = \frac{\Gamma \Delta}{q},$$

la température doit vérifier l'équation différentielle

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = K \frac{\partial T}{\partial t},$$

les coordonnées étant rectangulaires.

Dans le cas particulier que nous considérons, si l'on place le plan des yz parallèle aux faces de la lame, T doit évidemment dépendre de la seule variable x . L'équation précédente se réduit donc à

$$(13) \quad \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = K \frac{dT}{dt}.$$

Si l'on intègre cette équation en tenant compte de l'état initial et des conditions relatives aux faces de la lame, on trouve la formule (12).

Mais, dans le cas actuel, nous appliquons cette formule (12) au cas où la plaque est formée d'une substance qui non seulement n'est pas isotrope, mais qui, de plus, grâce à son hémiédrie, ne possède même pas ce que Lamé nomme l'égalité symétrique. La formule (12) reste-t-elle applicable à ce cas?

Lorsqu'une substance ne présente pas l'égalité symétrique, l'équation différentielle que doit vérifier la température est la suivante (¹) :

$$\begin{aligned} \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \beta_1 \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \gamma_2 \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + (\beta_2 + \gamma_1) \frac{\partial^2 T}{\partial y \partial z} \\ + (\gamma + \alpha_2) \frac{\partial^2 T}{\partial z \partial x} + (\beta + \alpha_1) \frac{\partial^2 T}{\partial x \partial y} = \Gamma \Delta \frac{\partial T}{\partial t}. \end{aligned}$$

Le système de coordonnées est un système rectangulaire quelconque. Dans le cas d'une plaque indéfinie dont la température était initialement la même en tous les points, les surfaces isothermes sont évidemment des plans parallèles aux faces de la lame. Si donc on place le plan des yz parallèlement aux faces de la lame, T sera une fonction de la seule variable x ; l'équation précédente deviendra

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\Gamma \Delta}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}.$$

Si l'on pose

$$(14) \quad K = \frac{\Gamma \Delta}{\alpha},$$

cette équation différentielle deviendra identique à l'équation (13).

L'équation différentielle du problème est donc la même pour une substance cristalline quelconque que pour une substance isotrope; les conditions aux limites et la condition qui exprime l'état initial sont aussi les mêmes. Par conséquent, le résultat (12), obtenu par Lamé pour une substance isotrope, est applicable à une substance cristalline quelconque, qu'elle jouisse ou non de l'égalité symétrique. Dans cette formule (12), on doit donner à K la valeur (14), valeur qui dépend de l'orientation des faces de la lame.

Lamé regardait « l'électrisation par la chaleur de certains cristaux

(¹) LAMÉ, *Théorie analytique de la chaleur*, p. 35, équation (2).

Ann. de l'Éc. Normale. 3^e Série. Tome III. — SEPTEMBRE 1886.

comme due très probablement à l'inégalité des conductibilités angulaires dans deux sens opposés » ⁽¹⁾. On voit que cette cause ne saurait expliquer les phénomènes pyro-électriques, puisque, dans le cas que nous étudions actuellement, les cristaux dépourvus d'égalité symétrique se comportent, à l'égard de la chaleur, comme les milieux doués d'égalité symétrique.

La formule (12) donne T_0 lorsqu'on y fait $x = a$, et T_1 lorsqu'on y fait $x = 0$. On a donc

$$T_1 - T_0 = 2(\Theta_1 - \Theta_0) \sum \frac{\sin ma(1 - \cos ma)}{ma + \sin ma \cos ma} e^{-m^2 \frac{t}{K}}.$$

Si l'on reporte cette valeur de $T_1 - T_0$ dans l'égalité (11), on trouve

$$dq = \frac{\Omega}{ra} (\rho' - \rho) (\Theta_1 - \Theta_0) \sum \frac{\sin ma(1 - \cos ma)}{ma + \sin ma \cos ma} e^{-m^2 \frac{t}{K}} dt.$$

La quantité d'électricité qui traverse la plaque pendant toute la durée de son refroidissement s'obtient en intégrant l'expression précédente depuis $t = 0$ jusqu'à $t = +\infty$. On a donc, en désignant par q cette quantité,

$$q = \frac{\Omega}{ra} (\rho' - \rho) (\Theta_1 - \Theta_0) \sum \frac{\sin ma(1 - \cos ma)}{ma + \sin ma \cos ma} \int_0^\infty e^{-m^2 \frac{t}{K}} dt$$

ou bien, en effectuant l'intégration indiquée,

$$(15) \quad q = \frac{K\Omega}{ra} (\rho' - \rho) (\Theta_1 - \Theta_0) \sum \frac{\sin ma(1 - \cos ma)}{ma + \sin ma \cos ma} \frac{1}{m^2}.$$

La série qui figure au second membre de cette égalité ne dépend que de l'épaisseur de la lame, de sa nature, de sa conductibilité et du pouvoir émissif de ses deux faces. Si donc on laisse constants ces divers paramètres, on arrive à la conclusion suivante.

La quantité d'électricité qu'une lame pyro-électrique met en circulation dans un circuit fermé pendant la durée de son refroidissement est proportionnelle au nombre de degrés dont sa température s'est abaissée et indépendante de la valeur absolue de sa température initiale et de

(1) LAMÉ, *Théorie analytique de la chaleur*, p. 21.

sa température finale. Cette quantité est en même temps proportionnelle à sa section.

Lorsque la lame pyro-électrique est échauffée au lieu d'être refroidie, le courant marche en sens contraire; mais la quantité d'électricité mise en circulation par une lame pyro-électrique dont la température s'élève d'un nombre déterminé de degrés est égale à la quantité d'électricité mise en circulation en sens contraire par la même lame lorsque sa température s'abaisse du même nombre de degrés.

Il serait difficile, au moyen de l'égalité (15), d'étudier l'influence exercée sur le dégagement électrique par une variation de l'épaisseur de la lame ou du pouvoir émissif de ses faces, car ces deux quantités entrent d'une manière très compliquée dans la série

$$\sum \frac{1}{m^2 a} \frac{\sin m\alpha (1 - \cos m\alpha)}{m\alpha + \sin m\alpha \cos m\alpha}.$$

On peut, au contraire, étudier l'influence qu'exercent les variations de ces paramètres si l'on remplace la formule (15) par une formule approchée convenant seulement au cas où le refroidissement est très lent.

L'équation différentielle

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = K \frac{\partial T}{\partial t},$$

à laquelle doit satisfaire la température, devient, dans ce cas,

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$$

et montre que T est une fonction linéaire de x .

On a, d'ailleurs, pour $x = 0$,

$$T = T_1,$$

et pour $x = \pm a$,

$$T = T_0.$$

Par conséquent, pour les valeurs positives de x , on a

$$T = T_1 - \frac{T_1 - T_0}{a} x,$$

et pour les valeurs négatives de x , on a

$$T = T_0 + \frac{T_1 - T_0}{\alpha} x.$$

La quantité de chaleur qui arrive à l'une quelconque des deux faces de la lame pendant le temps dt a pour valeur

$$\frac{\Omega \alpha}{\alpha} (T_1 - T_0) dt.$$

C'est la quantité de chaleur que cette face rayonne pendant le même temps dans l'espace environnant. Si donc on désigne par dQ la quantité de chaleur rayonnée par la plaque pendant le temps dt , on aura

$$(16) \quad dQ = \frac{\Omega \alpha}{\alpha} (T_1 - T_0) dt.$$

La quantité d'électricité mise en circulation pendant le même temps a pour valeur

$$(11) \quad dq = \frac{\Omega}{2r\alpha} (\rho' - \rho) (T_1 - T_0) dt.$$

De ces deux formules on déduit

$$(17) \quad \frac{dq}{dt} = \frac{1}{4r\alpha} (\rho' - \rho) \frac{dQ}{dt}.$$

Le coefficient de $\frac{dQ}{dt}$ est indépendant du pouvoir émissif des deux faces de la lame, de son épaisseur, de sa section. La vitesse du dégagement électrique est donc à la vitesse du dégagement calorifique dans un rapport qui dépend uniquement de la nature de la lame. Deux lames du même cristal, orientées de la même manière, qui perdent des quantités de chaleur égales, mettent en mouvement des quantités d'électricité égales. Cette loi est seulement une loi approchée; elle est d'autant plus exacte que le refroidissement est plus lent.

Tous ces résultats sont conformes aux expériences de Gaugain. Toutefois, on ne peut les regarder comme formant l'explication théorique de ces expériences. Gaugain employait non pas des plaques indéfinies

soumises au rayonnement par leurs deux faces, mais des prismes de tourmaline soumis au rayonnement par toute leur surface. Les conditions de ses expériences sont donc beaucoup plus complexes que les conditions que nous avons supposées réalisées.

VII. — Phénomènes piézo-électriques.

L'ellipsoïde de pyro-électricité forme avec l'origine des coordonnées une figure qui doit avoir même symétrie que la structure interne de la maille du réseau. Ce principe permet, comme nous l'avons vu, de déterminer quelles sont les substances cristallines susceptibles de manifester la pyro-électricité; mais un échauffement inégal, une compression suivant une certaine direction peuvent, en déformant le cristal et en altérant en même temps la symétrie de la structure, donner accidentellement à une substance la pyro-électricité qu'elle ne possède pas naturellement. C'est à des causes de ce genre qu'il faut rapporter, comme l'ont montré les recherches de MM. Friedel et J. Curie, les phénomènes de pyro-électricité anormale observés par M. Hankel. La plupart des expériences dans lesquelles se manifeste la pyro-électricité accidentelle sont fort difficiles à soumettre à une analyse exacte; la théorie que nous avons exposée jusqu'ici suppose, en effet, que les surfaces isothermes sont des plans parallèles, et nous verrons plus loin combien il serait difficile de s'affranchir de cette restriction; or, la plupart du temps, dans les expériences de pyro-électricité accidentelle, les surfaces isothermes diffèrent beaucoup de la forme plane. Nous ne pourrons donc étudier ces expériences.

La distinction entre la pyro-électricité naturelle et la pyro-électricité accidentelle joue un rôle important dans l'étude des phénomènes de piézo-électricité.

Les premières expériences de piézo-électricité instituées par MM. P. et J. Curie ont porté sur un cristal possédant la pyro-électricité naturelle, la tourmaline.

Prenons une lame à faces parallèles taillée normalement à l'axe de pyro-électricité, et comprimons-la; la lame prend une force électromotrice déterminée. Ce fait suppose que ses divers points ne sont pas à

la même température, ainsi qu'il résulte des propositions exposées au § II. Il est facile de trouver l'origine de ces différences de température.

On sait, en effet, que la compression d'une lame produit de la chaleur ou en détruit selon que cette lame se dilate ou se contracte par une élévation de température. La théorie de ce phénomène a été déduite du principe de Carnot par Sir W. Thomson et est reproduite aujourd'hui dans tous les Traité de Physique. Si nous désignons par β le coefficient de dilatation de la substance dans une direction normale aux faces de la lame, par T la température absolue, par 2α l'épaisseur de la lame, par Ω sa surface, par A l'équivalent calorifique du travail, la quantité de chaleur δQ produite lorsqu'on augmente d'une petite quantité δP la pression supportée par cette lame a pour valeur, d'après la formule de Sir W. Thomson,

$$(18) \quad \delta Q = 2AT\alpha\Omega\beta\delta P.$$

Si la lame se dilate par l'effet de la chaleur, sa température s'élève pendant la compression; à la suite de cette compression, elle se comporte comme une lame pyro-électrique soumise au refroidissement; si, au contraire, elle se contracte par l'effet de la chaleur, la compression abaissera sa température, et, après la compression, elle se comportera comme une lame pyro-électrique qui s'échauffe.

Si l'on fait cesser la compression exercée sur la lame, après l'avoir ramenée à l'état neutre, la température de la lame s'abaissera si la lame se dilate par l'effet d'un échauffement; la température de la lame s'élèvera si la lame se contracte par l'effet d'un échauffement. Donc, après la détente, une lame qui se dilate par l'effet d'une élévation de température se comportera comme une lame pyro-électrique soumise à un échauffement; une lame qui se contracte par l'effet de la chaleur se comportera comme une lame pyro-électrique soumise à un refroidissement.

Les phénomènes présentés par les lames qui se dilatent par l'action de la chaleur ont été constatés sur la tourmaline et la calamine par MM. P. et J. Curie. Ces physiciens ont d'ailleurs prévu le renversement que ce phénomène présenterait dans les cristaux qui se contractent par l'effet de la chaleur; les substances pyro-électriques étudiées jusqu'ici

se dilatent par l'effet de la chaleur dans la direction de l'axe de pyro-électricité, en sorte que ce renversement n'a pas encore été constaté par l'expérience.

D'après l'explication qui vient d'être proposée des faits observés par MM. P. et J. Curie, les phénomènes piézo-électriques présentés par la tourmaline ne sont que des phénomènes pyro-électriques normaux, dans lesquels l'échauffement est produit par une compression. S'il en est ainsi, comme la compression a simplement pour but de produire de la chaleur, comme d'ailleurs la tourmaline se dilate dans tous les sens par suite d'une élévation de température, et par conséquent s'échauffe par le fait d'une compression suivant une direction quelconque, le sens des phénomènes ne doit pas changer lorsqu'au lieu de soumettre la tourmaline à l'action d'une pression parallèle à l'axe de pyro-électricité, on la soumet à l'action de pressions normales à cet axe. Cette conclusion est conforme aux expériences de MM. P. et J. Curie.

Les phénomènes de piézo-électricité que présente le quartz sont beaucoup plus complexes. Dans l'explication de ces phénomènes, on doit encore, il est vrai, regarder la compression comme une cause d'échauffement; mais le quartz, même frappé d'hémiédrie plagièdre, n'est pas naturellement pyro-électrique. Si l'on tient compte de la symétrie du cristal, on voit aisément que l'ellipsoïde de pyro-électricité est un ellipsoïde de révolution ayant pour centre l'origine des coordonnées et pour axe l'axe du quartz; un échauffement produit par compression ne saurait donc donner lieu à un phénomène pyro-électrique, si la compression n'altérait la symétrie de structure du cristal.

Considérons tout d'abord une lame à faces parallèles taillée normalement à l'axe du quartz. Il est évident que, si nous comprimons les deux faces de cette lame, nous pourrons bien modifier la forme de l'ellipsoïde de pyro-électricité, mais nous n'altérerons pas la symétrie de la structure du cristal; l'ellipsoïde de pyro-électricité restera un ellipsoïde de révolution ayant son centre à l'origine des coordonnées: nous ne constaterons, par conséquent, aucun phénomène pyro-électrique. Il en serait évidemment de même si, après avoir taillé dans un cristal de quartz une lame rectangulaire parallèle à l'axe et terminée latéralement par deux faces parallèles à l'axe et par deux faces perpendiculaires, nous soumettions ces deux faces à une compression régulière; mais, si

une compression exercée suivant l'axe du quartz ne peut donner lieu à aucun phénomène pyro-électrique, il n'en est plus de même d'une compression perpendiculaire à cet axe.

Considérons un quartz à l'état naturel. Par l'origine des coordonnées, menons un plan perpendiculaire à l'axe du quartz; l'équivalence des trois axes d'hémiédrie du quartz nous oblige à supposer que la section déterminée dans l'ellipsoïde de pyro-électricité par ce plan a la forme d'un cercle ayant pour centre l'origine des coordonnées. Mais supposons qu'on soumette le quartz à une pression parallèle à l'un des axes d'hémiédrie, les trois axes d'hémiédrie cesseront d'être équivalents; la section de l'ellipsoïde de pyro-électricité par le plan considéré ne sera plus nécessairement un cercle; cette section pourra être une ellipse dont le centre pourra ne pas être l'origine des coordonnées; cette ellipse sera assujettie seulement à cette condition que le diamètre qui passe par l'origine des coordonnées soit parallèle à l'axe d'hémiédrie suivant lequel s'exerce la compression; d'ailleurs, le plan considéré restera un plan de symétrie pour l'ellipsoïde.

Si la déformation dont il s'agit a été produite au moyen d'une lame de quartz taillée perpendiculairement à l'axe d'hémiédrie suivant lequel s'exerce la compression, cette lame présentera des phénomènes pyro-électriques; au contraire, une lame parallèle à l'axe d'hémiédrie en question ne présentera pas ces phénomènes.

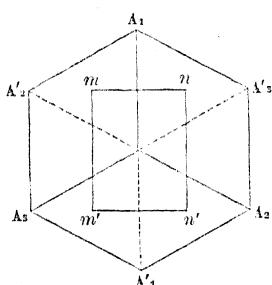
Prenons une lame taillée perpendiculairement à un axe d'hémiédrie et supposons qu'au lieu de la comprimer suivant cet axe d'hémiédrie nous la comprimions dans les directions perpendiculaires; nous observerons des phénomènes pyro-électriques inverses de ceux que produit une compression exercée suivant l'axe d'hémiédrie. En effet, les deux compressions agissent de même au point de vue calorifique; mais les déformations qu'elles imposent à l'ellipsoïde de pyro-électricité sont inverses l'une de l'autre; pour le démontrer, il suffit de remarquer que si l'on applique simultanément à la lame les deux compressions, la symétrie de la structure et par conséquent la symétrie de l'ellipsoïde de pyro-électricité ne seront pas modifiées.

Ces considérations expliquent, au moins d'une manière générale, les phénomènes suivants observés par MM. P. et J. Curie.

Considérons (*fig. 3*) la section hexagonale d'un quartz plagièdre par

un plan perpendiculaire à l'axe ternaire. Soient A_1, A_2, A_3 (fig. 3) les sommets qui ne portent pas les faces plagièdres s . On taille dans ce cristal un prisme droit ayant pour base $mn m' n'$. Lorsque l'on comprime ce prisme normalement à cette base, aucune électricité ne se manifeste en aucun point de sa surface. Lorsqu'on exerce la pression sur les faces latérales $mn, m' n'$, perpendiculaires à l'axe binaire, on observe un dégagement d'électricité positive sur mn , négative sur $m' n'$. Enfin, lorsque l'on comprime le prisme suivant une direction normale aux faces mm', nn' , on n'observe aucun dégagement sur les faces comprimées; mais on constate que la face mn dégage de l'électricité négative, et la face $m' n'$ de l'électricité positive.

Fig. 3.



M. Rontgen a fait, sur la piézo-électricité du quartz, des expériences trop complexes pour que nous puissions tenter d'en donner une explication théorique.

Nous avons indiqué au § I que MM. Curie, M. Rontgen et M. Kundt avaient vérifié, conformément aux prévisions de M. Lippmann, que l'électrisation d'un cristal pouvait faire varier ses dimensions. Ces expériences de vérification ont toutes porté sur le quartz; le quartz n'étant qu'accidentellement pyro-électrique, ces expériences sont plus complexes que celles qui porteraient sur un cristal doué de pyro-électricité naturelle, une tourmaline par exemple.

Considérons une lame de tourmaline, taillée normalement à l'axe de pyro-électricité et dont les faces sont recouvertes par des feuilles d'étain. Supposons que l'on maintienne ces feuilles d'étain à des niveaux potentiels constants, V et V' . La condition d'équilibre, donnée

par l'égalité (7), est

$$\varepsilon(V - V') = \int_{T_0}^{T_1} [\rho(T) - \rho'(T)] dT.$$

Supposons tout d'abord que la lame de tourmaline ait la même température en tous ses points, l'équilibre ne sera possible que si $V = V'$; si V n'est pas égal à V' et si l'on suppose les deux lames maintenues à des niveaux potentiels constants, l'équilibre n'aura pas lieu; il y aura entre les deux lames métalliques un échange d'électricité, un courant qui donnera lieu à des phénomènes thermiques; la lame cristalline, soumise en même temps au rayonnement dans l'espace environnant, finira par prendre en ses différents points des températures différentes et l'équilibre s'établira lorsque ces températures seront telles que l'équation (7) soit vérifiée.

Supposons, pour fixer les idées, la lame cristalline placée de front, comme nous l'avons supposé au § III, et admettons que $\rho(T) - \rho'(T)$ soit positif. Le second membre a alors le signe de $T_1 - T_0$. Chargeons la face de gauche d'électricité positive et la face de droite d'électricité négative; $V - V'$ sera alors positif; donc, dans l'état d'équilibre, la température T_1 à l'intérieur de la plaque sera supérieure à la température T_0 des faces de cette plaque. Cette distribution des températures indique évidemment que la plaque rayonne de la chaleur vers le milieu environnant et, par conséquent, qu'elle est plus chaude que le milieu environnant.

Deux cas sont alors à distinguer. Si la substance dont la plaque est formée se dilate dans le sens de l'axe d'hémiédrie par l'effet de la chaleur, l'épaisseur de la plaque a augmenté par l'effet de l'électrisation; si, au contraire, cette substance se contracte par l'effet de la chaleur, l'épaisseur de la plaque a diminué par le fait de l'électrisation.

Mais, d'autre part, si la substance se dilate par l'action de la chaleur, pour lui communiquer l'électrisation en question, c'est-à-dire une électrisation de même sens que celle d'une plaque qui se refroidit, il eût fallu la comprimer; au contraire, si la substance se contracte par l'action de la chaleur, pour l'électriser de la sorte, il eût fallu la soumettre à une détente.

Donc, si l'on communique à une plaque pyro-électrique l'électrisa-

tion qu'elle prendrait par une compression, l'épaisseur de la plaque augmente, et inversement. On retrouve de la sorte la réciprocité signalée par M. Lippmann.

On peut se demander si cet état d'équilibre, qui exige que les divers points de la plaque de tourmaline soient à des températures différentes, est bien un état d'équilibre stable. On peut aisément se rendre compte du mécanisme qui assure cette stabilité.

Supposons encore, pour fixer les idées, que $V - V'$ soit positif, ainsi que $\rho - \rho'$; au moment de l'équilibre, T_1 est alors supérieur à T_0 ; les parties intérieures de la lame sont plus chaudes que ses faces, la lame rayonne vers le milieu environnant : il s'agit de montrer que si les niveaux potentiels V et V' sont maintenus constants, les températures des diverses parties de la lame demeureront constantes.

Supposons, en effet, que la lame cède une très petite quantité de chaleur au milieu environnant; $T_1 - T_0$ diminuera d'une petite quantité; il en sera de même de

$$\int_{T_0}^{T_1} [\rho(T) - \rho'(T)] dT.$$

Si V et V' sont maintenus constants, on aura alors

$$\varepsilon(V - V') > \int_{T_0}^{T_1} [\rho(T) - \rho'(T)] dT.$$

L'équilibre sera rompu; un courant infiniment faible s'établira *de la face de gauche à la face de droite*. Le travail non compensé produit par ce courant est proportionnel au carré de son intensité; c'est un infiniment petit du second ordre dont nous pouvons ne pas tenir compte. Si nous désignons par dq la quantité d'électricité transportée par le courant, le travail compensé produit par ce courant aura pour valeur

$$dq \int_{T_0}^{T_1} [\rho(T) - \rho'(T)] dT.$$

Ce travail sera positif. Le phénomène engendrera donc de la chaleur qui compensera celle qui a été perdue par la lame et assurera la stabilité de l'équilibre.

VIII. — Cas où les surfaces isothermes ne sont pas planes.

Dans tout ce qui précède, nous avons restreint notre analyse au cas où les surfaces isothermes sont des plans parallèles; cette condition est loin d'être réalisée dans un grand nombre d'expériences de pyro-électricité; il semble donc désirable d'étendre la théorie précédente au cas où les surfaces isothermes ont des formes quelconques; nous allons voir que cette extension soulève de grandes difficultés.

Reprendons le cas où les surfaces isothermes sont des plans parallèles. Le mouvement de l'électricité au travers d'un canal de forme quelconque, découpant sur tous ces plans des surfaces égales, donne lieu à un travail compensé $\bar{\tau}$ que nous avons calculé; si l'on désigne par q la charge électrique qui a été mise en mouvement, ce travail a pour valeur, d'après l'égalité (3),

$$\bar{\tau} = q \int \rho dT,$$

le signe \int désignant une intégrale curviligne étendue à la trajectoire d'une particule électrique.

Cette intégrale peut s'écrire sous une forme plus explicite.

Si nous désignons par dx, dy, dz les projections sur les axes de coordonnées de l'élément de chemin décrit par l'une des particules qui composent la charge électrique, nous pourrons écrire

$$dT = \frac{\partial T}{\partial x} dx + \frac{\partial T}{\partial y} dy + \frac{\partial T}{\partial z} dz.$$

D'autre part, ρ dépend de la température T et des paramètres α, β, γ , qui déterminent l'orientation des surfaces isothermes; on peut donc écrire

$$\rho = f(T, \alpha, \beta, \gamma).$$

La présence des variables α, β, γ , dans l'expression de ρ , est fondamentale; elle permet seule d'expliquer les phénomènes pyro-électriques; c'est en masquant l'influence de ces variables que l'hypothèse de l'homogénéité des solides rend impossible l'explication de la pyroélectricité.

Moyennant ces expressions de φ et de dT , on a

$$(19) \quad \varepsilon = q \int f(T, \alpha, \beta, \gamma) \left(\frac{\partial T}{\partial x} dx + \frac{\partial T}{\partial y} dy + \frac{\partial T}{\partial z} dz \right),$$

le signe \int désignant une intégrale curviligne étendue au chemin suivi par une des particules.

Il semble possible d'étendre cette expression au cas où les surfaces isothermes auraient des formes quelconques; α, β, γ indiquerait l'orientation du plan tangent au point x, y, z à la surface isotherme qui passe par ce point. Une semblable généralisation est-elle permise? Il est aisément de voir qu'il n'en est rien.

En effet, en vertu du principe de Carnot, si nous désignons par $d\varepsilon$ le travail compensé effectué pendant que la charge électrique q subit un déplacement élémentaire, l'intégrale

$$\int \frac{d\varepsilon}{T},$$

étendue à une ligne fermée parcourue par la charge q , doit être égale à 0. Cela exige que, dans toute région où α, β, γ varient d'une manière continue lorsqu'on passe d'un point x, y, z à un autre point voisin, $\frac{d\varepsilon}{T}$ ou bien $\frac{f(T, \alpha, \beta, \gamma) dT}{T}$ soit la différentielle totale d'une fonction ayant une valeur parfaitement déterminée en chaque point du solide, pour la distribution des températures qui existe dans ce corps à l'instant que l'on considère.

Cette condition est réalisée dans le cas où les surfaces isothermes sont des plans parallèles; dans ce cas, en effet, dans toute région où α, β, γ sont continus, ils ont des valeurs constantes; la fonction f dépend alors uniquement de la variable T , et la quantité $\frac{f(T) dT}{T}$ est certainement une différentielle totale d'une fonction de la température.

Mais, si α, β, γ sont des quantités variables d'une manière continue, $\frac{f(\alpha, \beta, \gamma, T) dT}{T}$ ne peut devenir une différentielle totale que si la fonction f ne dépend pas de α, β, γ . Comme cette condition ne peut pas

être réalisée en général, l'égalité (19) ne peut être étendue en général au cas où les surfaces isothermes ne sont pas planes.

Toutefois, dans le cas particulier où le corps est isotrope, sa fonction f doit être indépendante de α , β , γ . On peut alors, quelle que soit la forme des surfaces isothermes, écrire

$$\varepsilon = q \int_{T_a}^{T_b} f(T) dT.$$

Or c'est précisément l'expression que, dans la 1^{re} Partie, nous avons trouvée en supposant le corps homogène. Cette remarque montre que, pour les corps isotropes, on arrive au même résultat en prenant pour point de départ l'hypothèse de l'homogénéité absolue de la matière ou l'hypothèse de la constitution réticulaire.