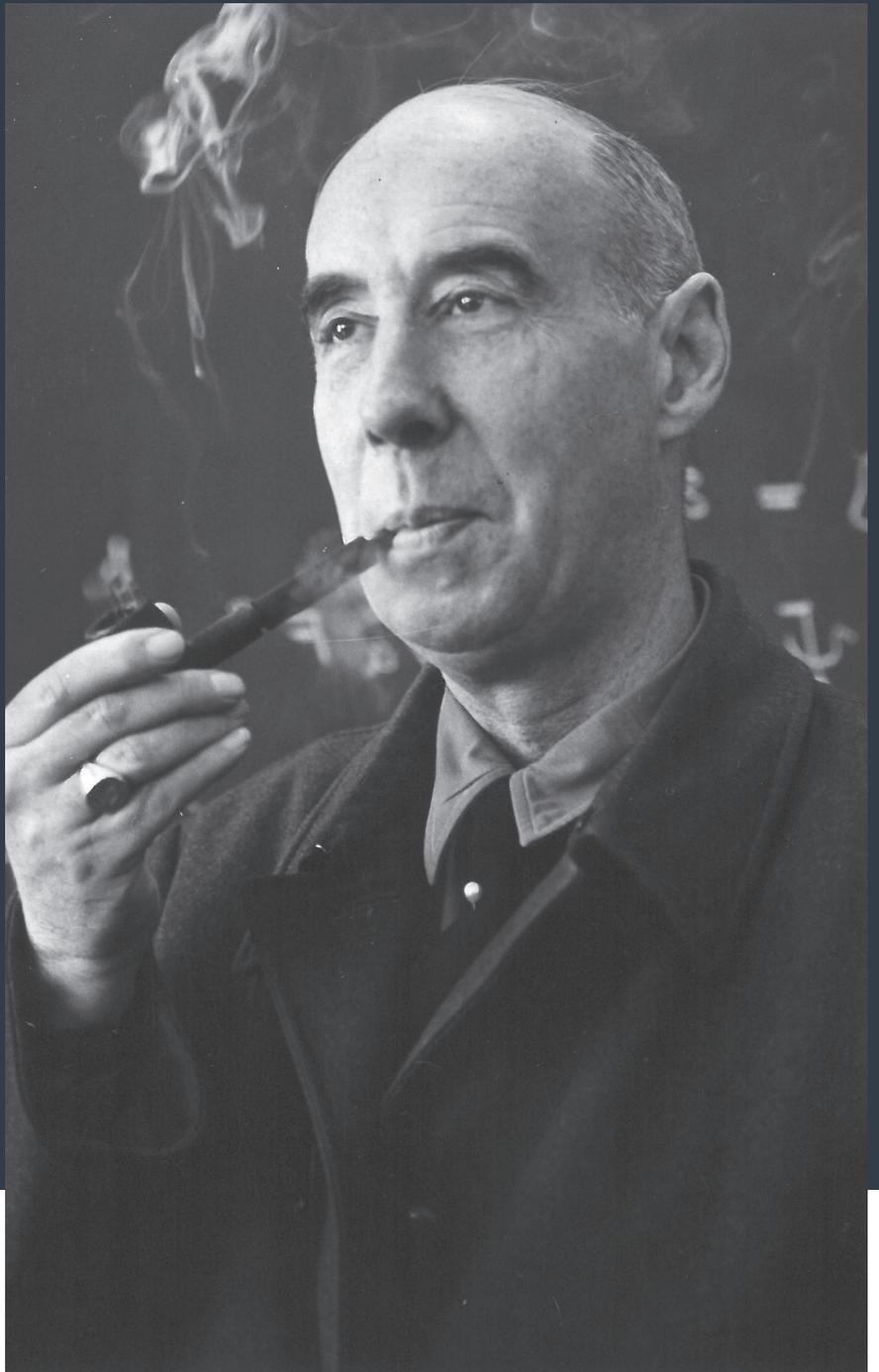


Ernst C. G. Stueckelberg

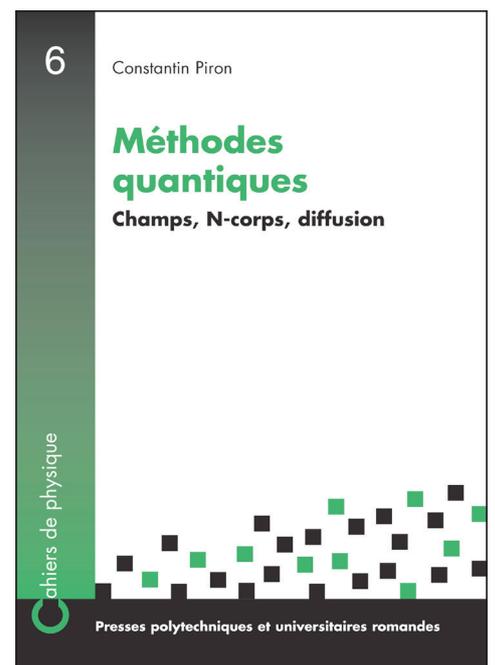
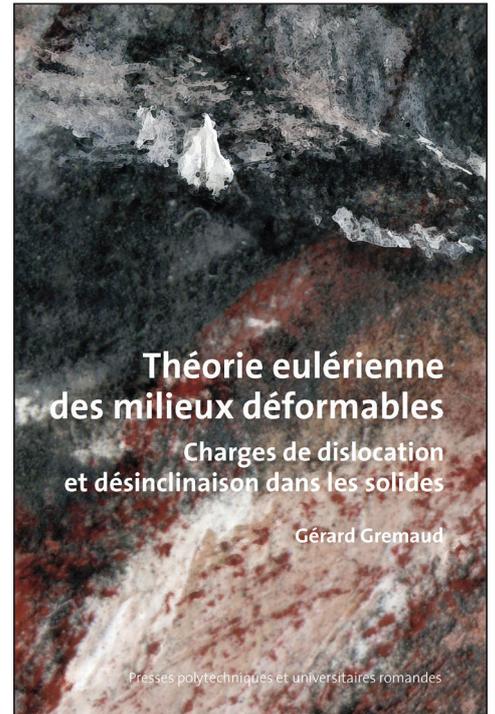
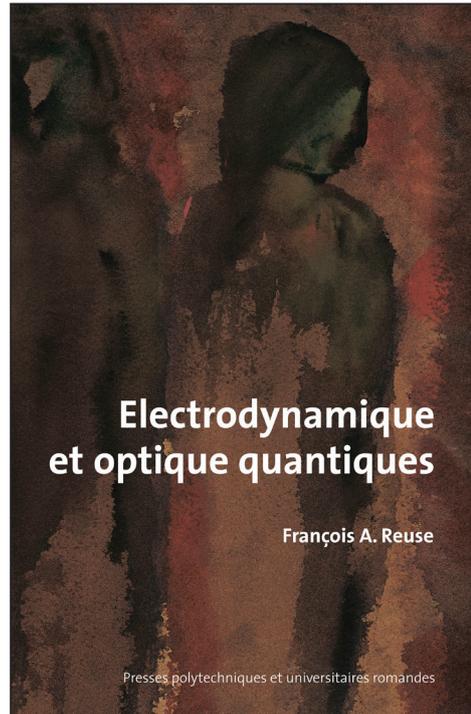
Thermocinétique phénoménologique galiléenne



Livre I

Presses polytechniques et universitaires romandes

Chez le même éditeur



LIVRE I

Thermocinétique phénoménologique galiléenne

Introduction

*Au commencement le Verbe était
et le Verbe était avec Dieu
et le Verbe était Dieu.*⁽¹⁾

Pour l'essentiel, ce livre expose le cours fondamental sur lequel, depuis une dizaine d'années, Stueckelberg de Breidenbach base son enseignement de la physique théorique aux Universités de Genève et de Lausanne. Adoptant cette théorie, P. B. Scheurer, disciple et collaborateur du précédent, s'est efforcé de la présenter dans toute sa rigueur et y a apporté certains arguments nouveaux.

L'exposé qui suit est *élémentaire*, au sens où l'entendait F. Klein lorsqu'il baptisait son traité de mathématique élémentaire⁽²⁾. Notre but est, en effet, d'établir *les lois de la physique* à partir d'un système de propositions prises comme *axiomes ou principes*, la justification du choix de ce système se trouvant dans la vérification expérimentale des lois qu'on en déduit.

Ce but est, en fait, loin de nous être particulier. Mais notre exposé présente l'originalité de rompre avec une habitude presque traditionnelle, qui est de commencer l'étude de la physique par la *mécanique rationnelle*, discipline dans laquelle le *point de masse* s'introduit comme axiome. Au contraire, nous considérons d'emblée le *contenu spatio-temporel*, rapporté à un référentiel $\{\vec{x}t\}$, *non relativiste*, tel qu'il se présente en fait à *l'observation macroscopique d'un système substantiel*⁽³⁾ pour des vitesses faibles par rapport à celle de la lumière. A cette partie de la physique, on applique le terme de *phénoménologique*, qui s'oppose ainsi à ceux de *microscopique* ou *quantique* employés pour désigner le niveau où la discontinuité des processus joue un rôle fondamental. Par conséquent, la phénoménologie ignore le concept même de *fluctuations* et se doit ainsi d'éviter toute référence à la mécanique statistique.

Pour rendre notre théorie aussi générale que possible, nous considérons ce continu spatio-temporel comme formé de l'espace physique à d dimension et d'un seul temps. Pour l'espace physique, en effet, seule la considération de l'électrodynamique et de la relativité générale est capable de fixer à 3 le nombre de ses dimensions. D'autre part, tant qu'on se restreint à l'homogénéité de l'espace, il suffit pour celui-ci de présenter la structure d'*espace affine*, où la distinction entre covariance et contravariance

⁽¹⁾Bible de Jérusalem.

⁽²⁾F. Klein, *Elementarmathematik I, II* (Springer Verlag).

⁽³⁾Nous préférons employer « substantiel » plutôt que « matériel ». En effet, la relativité générale impose de considérer la matière comme composée de la substance et du champ.

est essentielle. Mais lorsqu'on veut prendre en considération également l'isotropie de l'espace par la définition du moment cinétique, il devient nécessaire de pouvoir changer de variance par l'introduction d'une *métrique* (ici constante). La *structure d'espace métrique* autorise du même coup l'énoncé de l'axiome de Newton, qui rend le vecteur covariant quantité de mouvement proportionnel au vecteur contravariant vitesse, avec le scalaire masse inerte comme facteur de proportionnalité. Cependant, la *signature de cette métrique* (définie positive, négative ou non définie) est laissée pendante jusqu'à l'application du deuxième principe, qui lui imposent d'être *définie*. Par choix de la définition *positive*, l'espace est alors rendu *euclidien*, ce qui abolit la distinction entre covariance et contravariance.

Pour le temps, la succession des événements lui impose, au niveau phénoménologique, la structure d'un *continu unidimensionnel totalement ordonné*, c'est-à-dire celle de la droite réelle. Mais une structure supplémentaire vient se surimposer à la première : la *flèche du temps*, qui rend compte de la dissymétrie passé→futur et de l'*évolution irréversible des phénomènes*, caractère essentiel de la phénoménologie. Vu l'homogénéité du temps, cette évolution est soumise au *déterminisme laplacien*. En admettant qu'on puisse opérer la partition de l'Univers entre système (sous observation) et milieu extérieur, et que ces deux parties soient sans interaction aucune (on dit alors que le système est isolé), *l'état du système à une époque quelconque détermine entièrement son état à tout autre temps, aussi bien antérieur que postérieur*.

Mais précisément la flèche du temps rend ce déterminisme non réciproque. Alors qu'il est valable pour l'*évolution vers le futur*, il tombe en faillite quand on veut l'extrapoler à un passé assez reculé. Techniquement, cette dissymétrie provient du fait que les variables qui décrivent l'évolution de l'état du système, solutions d'équations différentielles, convergent pour le futur lointain et diverge pour le passé lointain, à cause du signe déterminé de certaines grandeurs qui interviennent dans les équations de mouvement. La plupart des traités fixent ces signes arbitrairement ; notre théorie présente l'avantage de les déduire, soit absolument pour certains, soit relativement au signe de la température absolue pour d'autres.

Puisque l'irréversibilité du temps se rapporte à la non-décroissance de l'entropie, c'est bien par la *thermocinétique phénoménologique* que nous sommes amenés à commencer notre étude du monde physique. Si nous préférons le terme de thermocinétique à celui, traditionnel, de thermodynamique, c'est que, d'une part, les forces n'interviennent pas de façon essentielle dans notre exposé, et que, d'autre part, nous tenons ainsi à souligner notre différence d'avec les traités habituels, qui, sous le nom de thermodynamique, étudient essentiellement une thermostatique, limitée à la seule discussion des états d'équilibre. Tout au contraire, par l'établissement des équations de mouvement, nous prenons en considération l'histoire par laquelle de tels états d'équilibre ont pu se produire à partir d'états qui ne sont pas d'équilibre. C'est dire que, dès le départ, la thermocinétique englobe ce que certains ont été obligés d'appeler thermodynamique des états hors d'équilibre.

Des deux principes, c'est le *deuxième principe* qui va jouer le rôle de fil conducteur de notre exposé, puisque c'est celui qui introduit l'entropie, fonction d'état

extensive du système. Mais pour en obtenir la flèche du temps, nous sommes obligés de le scinder en deux parties.

- 2a) *Le principe d'évolution* : non-décroissance de l'entropie dans le temps pour un système adiabaticquement fermé. Il se trouve que cette partie, traditionnelle, est parfaitement réversible avec le temps.
- 2b) *Le principe d'équilibre* : existence d'un maximum d'entropie pour un système isolé, qui, en général, n'est atteint qu'asymptotiquement, pour le futur lointain. C'est sur cette deuxième partie, qui donne la flèche du temps, que nous croyons avoir apporté une contribution originale.

Ce maximum d'entropie d'un système isolé est soumis à des *contraintes* qui lui impose un *premier principe généralisé* à toutes les grandeurs extensives donnant lieu à un principe de conservation : non seulement l'énergie, mais encore la quantité de mouvement, le moment cinétique et, par l'axiome de Newton et la covariance par rapport au groupe de Galilée, la masse.

Comme il est bien connu, on peut tenir compte de contraintes dans la recherche d'un maximum soit par la méthode d'élimination de variables, soit par celle des multiplicateurs (constants) de Lagrange. On sait bien aussi que, pour des fonctions, si les deux méthodes sont équivalentes en ce qui concerne la condition de stationnarité (première variation), elles ne le sont plus pour la condition de maximum (deuxième variation). Mais dans le cas du continu, pour des fonctionnelles de type densité (qui rendent compte du caractère d'extensivité de l'entropie et des contraintes) nous montrons la complète équivalence de ces deux méthodes.

Cependant, à cause des difficultés plus grandes à manipuler le concept de fonctionnelle d'état plutôt que celui de fonction d'état, par souci de pédagogie, nous avons préféré faire précéder l'étude du système continu par celui du système discret. Nous entendons par là que nous pouvons décomposer le système considéré en un ensemble très grand, mais fini, plutôt que continu, *d'éléments de système*, qui, bien que petits, ne sont pas des systèmes élémentaires, au sens de la mécanique statistique. Par définition et par *postulat*, un élément de système, à côté des variables géométriques qui décrivent son état, variables en rapport avec la configuration géométrique du système, au sens large, ne comporte qu'une seule variable d'état non géométrique, son entropie. Par l'introduction de ces éléments de système, nous sommes en mesure de considérer des équilibres partiels (ou locaux dans le système continu).

Les considérations qui précèdent dictent tout naturellement l'organisation du plan de ce livre. Au premier chapitre, après discussion de la notion de temps et présentation des deux principes, nous étudions le système discret comme réunion en nombre fini d'éléments de système. Dans un tel système déjà, la relation entre l'énergie, l'entropie et la température absolue T donne à cette dernière le signe négatif aussi bien que le signe positif. Nous montrons que les températures absolues négatives, pour autant qu'elles existent, sont plus chaudes que les températures absolues positives. Nous introduisons pour cela une nouvelle fonction d'état continue sur tout l'axe réel, la température naturelle τ , qui, par définition, est égale à moins l'inverse de la température absolue T .

Le chapitre deux est consacré à la présentation du système continu, à l'établissement des équations de continuité pour les densités de l'entropie et des contraintes, et à la démonstration de théorème de l'équivalence des méthodes d'élimination de variables et de multiplicateurs de Lagrange pour la recherche d'un maximum lié par des contraintes, dans le cas de fonctionnelles de type densité. Y est introduite également la notion capitale de covariance d'une grandeur ou d'une équation par rapport au groupe de Galilée. C'est cette notion en effet qui impose à la thermocinétique phénoménologique son caractère galiléen. Qu'on la remplace par celle de covariance par rapport au groupe de Lorentz, comme nous le ferons par la suite, et on obtiendra la théorie relativiste correspondante.

Les quatre chapitres suivants traitent du système fluide, pour l'équilibre cinétique comme pour l'équilibre statique, avec une seule ou plusieurs composantes chimiques.

Le chapitre trois décrit les variables d'état du fluide à une seule composante chimique, et dérive les équations de mouvement de ces variables à partir des équations de continuité des densités correspondantes (donc à partir des principes) et par imposition de la covariance par rapport au groupe de Galilée. Le deuxième principe, dans ses deux parties, détermine le signe de toutes les fonctions d'état locales, soit absolument positif pour les grandeurs purement thermiques comme capacités de chaleur et coefficients de conductibilité de chaleur, soit relativement au signe de la température absolue T pour les grandeurs géométriques comme masse, coefficients de frottement ou de viscosité, modules d'élasticité. En particulier, nous insistons sur le fait que *la densité de masse, considérée comme fonction d'état locale, doit toujours avoir le signe de la température locale*. C'est un fait qui, à notre connaissance, manque dans tous les traités élémentaires. Il rend compte pourtant de l'élimination des températures absolues négatives quand on choisit, comme d'ordinaire, le signe de la masse positif⁽⁴⁾. Vu l'existence dans d'autres domaines de la physique de systèmes à température absolue négative, vu aussi l'arbitraire dans le choix du signe de la masse, nous donnerons tous nos énoncés symétriquement pour $T > 0$ et pour $T < 0$.

Si, maintenant, on linéarise les équations de mouvement pour décrire l'approche infinitésimale de l'état d'équilibre, on obtient un système d'équations aux dérivées partielles, dont les coefficients, produits de fonctions d'état, ont leur signe fixé par la discussion précédente, les solutions de ce système donnent lieu à la flèche du temps.

Le chapitre quatre, plus traditionnel, traite de l'équilibre statique, dans lequel les fonctionnelles se réduisent à des fonctions d'état. Il présente ainsi le treillis des divers potentiels thermodynamiques, la théorie de Gibbs relative aux phases, la thermométrie et le gaz parfait. Il considère enfin les états de basse température, en rapport avec le troisième principe. On en tire en effet cette conséquence du principe d'équilibre : du moment que masse et température absolue doivent être de même signe, l'isotherme $T = +0$ ne peut être que l'enveloppe des isentropes, si les fonctions sont analytiques. Elle se confond ainsi avec l'isentrope minimale $S = S^0$, qui d'après

⁽⁴⁾ Afin de rendre parallèles vitesse et quantité de mouvement dans une métrique positive.

le théorème de Nernst (troisième principe), a la valeur $S^0 \geq -\infty$ (cf. aussi l'annexe B).

Le chapitre cinq reprend l'équilibre cinétique mais pour un système à plusieurs composantes chimiques. Le phénomène nouveau est donc l'existence possible de réactions chimiques. Contrairement au cas simple, les équations de mouvement ne satisfont plus trivialement aux conditions d'équilibre ; pour qu'elles puissent le faire, il faut introduire la loi de Lavoisier (qui, de ce fait, relève de la covariance de Galilée). Comme précédemment, la linéarisation des équations de mouvement met en évidence le phénomène de la flèche du temps.

Au chapitre six, on reprend les potentiels thermodynamiques et les phases, en présence de réactions chimiques. On étudie aussi l'équilibre chimique dans le gaz parfait et dans les solutions diluées.

Enfin le chapitre sept étend au système *solide* les méthodes appliquées au système fluide, dans la mesure où le solide subit seulement des déformations infinitésimales. En particulier, nous déterminons également le signe des modules d'élasticité relativement au signe choisi pour T .

Par commodité pour le lecteur, nous avons fait figurer dans une annexe A toutes les précisions mathématiques dont il pourrait avoir besoin concernant notations, dimensions, éléments de calcul tensoriel dans l'espace affine et dans l'espace métrique, ces derniers dans le langage traditionnel des physiciens.

Une annexe B présente le troisième principe en relativité restreinte (r.r.) : l'inégalité postulée $s_{(0)} \geq 0$ est à mettre en relation avec l'inégalité

$$s(x) + (\mu/T)[s(x), n(x)]n(x) \geq 0$$

qu'on y obtient à partir des deux premiers principes.

L'ouvrage est complété par une bibliographie raisonnée, par un index des notations et par un index des termes.

La publication d'un ouvrage comme celui-ci ne va pas sans multiples concours. Nos remerciements s'adressent d'abord au Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique : grâce à la subvention à fonds perdus qu'il nous a généreusement accordée, notre livre peut se vendre à un prix raisonnable, qui rend possible son acquisition par l'étudiant, le professeur ou le chercheur pour leur bibliothèque personnelle. Ils vont ensuite à la maison Birkhäuser Verlag S.A. à Bâle, pour le soin méticuleux et bien conforme à sa réputation avec lequel elle a édité cet ouvrage. Ils s'adressent encore à M. R. Barde pour son appui efficace dans nos démarches.

D'autre part, c'est un plaisir pour nous exprimer notre gratitude à tous ceux de nos collègues qui, de près ou de loin, ont bien voulu s'intéresser à notre manuscrit. Nous sommes d'abord heureux de témoigner notre reconnaissance à nos collègues de l'École de Physique de l'Université de Genève, les Professeurs J.-M. Jauch, C. Enz, M. Peter et C. Piron, ainsi qu'au Professeur D. Rivier, de Lausanne, pour leurs pertinentes critiques et suggestions. Nous sommes particulièrement redevables aux Docteurs Ch. Gruber, de l'École polytechnique fédérale de Lausanne, et J. Chevalier, de Genève, d'avoir bien voulu relire entièrement notre manuscrit sur épreuves.

Nous remercions ensuite pour un échange de correspondance fructueux à plus d'un titre les Professeurs W. Thirring, de Vienne (Autriche), R. Hagedorn, du CERN (Genève), D. Speiser, de Louvain (Belgique). Le Professeur M. Fierz, de l'Ecole polytechnique fédérale de Zurich, nous a particulièrement aidés en attirant notre attention sur l'indépendance du 3^e principe, même en relativité restreinte : qu'il en soit chaleureusement remercié ici.

Enfin, nous remercions collectivement les secrétaires de l'Ecole de Physique de Genève, qui ont tapé avec diligence les diverses versions d'un manuscrit souvent difficile, et surtout nos assistants et étudiants des Universités de Genève et de Lausanne, dont les questions se sont trouvées une provocation constante à améliorer notre exposé.

Table des matières

Introduction	iii
Table des matières	ix
1 Principes et systèmes discrets	1
1.1 La notion de temps	2
1.2 Entropie et deuxième principe : a) évolution et b) équilibre	8
1.3 Energie et premier principe	11
1.4 L'élément de système Σ^A	13
1.5 Exemple : l'oscillateur harmonique avec frottement	18
1.6 Principe d'évolution pour le système adiabatiquement fermé et courants de chaleur	21
1.7 Principe d'équilibre pour le système isolé	24
1.8 Méthode des multiplicateurs de Lagrange	30
1.9 Energie libre : $F = H - TS$	35
1.10 Système en contact avec un ou plusieurs réservoirs de chaleur	39
1.11 Transformations réversibles	43
1.12 La machine périodique $\Sigma = \mathcal{O}$	49
2 Systèmes continus	59
2.1 Equations de continuité	59
2.2 Covariance de Galilée	65
2.3 Deuxième principe 2a) : évolution	67
2.4 Le premier principe	68
2.5 Covariance de Galilée et conservation forte de la masse inerte	72
2.6 Equivalence des méthodes d'élimination et des multiplicateurs de Lagrange	73

3	Thermocinétique du fluide à une seule composante chimique	81
3.1	Fluide non relativiste à une seule composante chimique	82
3.2	Equations de mouvement et principe d'évolution 2a)	83
3.3	Deuxième principe 2b) et équilibre cinétique	89
3.4	Approximation linéaire des équations de mouvement	92
3.5	La flèche du temps	96
4	Thermostatique du fluide à une seule composante chimique	103
4.1	Les quatre formes d'équilibre et les potentiels thermodynamiques. Théorème de Gibbs	104
4.2	Les relations de Maxwell	113
4.3	Equilibre entre différentes phases - Règle de phase	114
4.4	Courbe de coexistence entre deux phases et chaleur de transition . . .	117
4.5	Relation entre les capacités de chaleur C_V et C_p	118
4.6	Relation entre les modules élastiques de compressibilité $a_{(T)}$ et $a_{(S)}$.	120
4.7	Thermométrie	121
4.8	Gaz parfait	122
4.9	Le troisième principe et sa relation avec le deuxième principe	125
4.10	Potentiel de Gibbs pour une phase condensée	128
4.11	Pression de vapeur	129
5	Thermocinétique du fluide à plusieurs composantes chimiques	133
5.1	Fluide à plusieurs composantes chimiques. Réactions chimiques	133
5.2	Définition de la vitesse - Loi de Lavoisier	134
5.3	Les $d + 1 + C$ équations de mouvement	137
5.4	Deuxième principe 2b) : l'équilibre cinétique.	142
5.5	Approximation linéaire des équations de mouvement	143
6	Thermostatique du fluide à plusieurs composantes chimiques	145
6.1	Les quatre formes d'équilibre et les potentiels thermodynamiques. Théorème de Gibbs	145
6.2	Equilibre entre différentes phases - Règle de phases	148
6.3	Equilibre chimique dans un gaz parfait	148
6.4	Equilibre chimique dans une solution diluée	152
6.5	Propriétés des solutions diluées	154

7	Corps solide déformable à une seule composante chimique	157
7.1	Le solide déformable à une seule composante chimique	157
7.2	Equations de mouvement	160
7.3	Equilibre élastostatique	162
7.4	Modules élastiques du solide isotrope et homogène	166
7.5	Ondes élastiques	168
A	Notations, dimensions, espace affine et espace métrique	171
A.1	Grandeurs et dimensions	171
A.2	Espaces affines	173
A.3	Représentations d'un groupe	175
A.4	Scalars, vecteurs et tenseurs	176
A.5	Densités tensorielles et pseudotenseurs	182
A.6	Fonctions de tenseurs et champs tensoriels	185
A.7	Eléments de volume et de surface – Intégration	189
A.8	Espaces à métrique constante	193
B	Troisième principe en thermocinétique relativiste	201
	Index	205

Principes et systèmes discrets

Présentation

Nous commençons notre exposé par une analyse du concept de temps et par les deux principes. Le *temps* se présente à nous comme un *continu unidimensionnel* dont l'homogénéité est à la base du *déterminisme laplacien*. Mais conformément aux indications de notre vie psychologique, il s'introduit une dissymétrie entre passé et futur : la *flèche du temps* (section 1). On rend compte de cette structure supplémentaire d'une telle importance dans le monde phénoménologique par l'introduction de l'*entropie* et par le *deuxième principe*, à condition de le scinder en deux parties : un principe d'évolution 2a) valable pour un système adiabatiquement fermé, qui est encore symétrique sous l'inversion du temps, et par un principe d'équilibre 2b) valable pour un système isolé qui, lui, donne la flèche du temps (section 2). Le *premier principe* est exposé ensuite, avec les lois de conservation de l'*énergie* et d'éventuelles autres grandeurs extensives qui le caractérisent (section 3). Il permet de distinguer entre travail et chaleur.

Nous appliquons alors les principes ainsi formulés au système discret, c'est-à-dire au système décomposable en un nombre Ω très grand mais fini d'éléments de systèmes Σ^A dont l'état ne dépend que d'une seule variable non géométrique, leur entropie S^A . Le deuxième principe, sous ses deux formes, fixe le signe des grandeurs de frottement et d'inertie en rapport avec celui de la température absolue (section 4). En exemple, l'oscillateur harmonique est traité à l'aide de ce modèle (section 5).

Nous passons alors au système entier Σ . La fermeture adiabatique de Σ permet d'introduire des courants de chaleurs d'un élément de système à un autre et l'échelle naturelle τ des températures qui s'étend du froid au chaud de façon continue et fait alors les températures absolues T négatives plus chaudes que les positives (section 6). Les conductivités de chaleur κ^{AB} , par le principe 2a), aussi bien que les capacités de chaleur C^A , par le principe 2b), sont strictement positives. L'équilibre ayant lieu pour le système fermé, la condition de maximum d'entropie se traduit par la condition de minimum (resp. maximum) de l'énergie pour $T > 0$ (resp. $T < 0$), de telle sorte que l'entropie doit présenter son maximum en $\tau = 0$ (section 7), si $T < 0$ et $T > 0$ sont tous deux réalisables.

Pour traiter le problème de la recherche d'un maximum lié par une ou plusieurs contraintes, on peut procéder soit par *élimination* d'une ou plusieurs variables, soit par l'emploi d'un ou de plusieurs *multiplicateurs de Lagrange* : ces deux méthodes, qui dans le cas discret ne sont pas complètement équivalentes (mais le sont pour le système continu), sont exposées à la section 8.

La section 9 introduit alors l'énergie libre comme illustration de la méthode des multiplicateurs de Lagrange : cette grandeur présente une relation remarquable avec le travail récupéré.

La prise en considération du *contact* de Σ avec un (ou plusieurs) *réservoirs de chaleur* conduit à l'inégalité fondamentale $\delta S \geq \delta Q/T^{(0)}$ ($T^{(0)}$ est la température absolue du réservoir de chaleur, section 10) valable même si Σ ne possède pas de température T (c'est-à-dire n'est pas en équilibre thermique). Dans le cas où l'inégalité fondamentale se réduit à l'égalité, on a affaire à des *transformations réversibles* (section 11), qui jouissent de propriétés remarquables : elles sont quasistatiques, l'équilibre thermique est réalisé et les forces extérieures sont des fonctions d'état. Isentropes et isothermes déterminent de telles transformations, mais aucune transformation réversible ne permet de traverser $\tau = 0$ bien que τ soit continue en cette valeur. Enfin la section 12 introduit la notion de *cycle* et étudie le rendement de la machine périodique, aussi bien pour $T > 0$ que pour $T < 0$, dans son emploi thermique (créer ou détruire du travail) et dans son emploi calorique (aller vers des températures inaccessibles $T = +0$ ou $T = -0$). Aucun cycle ne peut fonctionner entre deux températures absolues de signes différents. Le cycle de Carnot est mentionné comme cas particulier.

1.1 La notion de temps

Dans l'Univers, nous constatons que tout est soumis au *changement*. Cette constatation n'est pas indépendante de notre organisation sensorimotrice et de notre langage. Dans la mouvance de nos sensations, nous apprenons à reconnaître des structures stables, auxquelles nous donnons un nom. Ce faisant, nous *isolons* du reste de l'Univers (baptisé : *monde extérieur*) une structure déterminée, un « objet », (que nous appelons *système* et noterons Σ) en oubliant d'ailleurs le rôle que nous jouons dans cette dichotomisation. (Ce rôle ne devient explicite que dans certaines interprétations de la Mécanique Quantique, auxquelles nous ne nous arrêterons pas ici.)

Un système peut changer de bien des manières : il peut par exemple se mouvoir dans l'espace. Mais il est un changement auquel n'échappe aucun système : son *évolution dans le temps*.

De ce point de vue, dans l'Univers le temps joue un rôle plus fondamental que l'espace. Dans nos langues indo-européennes, le temps apparaît explicitement dans les formes verbales, non le lieu (ce caractère, d'ailleurs, n'est pas vrai pour tout langage). Mathématiquement, nous sommes capable de concevoir plusieurs espèces

d'espaces : espaces vectoriels topologiques, métriques, euclidiens, riemanniens, etc., tandis qu'aucune culture n'a jamais pu imaginer le temps autrement qu'un *ensemble de points unidimensionnels* : si, souvent, la quantification de la durée n'est pas établie, en revanche il ne manque jamais la structure d'*ordre total* des événements, la *chaîne*.

Cette chaîne est parfois conçue comme un segment (un compact), comme c'est le cas du *temps biblique* : il y a eu un commencement des temps et il y aura une fin des temps⁽¹⁾. Elle peut l'être comme une demi-droite (un semi-ouvert) : un commencement et pas de fin. Enfin, comme chez les Grecs, ce que nous appellerons donc le *temps grec* est conçu comme une *droite* (un ouvert) sans origine ni fin, c'est-à-dire comme un *continu unidimensionnel*.

Nous désignerons la droite du temps par

$$-\infty < t < +\infty. \quad (1.1.1)$$

Cependant cette droite est munie d'une structure supplémentaire : celle de la *flèche du temps* : « futur ← passé ». Par rapport à une époque donnée $t = t'$ de la droite du temps, on est convenu de considérer les points situés à $t'' - t' > 0$ comme le *futur de t'* et ceux à $t''' - t' < 0$ comme le *passé de t'* .

Cette structure n'a jamais été mise en doute en ce qui concerne les *lois phénoménologiques*, quelle que soit la branche du savoir. Mais en dehors de la phénoménologie, il peut en être différemment. Ainsi en physique quantique, quantique s'opposant ici à phénoménologique, les lois présentent la covariance par rapport à la symétrie \mathbf{T} d'inversion du temps⁽²⁾

$$\mathbf{T} : t \mapsto t = -t. \quad (1.1.2)$$

La différence entre passé et futur d'une époque donnée t' s'établit sur deux plans bien différents : celui de la conscience et celui de la physique phénoménologique.

1. Sur le plan psychologique

Nous faisons appel à notre *mémoire* que nous supposons infaillible et sans oubli. Les souvenirs qu'elle contient constituent des ensembles emboîtés, l'emboîtement allant dans le sens du temps. S'il faut admettre un ensemble vide, une origine et un ensemble plein, une fin, lorsqu'il s'agit des événements de l'Univers tout entier, est une question qui ne peut trouver de réponse qu'en théorie de la relativité générale.

La distinction entre passé et futur se présente à « moi »⁽³⁾ de la manière suivante.

Je considère une époque t''' antérieure à aujourd'hui t' . Mon savoir à l'époque t''' , tel que je me le rappelle, était que les événements vécus à $t < t'''$ (le *passé de t'''*) se trouvait invariablement fixés et que je n'avais aucune prise sur eux. Mais à

⁽¹⁾Cette conception réapparaît dans les travaux actuels en relativité générale à propos des « *trous noirs* » (*black holes*).

⁽²⁾A une exception près, concernant les mésons K^0 et \overline{K}^0 .

⁽³⁾Le « solipsisme » est une attitude nécessaire à l'aspect quantique, vu le principe d'incertitude, qui exclut un système isolé $\Sigma = \Sigma_0$.

cette même époque t''' , j'éprouvais le sentiment que j'étais capable d'agir sur les événements à venir, c'est-à-dire que les événements qui se sont produits entre t''' et t' (*futur de t'''* tel qu'il figure dans ma mémoire) dépendaient, dans une certaine mesure, de ma *libre volonté* à t''' . Et je projette ce sentiment sur le futur de t' .

La figure 1.1.1 résume la situation⁽⁴⁾.

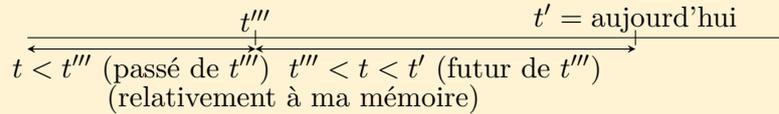


Fig. 1.1.1 Passé et futur selon « ma mémoire ».

2. Sur le plan de la physique phénoménologique

La différence entre passé et futur fait intervenir le *déterminisme laplacien*. Citons l'extrait fameux de P. S. Laplace (1749-1827) :

« Une intelligence qui, pour un instant donné, connaîtrait toutes les forces dont la nature est animée et la situation respective des êtres qui la composent, si, d'ailleurs, elle était assez vaste pour soumettre ces données à l'analyse, embrasserait dans la même formule les mouvements des plus grands corps de l'univers et ceux du plus léger atome ; rien ne serait incertain pour elle, et l'avenir comme le passé serait présent à ses yeux. » (Essai philosophique sur les probabilités, 1814.)

Relativement à un *système isolé*, le déterminisme laplacien impose une condition sur les *équations du mouvement de l'état* de ce système :

L'état du système à une époque quelconque t' détermine son état à toute époque t de la droite (1.1.1).

Cependant, cette condition n'est réalisée que dans le cas qui fait l'objet de ce chapitre où le système Σ comprend un nombre fini Ω d'*éléments de système*⁽⁵⁾ Σ^A :

$$\Sigma = \sum_A \Sigma^A \quad (A, B, \dots = 1, 2, \dots, \Omega).$$

Mais il est bien connu que pour un système réel, composé d'un nombre continu d'*éléments de système* $d\Sigma(\vec{x})$, (\vec{x} étant le vecteur position)

$$\Sigma = \int d\Sigma(\vec{x}),$$

la *détermination de l'état n'existe que pour le seul futur $t > t'$* (déterminisme non réciproque). Si ce fait est connu, il ne nous semble pourtant pas avoir été apprécié à sa juste valeur (section 3.5).

⁽⁴⁾On trouve déjà chez *Saint Augustin* les éléments d'une semblable analyse du temps, cf. K. Jaspers : *Die Grossen Philosophen*, vol I, pp. 320-335, Pieper & Co., München (1959).

⁽⁵⁾*L'élément de système $d\Sigma(\vec{x})$* n'est pas ici un *système élémentaire*, comme c'est le cas en thermocinétique statistique.

Il nous faut maintenant passer à une description mathématique de l'état d'un système, afin de *pouvoir en donner les équations du mouvement*.

Nous ne voulons pas entrer ici dans la longue discussion qui serait nécessaire pour élucider la *relation entre état et système*⁽⁶⁾ : laquelle de ces deux notions faut-il prendre comme primitive ? Si l'on prend l'une et l'autre, alors il faut prendre aussi comme primitive la relation d'appartenance de l'état au système. Renonçant à faire du système une notion première, on pourrait être tenté de définir celui-ci comme une classe d'équivalence d'états, cette relation d'équivalence : « appartenir au même système » étant alors primitive. On peut enfin, ce que nous ferons, se contenter de la seule notion d'état, définie par la méthode de préparation du système. Nous dirons que deux systèmes sont dans le même état si nous estimons qu'ils ont été préparés de la même façon. Il est clair que, de la sorte, nous introduisons des états qui peuvent n'appartenir à aucun système (la méthode de préparation est impraticable), mais cette introduction ne présente aucun inconvénient réel.

L'état $\xi(t)$ au temps t du système Σ sera donné par un ensemble de *variables d'état* $\xi^\alpha(t)$, c'est-à-dire des quantités dont la valeur au temps t ne dépend pas de l'histoire du système,

$$\xi(t) \stackrel{\text{def}}{=} \{\xi^\alpha(t)\}. \quad (1.1.3)$$

L'indice α parcourt un ensemble fini ($\alpha, \beta, \dots = 1, 2, \dots, \omega < \infty$). Il peut être complété par un indice \vec{x} , qui parcourt l'ensemble des points de l'espace physique (ou d'une de ses parties) de dimension d :

$$\xi^{\alpha\vec{x}}(t) \stackrel{\text{def}}{=} \xi^\alpha(\vec{x}, t); \quad \alpha, \beta, \dots = 1, 2, \dots, \omega \\ \vec{x} \in \mathbb{R}^d. \quad (1.1.4)$$

Même ainsi porté en argument, \vec{x} reste un indice, alors que t est un paramètre.

On appellera *variables géométriques* des quantités qui sont déterminées par la *position d'un point remarquable*, c'est-à-dire essentiellement par la position de corps extérieurs au système : par exemple, le *volume* d'un système est évidemment déterminé de cette façon. Moins apparent, la *masse* du système entre aussi au nombre de ces variables, par la méthode de préparation suivante : au zéro absolu, tous les corps se trouvant cristallisés, on découpe dans le cristal le volume approprié. Les variables qui n'appartiennent pas à cette classe, qui sont donc les quantités se rapportant essentiellement à des caractéristiques internes du système, seront dites simplement *non géométriques*.

Nous distinguerons également entre *variables intensives*, qui sont indépendantes de la taille du système, c'est-à-dire de sa masse ou du nombre des particules qui le constituent, et *variables extensives* qui dépendent de cette taille. Plus précisément, $\xi^\alpha(t)$ est extensive si elle est la somme de ces mêmes variables définies sur tous les *sous-systèmes* Σ^A constitutifs du système Σ :

$$\xi^\alpha(t) \text{ extensive} \iff \text{si } \Sigma = \sum_A \Sigma^A \text{ alors } \xi^\alpha(t) = \sum_A \xi^{A\alpha}(t). \quad (1.1.5)$$

⁽⁶⁾A ce propos, voir R. Giles : *Mathematical Foundations of Thermodynamics*, Pergamon (1964).

Nous appellerons encore *fonction d'état* ou *observable* F une fonction dépendant explicitement de l'état et de l'état seulement :

$$F : \xi^\cdot(t) \mapsto F[\xi^\cdot(t)] \stackrel{\text{def}}{=} F(t). \quad (1.1.6)$$

Nous supposons toujours que nous disposons au moins de Ω , $\Omega < \infty$, observables indépendantes $F^1, F^2, \dots, F^\Omega$ de façon à calculer de manière univoque les variables d'état $\xi^\alpha(t)$

$$\xi^\alpha(t) : \{F^1(t), F^2(t), \dots, F^\Omega(t)\} \mapsto \xi^\alpha[F^1(t), F^2(t), \dots, F^\Omega(t)]. \quad (1.1.7)$$

En particulier, nous prendrons souvent les variables $\xi^\alpha(t)$ elles-mêmes comme observables.

Enfin, un état est dit *stationnaire* si ses variables d'état sont constantes dans le temps, et d'*équilibre* s'il est stationnaire et s'il n'existe aucun courant stationnaire dû à des sources extérieures.

Nous pouvons maintenant revenir au déterminisme laplacien, et aux conditions qu'il impose à l'état d'un système.

a) La première porte sur les équations de mouvement de variables d'état. En toute généralité :

$$\dot{\xi}^\alpha(t) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{d}{dt} \xi^\alpha(t) = \varphi^\alpha[\xi^\cdot(t), t]. \quad (1.1.8)$$

Elles peuvent dépendre explicitement du temps. Mais comme le système est isolé, c'est-à-dire sans interaction d'aucune sorte avec le monde extérieur (une définition précise de cette notion sera permise par le premier principe), il y a *homogénéité du temps* : l'époque à laquelle on connaît l'état de Σ n'influe pas sur son évolution (figure 1.1.2).

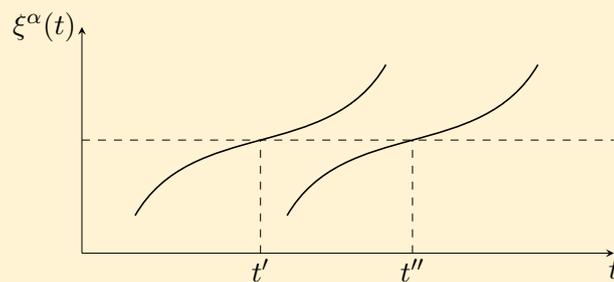


Fig. 1.1.2 Homogénéité du temps.

Ainsi faut-il que *les vitesses des variables d'état* soient des *observables*,

$$\dot{\xi}^\alpha(t) \stackrel{\text{doit}}{=} \varphi^\alpha[\xi^\cdot(t)]. \quad (1.1.9)$$

b) Le déterminisme laplacien impose une condition semblable aux *changements* admissibles des variables d'état : ils doivent être *observables*.

Soit la transformation de variable⁽⁷⁾ :

$$\xi'^{\alpha}(t) = \psi'^{\alpha}[\xi^{\cdot}(t), t] \quad (1.1.10)$$

admettant la transformation inverse

$$\xi^{\alpha}(t) = \psi^{-1\alpha}[\xi'^{\cdot}(t), t]. \quad (1.1.11)$$

L'équation de mouvement de la nouvelle variable est :

$$\begin{aligned} \xi'^{\alpha}(t) &= \frac{d}{dt} \xi'^{\alpha}(t) = \frac{\partial}{\partial \xi^{\alpha}} \psi'^{\alpha}[\dots] \dot{\xi}^{\alpha} + \frac{\partial}{\partial t} \psi'^{\alpha}[\dots] \\ &= \varphi'^{\alpha}[\xi^{\cdot}(t), t]. \end{aligned} \quad (1.1.12)$$

Mais par a), $\xi'^{\alpha}(t)$ doit être observable, donc aussi $\xi^{\alpha}(t)$:

$$\xi'^{\alpha}(t) \stackrel{\text{doit}}{=} \psi'^{\alpha}[\xi^{\cdot}(t)]. \quad (1.1.13)$$

c) Enfin nous pouvons appliquer ce qui précède à la *transformation du temps* même, qui est un paramètre.

Soit la transformation :

$$g : t \mapsto g(t) = t' \quad (1.1.14)$$

admettant la transformation inverse

$$g^{-1} : t' \mapsto g^{-1}(t') = t. \quad (1.1.15)$$

i) La conservation de la structure d'ordre de la droite du temps (1.1.1) impose d'abord à $g(t)$ la condition de *monotonie croissante*

$$\frac{dg(t)}{dt} > 0. \quad (1.1.16)$$

ii) Mais le déterminisme laplacien impose davantage. La transformation du temps peut changer l'état du système : décrit par $\xi^{\cdot}(t)$ dans le référentiel t , cet état doit être égal à sa description $\xi'^{\cdot}(t)$ dans le référentiel t' . Ainsi, pour une variable d'état

$$\xi'^{\alpha}(t') \stackrel{\text{doit}}{=} \xi^{\alpha}(t), \quad (1.1.17)$$

et la condition a) entraîne :

$$\begin{aligned} \xi'^{\alpha}(t') &= \frac{d}{dt'} \xi'^{\alpha}(t') = \frac{d}{dt} \xi^{\alpha}(t) \frac{dt}{dt'} = \varphi^{\alpha}[\xi^{\cdot}(t)] \frac{dg^{-1}(t')}{dt} \\ &\stackrel{\text{doit}}{=} \varphi^{\alpha}[\xi^{\cdot}(t)], \end{aligned} \quad (1.1.18)$$

⁽⁷⁾Toutes les fonctions envisagées, sauf mention expresse, sont réelles, définies sur les réels et de classe C^{∞} .

ce qui impose la *linéarité de la transformation du temps*. En effet, la condition (1.1.18) ne peut être remplie que si dt/dt' est une *constante* a^{-1} , c'est-à-dire si

$$g(t) = t' = a \cdot (t + t_0). \quad (1.1.19)$$

La transformation peut consister seulement en un changement de l'unité de temps⁽⁸⁾ et en un déplacement de l'origine. Comme a peut être > 0 ou < 0 , l'inversion du temps ($a = -1; t_0 = 0$) est donc admissible.

1.2 Entropie et deuxième principe :

a) évolution et b) équilibre

Comme nous venons de le voir, malgré les restrictions qu'il impose aux observables et au temps, le déterminisme laplacien reste impuissant à décrire le phénomène de la *flèche du temps*. C'est le *deuxième principe* qui détermine cette flèche, à condition de le formuler non seulement pour indiquer l'*évolution* du système, ce qui est encore insuffisant pour obtenir la flèche du temps, mais aussi pour préciser que cette évolution se fait *vers un état d'équilibre*. C'est donc à cause de son rapport étroit avec le temps que nous exposerons le deuxième principe avant le premier, rompant ainsi avec l'ordre de présentation institué par Helmholtz, mais en accord avec l'ordre chronologique : le mémoire de Sadi Carnot⁽⁹⁾ précède d'une vingtaine d'années les travaux de Mayer et de Joule sur l'équivalence mécanique de la chaleur. Pour éviter tout malentendu, nous conserverons néanmoins les dénominations traditionnelles.

Nous formulons donc le deuxième principe en deux parties : 2a) *évolution* et 2b) *équilibre*. Il est à remarquer que la condition *d'isolement* n'est pas la même d'une partie à l'autre : alors qu'il est *total* en 2b), il n'est que *partiel* en 2a); il y est seulement *adiabatique* : des interactions de type *géométrique* sont admissibles. Mais nous le répéterons encore une fois : c'est avec l'énoncé du premier principe que nous pourrions définir sans ambiguïté ces notions⁽¹⁰⁾. Comme « isolé » est une condition plus forte que « adiabatiquement isolé », nous noterons l'expression : « le système est adiabatiquement fermé » par $\Sigma = \Sigma_0$ et l'expression : « le système est isolé » par « $\Sigma = \Sigma_{00}$ ».

Enoncé du second principe

Pour tout système, il existe une *fonction d'état extensive* S : l'*entropie du système*, qui satisfait aux deux conditions suivantes :

⁽⁸⁾Cette unité est déterminée par un phénomène périodique de période t' , c'est-à-dire tel que $\xi^\alpha(t + t') = \xi^\alpha(t)$ pour tout α . Pour la seconde, $[t] = \text{sec}$, on a passé de l'année tropique à la pulsation d'une ligne d'un spectre Zeemann.

⁽⁹⁾« Réflexions sur la puissance du feu et les moyens propres à développer cette puissance » (1824).

⁽¹⁰⁾Et de ce fait, on pourra toujours arguer que, logiquement, le premier principe reste bien le premier !

2a) *Principe d'évolution* : si le système est adiabatiquement fermé, S est une fonction monotone non décroissante du temps.

2b) *Principe d'équilibre* : si le système fini est isolé, S a un *maximum fini* dans le futur lointain.

Formulation du second principe

$$\forall \Sigma, \exists S = S(t), S = \sum_A S^A :$$

$$2a) \quad \dot{S}(t) = \frac{d}{dt} S(t) \geq 0 \text{ pour } \Sigma = \Sigma_0, \quad (1.2.1)$$

$$2b) \quad \lim_{t \rightarrow +\infty} S(t) = S' = \max < \infty \text{ pour } \Sigma = \Sigma_{00}^{(11)}.$$

La plupart des traités ne donnent pour le deuxième principe que le principe d'évolution 2a). Nous allons montrer que cela est insuffisant pour attribuer une flèche au temps.

En effet, si nous pratiquons un renversement du temps $\mathbf{T} : t \mapsto t' = -t$, nous avons suffisamment de liberté pour introduire une entropie $'S(t')$ qui soit fonction monotone non-décroissante de t' ; il nous suffit de compléter l'opération \mathbf{T} par son effet sur l'entropie :

$$\mathbf{T} : S(t) \mapsto g(S(t)) \text{ avec } \frac{dg(S(t))}{dS} < 0.$$

En particulier, le choix :

$$\mathbf{T} : \begin{cases} t \mapsto t' = -t \\ S(t) \mapsto 'S(t) = -S(t) \end{cases} \quad (1.2.2)$$

donne lieu à la figure (1.2.1) :

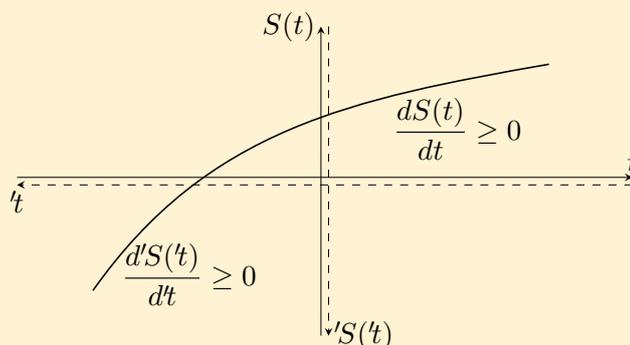


Fig. 1.2.1 Principe d'évolution 2a) ; la même courbe admet les deux sens de parcours.

⁽¹¹⁾La topologie est celle de \mathbb{R} ; elle sera à préciser dans le cas continu.

C'est la deuxième partie du principe, celle qui fixe un maximum pour l'état d'équilibre, qui rompt cette symétrie. En effet, le renversement du temps ne transforme pas le maximum en un minimum. C'est un fait d'expérience (ce qu'on appelle parfois, le troisième principe) que l'entropie présente *une borne inférieure*; mais cette borne inférieure *n'est pas un minimum*. En effet, si le système se trouve dans son état fondamental attribué à cette borne inférieure, il ne peut en sortir que si son *isolement est rompu*⁽¹²⁾; mais alors la condition 2b) n'est pas satisfaite dans son intégrité. Nous avons donc la figure (1.2.2).

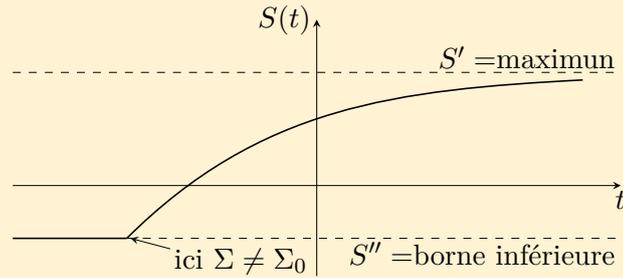


Fig. 1.2.2 Principe d'équilibre 2b).

De la même façon que le déterminisme laplacien impose des restrictions aux transformations des observables et du temps, le deuxième principe limite le nombre des transformations admissibles de l'entropie, c'est-à-dire celles de ces transformations qui laissent précisément invariant le deuxième principe.

Soit la transformation :

$$g : S \mapsto g(S) = 'S. \quad (1.2.3)$$

- i) En ce qui concerne l'invariance de 2a), c'est-à-dire la *monotonie* non décroissante de l'entropie par rapport au temps, notre discussion sur la flèche du temps nous a déjà livré la condition :

$$\frac{dg(S)}{dS} \begin{matrix} \leq \\ \geq \end{matrix} 0 \text{ si } a \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} 0, \quad (1.2.4)$$

où a est le coefficient de la transformation linéaire du temps (1.1.19). L'invariance de 2b) donne la même condition.

- ii) Mais l'invariance du caractère *d'extensivité* de l'entropie impose à la transformation $g(S)$ d'être *linéaire*. En effet, si nous désignerons par S^A la restriction de S au sous-système Σ^A et par $'S^A = g(S^A)$ la restriction induite sur $'S$, nous devons avoir la suite d'égalités :

$$'S = g(S) = g\left(\sum_A S^A\right) = \sum_A 'S^A = \sum_A g(S^A) \quad (1.2.5)$$

qui n'est satisfaite que si $g(S)$ est linéaire, c'est-à-dire si

$$'S^A = b \cdot (S^A + S^A_0) \quad (13), \quad (1.2.6)$$

⁽¹²⁾Le cas quantique est différent : il y a possibilité d'excitation spontanée!

^{(13)' S est donc une fonction linéaire et monotone de S , comme t l'est de t . Cela ne signifie pourtant pas que t soit extensif (voir relativité générale).}

soit encore

$$'S = b \cdot (S + S_0) \text{ avec } S_0 = \sum_A S_0^A. \quad (1.2.7)$$

L'entropie d'un système (ou d'un sous-système) n'est *définie*, une fois l'unité fixée, qu'à *une constante additive près*.

iii) Enfin, la compatibilité de i) et de ii) entraîne la condition

$$\frac{b}{a} > 0. \quad (1.2.8)$$

1.3 Energie et premier principe

Pour un système isolé, nous l'avons vu à propos du déterminisme laplacien, le temps est homogène. Cette homogénéité du temps est reliée à la conservation au cours du temps d'une grandeur caractéristique du système : son énergie H . C'est une grandeur extensive, fonction d'état⁽¹⁴⁾.

Enoncé du premier principe

Pour tout système, il existe une fonction d'état extensive H : l'énergie du système, qui satisfait à la condition suivante :

Pour tout système, il existe une fonction extensive H : l'énergie du système qui satisfait à la condition suivante :

si le système est isolé, alors H est *constante*.

Formulation du premier principe

$$\begin{aligned} \forall \Sigma, \exists H = H(t) = H[\xi(t)], \quad H = \sum_A H^A : \\ P(t) \stackrel{\text{def}}{=} \dot{H}(t) = \frac{dH(t)}{dt} = 0 \text{ pour } \Sigma = \Sigma_{00}, \end{aligned} \quad (1.3.1)$$

où $P(t)$ est la puissance fournie à Σ .

Nous pourrions indiquer la constance de l'énergie par une autre formulation, à savoir :

$$H(t) = H[\xi(t)] = H', \quad (1.3.2)$$

Mais la formulation au moyen de la puissance présente un double avantage :

- i) Elle indique clairement que l'énergie d'un système n'est *définie* qu'à *une constante additive près*, tout comme l'entropie.
- ii) Elle permet de préciser par quels processus l'énergie est fournie au système à partir du monde extérieur.

⁽¹⁴⁾Et de ce fait est déjà exclue la possibilité *d'un mouvement perpétuel de première espèce* : en effet, l'énergie ne serait pas une fonction d'état !

L'énergie peut être transmise soit *avec* variation des variables géométriques, et c'est *le travail* \mathcal{A} , soit *sans* variation de ces variables, et c'est *la chaleur* Q ⁽¹⁵⁾. Nous nous trouvons devant la décomposition suivante :

$$\dot{H}(t) = P(t) = P_{\mathcal{A}}(t) + P_Q(t), \quad (1.3.3)$$

avec $P_{\mathcal{A}}(t)$ la puissance géométrique et $P_Q(t)$ la puissance non géométrique, soit, de façon équivalente après multiplication de (1.3.3) par un intervalle de temps $\delta t > 0$:

$$dH[\xi \cdot(t)] = \delta\mathcal{A} + \delta Q, \quad (1.3.4)$$

où dH est la différentielle exacte de la fonction d'état $H[\xi \cdot(t)]$ tandis que $\delta\mathcal{A}$ et δQ sont des variations introduites de telle façon que soient définis les rapports :

$$P_{\mathcal{A}}(t) = \delta\mathcal{A}/\delta t \quad \text{et} \quad P_Q(t) = \delta Q/\delta t. \quad (1.3.5)$$

Mais conformément à ce que nous avons dit, $P_{\mathcal{A}}(t)$ et $\delta\mathcal{A}$ s'expriment en termes de vitesses ou des variables géométriques. Nous ferons désormais la *convention* de restreindre l'emploi de la notation $\xi^\alpha(t)$ pour *désigner seulement les variables géométriques*; nous indiquerons d'une autre façon les variables qui ne sont pas géométriques. Ainsi :

$$\begin{aligned} P_{\mathcal{A}}(t) &\stackrel{\text{def}}{=} \Xi_\alpha^{(ext)}(t) \dot{\xi}^\alpha \\ &\text{ou} \\ \delta\mathcal{A} &\stackrel{\text{def}}{=} \Xi_\alpha^{(ext)}(t) \delta\xi^\alpha \end{aligned} \quad (1.3.6)$$

où nous introduisons les *forces généralisées extérieures (ou incidentes)* au système $\Xi_\alpha^{(ext)}(t)$ correspondant aux déplacements $\delta\xi^\alpha$. Ces forces s'expriment par les variables d'état de corps extérieurs au système considéré Σ . Par conséquent, relativement à Σ , en général ce *ne sont pas des fonctions d'état*, ce sont seulement des *fonctions données du temps*.

La relation (1.3.6) spécifie également $P_Q(t)$ et δQ par contrecoup : c'est la puissance et la variation d'énergie fournies au système *qui n'ont pas la forme* (1.3.6).

Nous tenons à souligner la relation du *signe* de $\delta\mathcal{A}$ et δQ avec le système. Pour des raisons historiques (la machine à vapeur produit du travail en consommant de la chaleur), bien des traités prennent $\delta\mathcal{A} > 0$ pour le travail produit par Σ et $\delta Q > 0$ pour la chaleur fournie à Σ . Cette convention ne fait que compliquer les raisonnements. Notre relation (1.3.4) indique clairement que nous donnons le même signe au travail et à la chaleur suivant qu'ils sont tous deux fournis à Σ ou produits par Σ . Un $dH > 0$ représente une élévation de l'énergie du système; $\delta\mathcal{A} > 0$ et $\delta Q > 0$ *sont la variation de travail et la variation de chaleur fournies au système*.

La relation (1.3.3) nous met en mesure de définir de façon précise les notions de « système isolés $\Sigma = \Sigma_{00}$ » et de système « adiabatiquement fermé $\Sigma = \Sigma_0$ ».

⁽¹⁵⁾ \mathcal{A} pour l'allemand Arbeit : travail ; Q est la notation traditionnelle.

⁽¹⁶⁾ Nous utilisons la convention sommatoire d'Einstein : il faut sommer sur un indice répété en haut (contravariant) et en bas (covariant).

Un système est *isolé* si, *simultanément*, sa *puissance mécanique* et sa *puissance thermique* sont nulles⁽¹⁷⁾. Un système est *adiabatiquement fermé* si seule sa *puissance thermique* est nulle. En formules :

$$\begin{aligned} P_A(t) = 0 \text{ et } P_Q(t) = 0 &\iff \Sigma = \Sigma_{00} \\ P_Q(t) = 0 &\iff \Sigma = \Sigma_0. \end{aligned} \tag{1.3.7}$$

Généralisation du premier principe

La conservation de l'énergie H est reliée à l'homogénéité du temps. On sait que celle de la quantité de mouvement $\overleftarrow{\Pi}$ est reliée à l'homogénéité de l'espace, et celle du moment cinétique \overrightarrow{M} à l'isotropie de l'espace. Aussi conviendrons-nous de *généraliser le premier principe de façon à englober toutes les grandeurs extensives qui sont conservées*.

Par conséquent, pour un système Σ *isolé dans l'espace homogène et isotrope* à d dimensions ($d = 3$ pour l'espace physique), les composantes Π_i du vecteur covariant quantité de mouvement $\overleftarrow{\Pi}$, et les $(1/2)d(d-1)$ ($= 3$) composantes $M_{[ik]}$ du tenseur antisymétrique moment cinétique \overrightarrow{M} (vecteur axial) se conservent. De plus, si ce système est substantiel⁽¹⁸⁾, de la *covariance de Galilée* (voir section 2.5), il suivra également la conservation de la masse inerte M du système, un scalaire comme l'énergie H .

1.4 L'élément de système Σ^A

Notre nouvelle convention de ne désigner par $\xi(t)$ que l'état des variables géométriques nous oblige à récrire la relation (1.3.4) sous la forme

$$dH[\dots, \xi(t)] = \delta\mathcal{A} + \delta Q, \tag{1.4.1}$$

où les 3 points représentent un certain nombre de variables non géométriques encore à préciser. Les systèmes les plus simples sont évidemment ceux où il suffit d'*une seule* variable non géométrique pour compléter la donnée de l'état. Ce sera précisément *notre postulat*⁽¹⁹⁾ que les *éléments de système* Σ^A qui constituent les plus petites parties en lesquelles on puisse décomposer le système Σ possèdent *une seule variable non géométrique*.

⁽¹⁷⁾La condition $\dot{H}(t) = 0$ ne suffit pas à définir l'isolement d'un système. Par exemple, l'énergie du gaz parfait ne dépend que de la température. Par conséquent le système peut subir une compression isotherme à énergie constante : il relâche de la chaleur. On se trouve devant la situation où $\dot{H}(t) = 0 = P_A(t) + P_Q(t)$, avec $P_A(t) = -P_Q(t) \neq 0$: un tel système n'est manifestement pas isolé.

⁽¹⁸⁾Substance, du latin *quod substans*.

⁽¹⁹⁾Le fait que cette proposition constitue un postulat est pleinement reconnu par I. Bazarow (loc. cit.). Cet auteur utilise la température absolue T comme variable non géométrique du sous-système.

Cette variable non géométrique doit nous renseigner de façon intrinsèque sur l'état interne de l'élément de système Σ^A . Certains auteurs introduisent à ce point la température absolue T^A de Σ^A . Nous préférons prendre pour *variable non géométrique de Σ^A son entropie S^A* . Ce faisant, nous utilisons pleinement, d'abord l'extensivité de l'entropie $S = \sum_A S^A$, ensuite la remarque faite à la section 1.1 que nous pouvons toujours prendre pour fonction d'état une variable d'état.

Ainsi, si le deuxième principe introduit l'entropie S de Σ comme fonction d'état, le postulat sur les éléments de système introduit l'entropie S^A de Σ^A comme unique variable d'état non géométrique.

Pour résumer, nous formulerons le postulat sur les *élément de système* Σ^A de la manière suivante :

$$\Sigma^A \text{ est un élément de système } \iff \text{état de } \Sigma^A = \{S^A(t), \xi^\cdot(t)\}. \quad (1.4.2)$$

L'indexation par A de la variable non géométrique, mais non des variables géométriques, souligne une *différence essentielle* quant aux interactions, qui permet de préserver l'extensivité de l'énergie. En effet, l'entropie est indexée par A , car elle caractérise l'élément de système Σ^A *indépendamment* de la valeur de l'entropie dans tous les autres éléments de système Σ^B , avec $B \neq A$, conformément à la nature extensive de cette grandeur. En revanche, les variables géométriques ξ^α ne sont pas indexées par A , car elles *dépendent* également des autres sous-systèmes dans la mesure où ceux-ci *interagissent* géométriquement avec Σ^A . Cette manière de tenir compte des interactions présente l'avantage de préserver l'extensivité de l'énergie. En effet, l'énergie H^A de Σ^A s'écrit

$$\forall A : H^A(t) = H^A[S^A(t), \xi^\cdot(t)]. \quad (1.4.3)$$

Les interactions possibles étant incluses dans la dépendance des $\xi^\cdot(t)$ énergies des autres éléments de système, il n'est donc pas nécessaire d'introduire des énergies H^{AB} d'interaction géométrique entre Σ^A et Σ^B , ce qui assure l'extensivité de l'énergie H du système entier :

$$H(t) = \sum_A H^A(t) = H[S^1(t), \dots, S^\Omega(t), \xi^\cdot(t)]. \quad (1.4.4)$$

L'énergie est ainsi, en toute généralité, une fonction des Ω entropies $S^A(t)$ et des ω variables géométriques $\xi^\alpha(t)$.

Mais avant d'entreprendre l'étude du système entier Σ , nous allons nous occuper de l'évolution de l'élément de système Σ^A .

Notre but est, *au moyen des deux principes, d'obtenir en principe les $\omega + 1$ équations de mouvement de Σ^A* , une pour l'entropie $S^A(t)$ et ω pour les variables géométriques $\xi^\alpha(t)$. Si le principe d'évolution 2a) donne la première, en revanche le principe d'équilibre 2b) permet de connaître l'état final de Σ^A sans avoir à passer par la connaissance explicite des $\xi^\alpha(t)$.

1. — Du premier principe, le sous-système étant isolé $\Sigma^A = \Sigma_{00}^A$, nous tirons :

$$0 = \dot{H}^A[S^A(t), \xi^\cdot(t)] = \frac{\partial H^A[\dots]}{\partial S^A} \dot{S}^A + \frac{\partial H^A[\dots]}{\partial \xi^\alpha} \dot{\xi}^\alpha, \quad (1.4.5)$$

où \dot{H}^A est une observable, comme l'impose la relation (1.1.9) due au déterminisme laplacien. Nous posons alors les définitions suivantes :

$$H_{,S^A}^A \equiv \frac{\partial H^A[\dots]}{\partial S^A} \stackrel{\text{def}}{=} T^A[S^A, \xi^\cdot] \quad (1.4.6)$$

est la *température absolue* T^A de Σ^A (la justification sera donnée plus loin) ;

$$H_{,\alpha} \equiv \frac{\partial H^A[\dots]}{\partial \xi^\alpha} \stackrel{\text{def}}{=} -\Xi_\alpha^{A(el)}[S^A, \xi^\cdot], \quad (1.4.7)$$

où $\Xi_\alpha^{A(el)}$ est la *force élastique généralisée* correspondant à la variable géométrique ξ^α . La *force d'inertie*, s'il y a lieu, y figure de la façon suivante : quand v est variable d'état avec r , on posera

$$H_{,v} \dot{v} = -\Xi_v^{(el)} \dot{v} \stackrel{\text{def}}{=} \Xi^{(inertie)} \dot{r}$$

dans la mesure où $H_{,v} = Mv$ (cf. point matériel, section 1.5).

Température absolue et force élastique sont ainsi des *fonctions d'état*⁽²⁰⁾.

De (1.4.5), nous tirons de l'équation de mouvement pour S^A , qui doit être encore une observable :

$$\dot{S}^A = \dot{S}^A[S^A(t), \xi^\cdot(t)] = \tau^A[\dots] \Xi_\alpha^{A(fr)} \dot{\xi}^\alpha, \quad (1.4.8)$$

où nous avons introduit les grandeurs suivantes :

$$\tau^A[S^A, \xi^\cdot] \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{T^A[\dots]} \quad (1.4.9)$$

est la *température naturelle* τ^A de Σ^A . C'est une *fonction d'état, continue* (alors que T^A présente une coupure en $T^A = 0$: voir discussion plus loin). Ensuite, $\Xi_\alpha^{A(fr)}[S^A, \xi^\cdot]$ est la *force de frottement généralisée* correspondant à la variable géométrique ξ^α , introduite de façon à assurer l'équilibre des forces pour le système fermé :

$$\forall \alpha : (\Xi^{A(el)} + \Xi^{A(fr)})[S, \xi^\cdot] = 0. \quad (1.4.10)$$

C'est dans ce cas une *fonction d'état* également.

⁽²⁰⁾ Ainsi, pour Σ^A , le premier principe s'énonce :

$$dH^A = T^A dS^A - \Xi_\alpha^{A(el)} d\xi^\alpha = \delta\mathcal{A}^A + \delta Q^A$$

et le cas des transformations réversibles $T^A dS^A = \delta Q^A$ peut donc se traiter sans recours au deuxième principe !

2. — Utilisons maintenant l'inégalité $dS^A/dt \geq 0$, que nous fournit le principe d'évolution 2a), en n'oubliant pas que la condition de fermeture adiabatique $\Sigma^A = \Sigma_0^A$ autorise la présence de forces extérieures (d'origine géométrique) dépendant explicitement du temps. Nous ne nous trouvons plus, de ce fait, dans les conditions d'isolement nécessaire à l'établissement du déterminisme laplacien. Par conséquent, c'est la relation générale (1.1.8) qu'il nous faut prendre en considération ici, où l'équation de mouvement des variables et les fonctions d'état dépend explicitement du temps. Ainsi,

$$\begin{aligned}\dot{\xi}^\alpha &= \dot{\xi}^\alpha[S^A(t), \xi^\cdot(t), t] \\ \text{et} \\ \dot{S}^A &= \dot{S}^A[S^A(t), \xi^\cdot(t), t]\end{aligned}\tag{1.4.11}$$

ne sont plus des observables au sens de (1.1.6). Cependant, la température et les forces élastiques restent des fonctions d'état en tout temps, puisque, par principe, l'énergie H^A en est une, à chaque instant t . En revanche, la puissance \dot{H}^A n'est plus une observable au sens de (1.1.6), puisque y figure des forces extérieures dépendant explicitement du temps. On a :

$$\begin{aligned}\dot{H}^A(t) &= \dot{H}^A[S^A(t), \xi^\cdot(t), t] \\ &= T^A[S^A(t), \xi^\cdot(t)]\dot{S}^A[S^A(t), \xi^\cdot, t] - \Xi_\alpha^{A(el)}[S^A(t), \xi^\cdot(t)]\dot{\xi}^\alpha[S^A(t), \xi^\cdot(t), t] \\ &= P_A^A(t) = \Xi_\alpha^{A(ext)}(t)\dot{\xi}^\alpha[S^A(t), \xi^\cdot, t].\end{aligned}\tag{1.4.12}$$

A nouveau, nous introduisons une force de frottement généralisée de manière que les forces satisfassent au principe d'équilibre en tout temps t :

$$\forall \alpha, \forall t : \Xi_\alpha^{A(el)}[S^A(t), \xi^\cdot(t)] + \Xi_\alpha^{A(ext)}(t) + \Xi_\alpha^{A(fr)}[S^A(t), \xi^\cdot(t), t] = 0,\tag{1.4.13}$$

dont la relation (1.4.10) constitue un cas particulier ($\Sigma = \Sigma_{00}$ entraîne l'absence de force extérieures). La force de frottement n'est plus une fonction d'état, puisqu'elle dépend maintenant explicitement du temps (cependant, si elle disparaît, autre cas particulier, celui des transformations réversibles, alors la force extérieure devient elle-même une fonction d'état!).

Ainsi, généralisant l'équation de mouvement (1.4.8) pour S^A de façon qu'elle satisfasse à la condition imposée par le principe 2a) :

$$\dot{S}^A = \tau^A[S^A(t), \xi^\cdot(t)](\Xi_\alpha^{A(fr)}\dot{\xi}^\alpha)[S^A(t), \xi^\cdot(t)] \geq 0,\tag{1.4.14}$$

nous sommes amenés à faire de \dot{S}^A une *forme quadratique semi-définie non négative* en les vitesses des variables géométriques $\dot{\xi}^\alpha$. Pour cela, nous posons :

$$\Xi_\alpha^{A(fr)}[S^A(t), \xi^\cdot(t)] \stackrel{\text{def}}{=} -\lambda_{\alpha\beta}^A[S^A(t), \dot{\xi}^\cdot(t)]\dot{\xi}^\beta[S^A(t), \xi^\cdot(t), t],\tag{1.4.14 bis}$$

où les coefficients $\lambda_{\alpha\beta}^A[S^A(t), \xi^\cdot(t)]$ sont des *fonctions d'état* généralisant le *coefficient de frottement*. En effet, la dépendance explicite du temps de la force généralisée se trouve entièrement reportée dans les vitesses des variables géométriques $\dot{\xi}^\alpha[S^A(t), \xi^\cdot(t), t]$.

En définitive,

$$I^A(t) \stackrel{\text{def}}{=} \dot{S}^A[S^A, \xi, t] = (-\tau^A \lambda_{\alpha\beta}^A)[S^A, \xi](\dot{\xi}^\alpha \dot{\xi}^\beta)[S^A, \xi, t] \geq 0. \quad (1.4.15)$$

On voit que, dans cette forme, seule intervient la partie symétrique $\lambda_{(\alpha\beta)}^A$ des coefficients $\lambda_{\alpha\beta}^A$. Nous conviendrons d'écrire cette forme quadratique dans la notation suivante :

$$\{-\tau^A \lambda_{(\alpha\beta)}^A\} = \{\lambda_{(\alpha\beta)}^A / T^A\} \geq 0^{(21)}. \quad (1.4.16)$$

Le *signe des coefficients de frottement dépend donc de celui de la température*. En particulier, tous les coefficients de frottement diagonaux $\lambda_{\alpha\alpha}^A$ ont le signe de T^A .

La notation I^A représente le nom que nous donnerons à \dot{S}^A pour le sous-système adiabatiquement fermé $\Sigma^A = \Sigma_0^A$. C'est la « source d'entropie » intérieure à Σ^A , et nous l'appellerons *irréversibilité intérieure de Σ^A* ⁽²²⁾.

3. — Etudions enfin la restriction qu'impose à Σ^A le principe d'équilibre 2b).

A nouveau, le sous-système doit être isolé : $\Sigma^A = \Sigma_{00}^A$.

Nous avons donc à chercher *le maximum de l'entropie S^A avec la contrainte sur l'énergie H^A* :

$$S^A = S_{\max}^A \quad \text{avec} \quad H^A = H^{A'}. \quad (1.4.17)$$

De la contrainte sur H^A , nous pouvons éliminer l'entropie comme fonction des variables géométriques $S^A[\xi]$ et demander l'existence d'un état géométrique $\xi_{(0)}$ pour lequel $S^A[\xi]$ prend une valeur maximale.

Nous nous trouvons donc devant les relations suivantes :

a) La condition de stationnarité pour l'entropie, donnée par la nullité de la première variation de $S^A[\xi]$

$$\delta^{(1)} S^A[\xi] = S_{,\alpha}^A[\xi] \delta \xi^\alpha \stackrel{\text{doit}}{=} 0. \quad (1.4.18)$$

b) La condition de maximum pour l'entropie donnée par la non-positivité de la deuxième variation de $S^A[\xi]$

$$\delta^{(2)} S^A[\xi] = S_{,\alpha\beta}^A[\xi] \delta \xi^\alpha \delta \xi^\beta \stackrel{\text{doit}}{\leq} 0. \quad (1.4.19)$$

c) Au lieu de calculer directement $S^A[\xi]$, il nous suffit d'ailleurs d'en connaître les dérivées partielles $S_{,\alpha}^A[\xi]$, en utilisant la variation de la contrainte

$$dH^A[S^A, \xi] = T^A dS^A + H_{,\alpha}^A d\xi^\alpha \stackrel{\text{doit}}{=} 0. \quad (1.4.20)$$

La substitution de (1.4.18) dans (1.4.20) donne ces dérivées partielles

$$S_{,\alpha}^A[\xi] = -\frac{H^A[S^A, \xi]_{,\alpha}}{T^A[S^A, \xi]}. \quad (1.4.21)$$

⁽²¹⁾ Nous rappelons le critère des formes quadratiques semi-définies non négatives. Pour qu'une forme quadratique semi-définie soit non négative, il faut et il suffit que tous les déterminants issus de la matrice caractérisant cette forme et possédant pour éléments diagonaux des éléments diagonaux de celle-ci soient non négatifs. De même, tous les mineurs sont ≥ 0 .

⁽²²⁾ Pour les transformations réversibles, voir section 1.11.

La condition de stationnarité de l'entropie entraîne donc la *stationnarité de l'énergie par rapport aux variables géométriques* :

$$\Xi_{\alpha}^{A(el)}[S^A, \xi^{\cdot}] = -H_{,\alpha}^A[S^A, \xi^{\cdot}] = 0. \quad (1.4.22)$$

Pour la seconde variation de l'entropie, comme la température est une fonction d'état $T^A[S^A, \xi^{\cdot}]$, il faut la varier ; mais puisque $H_{,\alpha}^A[S^A, \xi^{\cdot}] = 0$, on a simplement :

$$S_{,(\alpha\beta)}^A[S^A, \xi^{\cdot}] = -\frac{H_{,\alpha\beta}^A[S^A, \xi^{\cdot}]}{T^A[S^A, \xi^{\cdot}]} \quad (1.4.23)$$

La condition de maximum de l'entropie entraîne donc *le minimum* (resp. maximum) *de l'énergie pour $T^A > 0$* (resp. pour $T^A < 0$) *par rapport aux variables géométriques*. En effet, la forme quadratique (1.4.19) est égale à

$$\{S_{,(\alpha\beta)}^A[\xi^{\cdot}]\} = \{-H_{,\alpha\beta}^A[S^A, \xi^{\cdot}]/T^A[S^A, \xi^{\cdot}]\} \leq 0, \quad (1.4.24)$$

soit encore

$$\{H_{,(\alpha\beta)}^A[\dots]/T^A[\dots]\} \geq 0^{(23)}. \quad (1.5.25)$$

Nous avons indiqué la symétrie des coefficients $H_{,\alpha\beta}^A$. Ainsi les *coefficients diagonaux* $H_{,\alpha\alpha}^A$ *ont le signe de la température T^A* : physiquement, ils représentent les grandeurs d'inertie comme la masse inerte, la constante d'élasticité, etc. La détermination du signe de ces grandeurs relativement à celui de la température entraîne que la solution des équations différentielles converge seulement pour un sens du temps, ce qui donne lieu au phénomène de la flèche du temps. Mais plutôt que de rester dans le cas général, nous allons traiter un cas simple et particulièrement démonstratif, celui de l'oscillateur harmonique unidimensionnel avec frottement.

1.5 Exemple : l'oscillateur harmonique avec frottement

Considérons un oscillateur, c'est-à-dire une masse rigide et constante non nulle $M \neq 0$ en mouvement dans un espace unidimensionnel ($d = 1$), comme un élément de système thermodynamique. Son état est donc fixé par son entropie S et ses variables géométriques qui, dans ce cas, sont la coordonnée rectiligne r d'un de ses points remarquables et la vitesse v de ce point. Son énergie H a pour expression :

$$H = H[S, r, v] = \frac{1}{2}Mv^2 + U[S, r]. \quad (1.5.1)$$

La décomposition explicite de l'énergie en *énergie cinétique* $Mv^2/2$ et *énergie interne* $U[S, r]$, indépendante de la vitesse, sera justifié plus tard au cours de l'étude du système continu (section 3.2).

⁽²³⁾En changeant ainsi le signe de la forme quadratique, il faut prendre garde d'employer le critère des formes semi-définies avant de changer le signe !

1. — Du premier principe, l'oscillateur étant isolé, nous tirons

$$\begin{aligned} 0 = \dot{H}[S, r, v] &= H_{,S}[\dots] \dot{S} + H_{,r}[\dots] \dot{r} + H_{,v}[\dots] \dot{v} \\ &\stackrel{\text{def}}{=} T[\dots] \dot{S} - \Xi^{(el)}[\dots] \dot{r} + Mv\dot{v}, \end{aligned} \quad (1.5.2)$$

où les trois points entre crochets représentent l'ensemble des variables d'état, $\Xi^{(el)}$ est réservé au seul $\alpha = r$ et

$$\dot{S} = \dot{S}[S, r, v] = \tau[\dots] \Xi^{(fr)}[\dots]v \quad (1.5.3)$$

avec la condition d'équilibre des forces

$$M\dot{v} - (\Xi^{(el)} + \Xi^{(fr)})[\dots] = 0. \quad (1.5.4)$$

Conformément à la remarque suivant (1.4.7), nous avons introduit la force d'inertie $M\dot{v}$, grâce à la relation

$$\dot{r} \stackrel{\text{def}}{=} v \quad (1.5.5)$$

qui constitue ainsi l'équation de mouvement pour r . Celle pour S est donnée par (1.5.3) et celle pour v par (1.5.4).

2. — Pour le principe d'évolution 2a), l'oscillateur constitue seulement un système adiabaticquement fermé. Alors :

$$\dot{S}[S, r, v] = (\tau\Xi^{(fr)})[\dots]v \geq 0 \quad (1.5.6)$$

est rendu par la forme quadratique en v

$$I \stackrel{\text{def}}{=} \dot{S}[\dots] = (-\tau\lambda)[\dots]v^2 \geq 0, \quad (1.5.7)$$

où l'on a introduit le *coefficient de frottement* λ

$$\Xi^{(fr)}[\dots] \stackrel{\text{def}}{=} -\lambda[\dots]v \quad (1.5.8)$$

qui, par (1.5.7), doit avoir le même signe que la température absolue T :

$$(-\tau\lambda)[\dots] = (\lambda/T)[\dots] \geq 0. \quad (1.5.9)$$

Les équations de mouvement de S et de r restent des observables. Il n'en va plus de même de celle de v , à cause de l'introduction d'une force extérieure $\Xi^{(ext)}(t)$, fonction donnée du temps :

$$\dot{H}[S, r, v, t] = T[\dots] \dot{S} - \Xi^{(el)}[\dots] \dot{r} + Mv\dot{v} = \Xi^{(ext)}(t)v, \quad (1.5.10)$$

ce qui entraîne pour l'équilibre des forces

$$M\dot{v}[S, r, v, t] - (\Xi^{(el)}[S, r, v] + \Xi^{(fr)}[S, r, v, t] + \Xi^{(ext)}(t)) = 0. \quad (1.5.11)$$

3. — Enfin, l'oscillateur étant à nouveau un système isolé, le principe d'équilibre 2b) impose les relations suivantes :

Les relations (1.4.20) $H_{,\alpha}^A = 0$ s'expriment ici par

$$\begin{aligned} H_{,r} &= -\Xi^{(el)} = U_{,r}[S, r] \stackrel{\text{doit}}{=} 0 \\ \text{et} \\ H_{,v} &= Mv \stackrel{\text{doit}}{=} 0, \end{aligned} \tag{1.5.12}$$

c'est-à-dire par la nullité de la force élastique et de la vitesse. L'énergie H est stationnaire par rapport aux variables géométriques r et v , et l'énergie interne U est stationnaire par rapport à r .

Quant à la forme quadratique (1.4.23), elle se réduit à ses seuls termes diagonaux

$$\begin{aligned} H_{,vv}/T &= M/T \geq 0, \\ H_{,rr}/T &\stackrel{\text{def}}{=} a[S, r]/T \geq 0. \end{aligned} \tag{1.5.13}$$

La masse inerte M a le signe de la température T . Il en va de même de la constante élastique $a[S, r]$.

Pour $T > 0$, l'énergie H est minimale par rapport à r et à v (et l'énergie interne par rapport à r).

On peut maintenant chercher la loi du mouvement à l'approche de l'équilibre. A l'équilibre, l'état est donné par $\{S_{max}, \xi_0\}$, soit

$$\text{état d'équilibre} : \{S = S_{max}, r = r_0[S], v = 0\}. \tag{1.5.14}$$

En approximation linéaire de cet état, on peut écrire l'énergie comme

$$H[S, r, v] = \frac{1}{2}Mv^2 + \frac{1}{2}a_0(r - r_0)^2 + U_0, \tag{1.5.15}$$

où a_0 , r_0 et U_0 sont des fonctions de S seulement, l'indice $_0$ indiquant leur valeur à l'équilibre.

Alors l'équation de mouvement (1.5.4) pour v s'écrit

$$M\dot{v} - \Xi^{(el)} - \Xi^{(fr)} = M\ddot{r} + a_0(r - r_0) + \lambda_0\dot{r} = 0. \tag{1.5.16}$$

Les trois coefficients qui y figurent : la masse inerte M , la constante élastique a_0 et le coefficient de frottement λ_0 ont tous les trois le signe de la température absolue T d'après (1.5.13) et (1.5.9).

On peut donc écrire (1.5.16) sous la forme de l'équation différentielle bien connue :

$$\begin{aligned} (\ddot{r} - r_0) + 2\gamma(\dot{r} - r_0) + \omega_0^2(r - r_0) &= 0 \\ \text{avec} \\ 2\gamma = \frac{\lambda_0}{M} \geq 0 \text{ et } \omega_0^2 = \frac{a_0}{M} &\geq 0. \end{aligned} \tag{1.5.17}$$

Selon le signe de $\gamma^2 - \omega_0^2$, on se trouve devant un amortissement faible ou fort.

a) *Amortissement faible* : $\gamma^2 - \omega_0^2 < 0$.

L'équation caractéristique a deux racines complexes $-\gamma \pm i\hat{\omega}$ (avec $\hat{\omega}^2 = \omega_0^2 - \gamma^2$) et la solution est de la forme

$$(r - r_0)(t) = (r - r_0)(0)e^{-\gamma t} \cos(\hat{\omega}t + \delta). \quad (1.5.18)$$

L'équilibre s'établit de façon exponentielle pour le futur lointain $t \rightarrow +\infty$.

b) *Amortissement fort* : $\gamma^2 - \omega_0^2 \geq 0$.

L'équation caractéristique a deux racines réelles ($-\gamma_+$ et $-\gamma_- \leq 0$) et la solution est de la forme

$$(r - r_0)(t) = C_+ e^{-\gamma_+ t} + C_- e^{-\gamma_- t} \quad (1.5.19)$$

(où C_+ et C_- sont deux constantes). Dans ce cas également, l'équilibre s'établit de façon exponentielle pour le *futur lointain* ⁽²⁴⁾.

1.6 Principe d'évolution pour le système adiabatiquement fermé et courants de chaleur

Nous passons maintenant à l'étude du système entier Σ sur le même schéma que celle pour l'élément de système Σ_A .

Considérons d'abord le système adiabatiquement fermé $\Sigma = \Sigma_0$ et appliquons-lui le principe d'évolution 2a). La puissance thermique étant nulle, on a, pour $\Sigma = \Sigma_0$:

$$\begin{aligned} \dot{H}[S^1, \dots, S^\Omega, \xi, t] &= P_A(t) \\ 0 &= P_Q(t). \end{aligned} \quad (1.6.1)$$

Mais si le système entier est adiabatiquement fermé, il n'en va pas de même pour chacun de ses sous-systèmes Σ^A . De la chaleur peut passer des uns aux autres. Aussi devons-nous écrire

$$\dot{H}^A[S^A, \xi, t] = P_A^A(t) + P_Q^A(t) \quad (1.6.2)$$

avec la restriction

$$P_Q(t) = \sum_A P_Q^A(t) = 0. \quad (25) \quad (1.6.3)$$

La chaleur fournie à Σ^A ne pouvant venir que des autres éléments Σ^B , $B \neq A$, il est naturel d'introduire *le courant de chaleur provenant de Σ^B et aboutissant à Σ^A* , que nous désignons par P_Q^{AB} (avec $A \leftarrow B$). C'est une grandeur antisymétrique dans ses indices A et B , par sa définition même :

$$P_Q^{AB} = -P_Q^{BA} = P_Q^{[AB]}. \quad (1.6.4)$$

⁽²⁴⁾Un cas où l'équilibre est atteint dans un temps fini t_m est celui du frottement entre deux solides rigides (la fonction $r(t)$ est linéaire en t).

⁽²⁵⁾Dans la suite, nous omettons la référence explicite à la dépendance en t .

La puissance thermique fournie à Σ^A s'exprime donc par la somme suivante :

$$P_Q^A = \sum_B P_Q^{AB} \quad (1.6.5)$$

(évidemment $P_Q^{AA} = 0$).

Au lieu de (1.4.11), l'équation de mouvement de H^A s'écrit maintenant

$$\begin{aligned} \dot{H}^A[S^A, \xi, t] &= T^A[S^A, \xi] \dot{S}^A + H_{,\alpha}^A[S^A, \xi] \dot{\xi}^\alpha \\ &= \Xi_\alpha^{A(ext)}(t) \dot{\xi}^\alpha + P_Q^A(t), \end{aligned} \quad (1.6.6)$$

d'où l'on tire l'équation de mouvement de S^A en utilisant les notions d'irréversibilité intérieure I^A et de la température naturelle τ^A

$$\dot{S}^A = I^A - \tau^A P_Q^A \geq 0. \quad (1.6.7)$$

En multipliant par $\delta t > 0$ et en tenant compte du fait que $I^A \geq 0$, on obtient l'inégalité

$$dS^A \geq \frac{\delta Q^A}{T^A}. \quad (1.6.8)$$

C'est cette inégalité qui nous permet de donner à T^A , jusqu'ici une simple écriture pour $\partial H^A[\dots]/\partial S^A$, son sens physique de température absolue. Elle n'a de sens en effet que si l'élément de système Σ^A est en équilibre thermique, c'est-à-dire possède une température T^A .

Passant au principe d'évolution pour Σ , nous l'écrivons sous la forme

$$\dot{S} = \sum_A \dot{S}^A = \sum_A I^A + \frac{1}{2} \sum_A \sum_B I^{AB} \geq 0, \quad (1.6.9)$$

où nous avons introduit les sources mutuelles d'entropie I^{AB} , définies par la relation

$$I^{AB} \stackrel{\text{def}}{=} -(\tau^A - \tau^B) P_Q^{AB}. \quad (1.6.10)$$

Cette définition entraîne la symétrie des indices A et B :

$$I^{AB} = I^{BA} = I^{(AB)}. \quad (1.6.11)$$

Comme dans (1.6.9) les deux sommes sont indépendantes (l'échange de chaleur ne saurait modifier l'irréversibilité intérieure due au frottement des variables géométriques), il s'en suit que la double somme sur les sources mutuelles d'entropie doit également être non négative. On assure cette condition en posant

$$P_Q^{AB} \stackrel{\text{def}}{=} - \sum_C \sum_D \bar{\kappa}^{AB,CD} (\tau^C - \tau^D), \quad (1.6.12)$$

c'est-à-dire en introduisant une forme quadratique dans les paires en τ :

$$\{\bar{\kappa}^{AB,CD}\} \geq 0. \quad (1.6.13)$$

En écrivant explicitement cette forme, il est facile de vérifier que les coefficients $\bar{\kappa}^{AB,CD}$, dits *coefficients de transfert de chaleur généralisés*, sont antisymétriques en chaque paire et symétriques par paires :

$$\bar{\kappa}^{AB,CD} = \bar{\kappa}^{([AB],[CD])}[S^1, \dots, S^\Omega, \xi]. \quad (1.6.14)$$

Ce sont des fonctions d'état.

A ce point, une simplification importante intervient si nous *restreignons la dépendance* du courant de chaleur entre Σ^A et Σ^B à *la seule dépendance de l'état de Σ^A et de l'état de Σ^B* . Cette restriction est en accord avec l'expérience physique. Ainsi de la définition (1.6.12), nous ne retenons que les termes où $C = A$ et $D = B$, pour obtenir la nouvelle définition

$$P_Q^{AB} \stackrel{\text{def}}{=} -\bar{\kappa}^{AB}(\tau^A - \tau^B). \quad (1.6.15 \tau)$$

La condition sur la forme quadratique devient une simple inégalité :

$$\bar{\kappa}^{AB} = \bar{\kappa}^{(AB)} \geq 0 \quad (1.6.16)$$

et le *coefficient de transfert de chaleur de Σ^B à Σ^A* (par rapport à l'échelle τ), fonction d'état, est symétrique dans les indices A et B :

$$\bar{\kappa}^{AB} = \bar{\kappa}^{(AB)}[S^A, S^B, \xi]. \quad (1.6.17)$$

On voit alors que le courant de chaleur P_Q^{AB} est *positif si $\tau^B > \tau^A$* . D'après une *convention* bien établie, la chaleur est réputée passer d'un corps « chaud » à un corps « froid ». On dira donc que Σ^B est « plus chaud » que Σ^A . Et on dira de la variable τ qu'elle réalise l'*échelle naturelle de la température*. Elle s'étend du « froid au chaud » de façon *continue*, selon la droite

$$-\infty \leq \tau \leq +\infty. \quad (1.6.18 \tau)$$

Une conséquence immédiate est qu'il faut ranger la température absolue T selon la droite

$$+0 \leq T \leq +\infty \equiv -\infty \leq T \leq -0. \quad (1.6.18 T)$$

De ce fait, les températures absolues *négatives* sont *plus chaudes* que les températures absolues *positives*! De plus, la température $T = +0$ représente une *coupure*, physiquement *inaccessible*⁽²⁶⁾.

Par conséquent, on peut récrire la définition (1.6.15 τ) pour l'échelle des températures absolues, à condition que T^A et T^B soient du *même signe*

$$\begin{aligned} P_Q^{AB} &= -\kappa^{AB}(T^A - T^B) \\ &\text{avec} \\ \kappa^{AB} &= \bar{\kappa}^{AB}/T^A T^B \text{ et } \text{signe}(T^A T^B) = +1. \end{aligned} \quad (1.6.15 T)$$

⁽²⁶⁾Nous reviendrons sur la continuité de la température en $\tau = 0$ au sections 1.11 et 1.12, et à l'inaccessibilité de $T = \pm 0$ à la section 4.9.

1.7 Principe d'équilibre pour le système isolé

Pour l'application du principe d'équilibre, il nous faut maintenant isoler le système entier $\Sigma = \Sigma_{00}$. Son énergie, fonction des Ω entropies S^A et des ω variables géométriques ξ^α , voir (1.4.4), devient une constante :

$$H[S^1, \dots, S^\Omega, \xi] = H'. \quad (1.7.1)$$

Pour trouver le maximum de l'entropie en tenant compte de la contrainte sur l'énergie, nous allons encore utiliser la *méthode d'élimination* d'une des variables⁽²⁷⁾. Nous éliminerons une des entropies, disons S^Ω , comme fonction des $\Omega - 1$ entropies restantes et des ω variables géométriques :

$$S^\Omega = S^\Omega[S^1, \dots, S^{\Omega-1}, \xi]. \quad (1.7.2)$$

De ce fait, à cause de son extensivité, l'entropie totale S est fonction des mêmes variables que S^Ω :

$$S = S[S^1, \dots, S^{\Omega-1}, \xi] = \sum'_A S^A + S^\Omega[S^1, \dots, S^{\Omega-1}, \xi] \quad (1.7.3)$$

avec la notation $\sum'_A \equiv \sum_{A=1}^{\Omega-1}$ et nous en cherchons le maximum libre.

Nous exprimons d'abord la variation de (1.7.1)

$$\delta H[\dots] = T^\Omega[\dots] \delta S^\Omega + \sum'_A T^A[\dots] \delta S^A + H_{,\alpha}[\dots] \delta \xi^\alpha \stackrel{\text{doit}}{=} 0 \quad (1.7.4)$$

et celle de (1.7.2)

$$\delta S^\Omega[\dots] = \sum'_A S_{,S^A}^\Omega[\dots] \delta S^A + S_{,\alpha}^\Omega[\dots] \delta \xi^\alpha \quad (1.7.5)$$

dont la comparaison, à la condition que $T^\Omega \neq 0$, donne les relations

$$S_{,S^A}^\Omega[\dots] = -(T^A/T^\Omega)[\dots] \text{ et } S_{,\alpha}^\Omega[\dots] = (-H_{,\alpha}/T^\Omega)[\dots]. \quad (1.7.6)$$

1. — La condition de stationnarité de l'entropie s'obtient par la nullité de la première variation de (1.7.3) et donne ainsi deux relations :

$$\delta^{(1)} S[\dots] = \sum'_A \delta S^A + \delta S^\Omega[\dots] \stackrel{\text{doit}}{=} 0 \quad (1.7.7)$$

et

$$\delta^{(1)} S[\dots] = \sum'_A S_{,S^A}[\dots] \delta S^A + S_{,\alpha}[\dots] \delta \xi^\alpha \stackrel{\text{doit}}{=} 0. \quad (1.7.8)$$

⁽²⁷⁾Une autre méthode, celle des multiplicateurs de Lagrange, sera présentée à la section suivante, en concurrence avec celle d'élimination.

Par identification de ces deux expressions et compte tenu de (1.7.5) et (1.7.6), on obtient, pour $A = 1, 2, \dots, \Omega - 1$:

$$\begin{aligned} S_{,S^A}[\dots] &= 1 + S_{,S^A}^\Omega[\dots] = 1 - (T^A/T^\Omega)[\dots] \stackrel{\text{doit}}{=} 0 \\ S_{,\alpha}[\dots] &= S_{,\alpha}^\Omega[\dots] = (-H_{,\alpha}/T^\Omega)[\dots] \stackrel{\text{doit}}{=} 0. \end{aligned} \quad (1.7.9)$$

La condition de *stationnarité* de l'entropie entraîne celle de *l'énergie par rapport aux variables géométriques*, résultat déjà acquis pour l'élément de système Σ^A :

$$\Xi_\alpha^{(el)}[\dots] = -H_{,\alpha}[\dots]. \quad (1.7.10)$$

Mais nous nous trouvons maintenant devant une condition supplémentaire : *celle de l'équilibre thermique de Σ* . Toutes les températures des sous-systèmes doivent être égales, pour $A = 1, 2, \dots, \Omega - 1$:

$$T^A = T^\Omega \equiv T, \quad (1.7.11)$$

ce qui nous autorise à parler de la température T du système Σ . C'est à cette seule condition d'équilibre thermique dans tout le système qu'il est possible de dire que le système a une température. On voit que *le concept de température n'a de sens que pour un système à l'équilibre thermique* (tandis que, par postulat, l'élément de système Σ^A est toujours en équilibre thermique, et possède donc toujours une température).

Dans le cas de *l'équilibre thermique*, l'état de Σ ne dépend donc plus que d'une seule variable non géométrique : son entropie totale S . En effet, joignant au système des $\Omega - 1$ équations (1.7.11) celle donnée par l'extensivité de l'entropie $S = \sum_A S^A$, on détermine les Ω entropies S^A comme fonction de S et de ξ seulement ; ainsi, à *l'équilibre thermique* :

$$S^A = S^A[S, \xi]. \quad (1.7.12)$$

Par conséquent, introduisant une nouvelle fonction $\hat{H}[S, \xi]$ pour l'énergie, définie par

$$\hat{H}[S, \xi] \stackrel{\text{def}}{=} H[\dots, S^A[S, \xi], \dots, \xi] \quad (1.7.13)$$

et dont la variation sera donnée par

$$\begin{aligned} \delta \hat{H}[S, \xi] &= \hat{H}_{,S}[S, \xi] \delta S + \hat{H}_{,\alpha}[S, \xi] \delta \xi^\alpha \\ &\stackrel{\text{def}}{=} \delta H[\dots, S^A, \dots, \xi] \\ &= \sum_A H_{,S^A}[\dots, S^A, \dots, \xi] \delta S^A + H_{,\alpha}[\dots, S^A, \dots, \xi] \delta \xi^\alpha, \end{aligned} \quad (1.7.14)$$

la condition de stationnarité de l'entropie entraîne les formes suivantes pour l'équilibre thermique et la nullité des forces élastiques :

$$\hat{H}_{,S}[S, \xi] = T[S, \xi] \quad (1.7.15)$$

et

$$\hat{H}_{,\alpha}[S, \xi] = H_{,\alpha}[\dots, S^A[S, \xi], \dots, \xi] = 0. \quad (1.7.16)$$

C'est un cas particulier à l'énergie que $\hat{H}_{,\alpha} = H_{,\alpha}$. En général, pour une fonction quelconque $\hat{F}[S, \xi] \stackrel{\text{def}}{=} F[\dots, S^A[S, \xi], \dots, \xi]$, on n'a pas égalité entre $\hat{F}_{,\alpha}$ et $F_{,\alpha}$, car

$$\hat{F}_{,\alpha}[S, \xi] = \sum_A F_{,S^A} S_{,\alpha}^A[S, \xi] + F_{,\alpha}[\dots, S^A, \dots, \xi].$$

Mais ici,

$$H_{,S^A} = T^A = T = H_{,S}.$$

Pour la suite du présent calcul, nous ne signalerons donc plus la distinction entre \hat{H} et H .

2. — Pour la recherche du maximum, il s'agit de varier encore une fois la relation (1.7.8) et de demander l'inégalité

$$\begin{aligned} \delta^{(2)}S[\dots] &= \sum_A' \sum_B' S_{,S^A S^B} \delta S^A \delta S^B \\ &+ 2 \sum_A' S_{,S^A \beta} \delta S^A \delta \xi^\beta + S_{,\alpha\beta} \delta \xi^\alpha \delta \xi^\beta \stackrel{\text{doit}}{\leq} 0. \end{aligned} \quad (1.7.17)$$

Pour calculer les dérivées partielles secondes de S , il faut tenir compte du fait que les températures T^A , fonctions d'état $T^A[S^A, \xi]$, sont à dériver également. Par conséquent :

$$\begin{aligned} T_{,S^B}^A &= T_{,S^A}^A S_{,S^B}^A = T_{,S^A}^A \delta_B^A \\ T_{,S^B}^\Omega &= T_{,S^\Omega}^\Omega S_{,S^B}^\Omega = -T_{,S^\Omega}^\Omega. \end{aligned} \quad (1.7.18)$$

On calcule alors facilement :

$$\begin{aligned} S_{,S^A S^B} &= -(\delta_B^A T_{,S^A}^A + T_{,S^\Omega}^\Omega)/T \\ S_{,S^A \beta} &= -(H_{,S^A \beta} - H_{,S^\Omega \beta})/T \\ S_{,\alpha\beta} &= -H_{,\alpha\beta}/T. \end{aligned} \quad (1.7.19)$$

La condition de maximum pour S se trouvera satisfaite si on assure la non négativité de la forme quadratique semi-définie à $(\Omega - 1) + \omega$ lignes et colonnes

$$\begin{pmatrix} (\delta_B^A T_{,S^A}^A + T_{,S^\Omega}^\Omega)/T & (H_{,S^A \beta} - H_{,S^\Omega \beta})/T \\ (H_{,\alpha S^B} - H_{,\alpha S^\Omega})/T & H_{,\alpha\beta}/T \end{pmatrix} \geq 0. \quad (1.7.20)$$

Si l'on ne considère qu'une variation des variables géométriques, on retrouve encore une fois que la condition de maximum pour l'entropie entraîne celle de *minimum* (resp. *maximum*) de l'énergie pour $T > 0$ (resp. pour $T < 0$). Le principe de *stabilité de l'équilibre en mécanique* s'obtient ainsi comme *conséquence* des principes thermodynamiques.

Inversement, *gardant fixes les variables géométriques* pour envisager une variation des seules variables d'entropie, nous nous trouvons devoir assurer la non-négativité de la forme quadratique semi-définie :

$$\{(\delta_B^A T_{,S^A}^A + T_{,S^\Omega}^\Omega)/T\} \geq 0. \quad (1.7.21)$$

Cette forme est en fait équivalente à la suivante :

$$\{\delta_B^A(C^A)^{-1} + (C^\Omega)^{-1}\} \geq 0, \quad (1.7.22)$$

où nous avons introduit la *capacité de chaleur* C^A du sous-système Σ^A (dans l'échelle T) à *variables géométriques constantes* définie par

$$C^A[T^A, \xi^\cdot] \stackrel{\text{def}}{=} T^A \frac{\partial S^A[T^A, \xi^\cdot]}{\partial T^A} \Bigg|_{\xi^\alpha = \text{cte}}. \quad (1.7.23 T)$$

Cette définition implique donc que nous fassions de l'entropie S^A de Σ^A une fonction de T^A et de $\xi^\cdot : S^A[T^A, \xi^\cdot]$, obtenue par résolution de

$$T^A \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial H^A}{\partial S^A} \right) [\dots] = T^A[S^A, \xi^\cdot] \quad (1.7.23 S)$$

par rapport à S^A . La variation de l'énergie H^A s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \delta H^A[S^A, \xi^\cdot] &= T^A[S^A, \xi^\cdot] \delta S^A = T^A \frac{\partial S^A[T^A, \xi^\cdot]}{\partial T^A} \delta T^A \\ &\stackrel{\text{def}}{=} C^A[T^A, \xi^\cdot] \delta T^A \quad \text{à} \quad \xi^\cdot = \text{cte}. \end{aligned} \quad (1.7.24)$$

Puisque, à l'équilibre, $T^A = T^\Omega = T$, la forme (1.7.22) est bien équivalente à la forme (1.7.21), obtenue précisément en laissant ξ^\cdot constant. Le critère des formes quadratiques semi-définies appliqué aux éléments diagonaux livre alors les $\Omega - 1$ inégalités, pour $A = 1, 2, \dots, \Omega - 1$:

$$(C^A)^{-1} + (C^\Omega)^{-1} \geq 0. \quad (1.7.25)$$

On voit qu'une *condition suffisante* est la *non-négativité de chacune des capacités de chaleur* C^A :

$$A = 1, 2, \dots, \Omega ; C^A[T^A, \xi^\cdot] \geq 0. \quad (1.7.26)$$

C'est aussi une *condition nécessaire*, ou presque. En effet, C^A et C^Ω ne peuvent être simultanément négatives. Mais on peut avoir le cas où une seule des capacités, soit C^Ω , est négative, les autres C^A ($A = 1, 2, \dots, \Omega - 1$) étant toutes positives. Il faut alors que $|C^\Omega| \geq C^A \forall A \in \{1, 2, \dots, \Omega - 1\}$. Dans le cas discret, on ne peut donc exclure le cas pathologique d'une seule capacité de chaleur, négative, infiniment grande, c'est-à-dire d'un réservoir de chaleur qui ferait descendre la température d'un système en lui fournissant de la chaleur !

C'est seulement avec le cas continu que la condition $C^A \geq 0 \forall A$ se présente comme rigoureusement nécessaire (voir section 2.6) ; l'argumentation suivante y est vraie, alors qu'elle n'est qu'approximative dans le cas discret. En effet, si l'on fait l'hypothèse que le système Σ contient un très grand nombre de sous-systèmes Σ^A , dont beaucoup sont *identiques* quant à leur structure et quant à leur état, alors il est possible de choisir précisément Σ^Ω comme un sous-système identique à l'un des autres Σ^A , et de ramener ainsi la condition (1.7.25) à la condition triviale

$$2(C^A)^{-1} \geq 0. \quad (1.7.27)$$

Ainsi, contrairement aux grandeurs d'inertie, les grandeurs purement thermiques, capacité de chaleur et coefficient de transfert de chaleur, sont positives *indépendamment du signe de la température*.

De la définition même de C^A (1.7.23 T), nous tirons alors la relation que la dérivée partielle à variables géométriques constantes $(\partial S^A[T^A, \xi^\cdot] / \partial T^A)_{\xi^\cdot}$ doit avoir le même signe que T^A , c'est-à-dire que, à variables géométriques fixes, *l'entropie est une fonction monotone croissante (resp. décroissante) pour $T > 0$ (resp. pour $T < 0$)*.

Mais, comme nous l'avons souligné en fin de la section précédente, si l'on veut exprimer l'entropie et l'énergie comme *fonctions continues* de la température en tant que *variables continues*, c'est à l'échelle τ des températures naturelles qu'il faut se référer.

Nous définirons donc la *capacité de chaleur* \bar{C}^A de Σ^A par rapport à l'échelle τ , à variables géométriques fixes, par la relation similaire à (1.7.24) :

$$\delta H^A[\tau^A, \xi^\cdot] \stackrel{\text{def}}{=} \bar{C}^A \delta \tau^A \quad \text{à} \quad \xi^\cdot = \text{cte.} \quad (1.7.28)$$

Du moment que $\delta \tau = T^{-2} \delta T$, on a la relation entre les capacités C^A et \bar{C}^A :

$$\bar{C}^A = C^A (T^A)^2 \geq 0. \quad (1.7.29)$$

\bar{C}^A est également non négative pour tout A .

Par conséquent, de la définition même de \bar{C}^A donnée en (1.7.28), nous tirons la proposition :

A variables géométriques ξ^α constantes, l'énergie H^A est fonction monotone de la température naturelle τ (cf. figure 1.7.1).

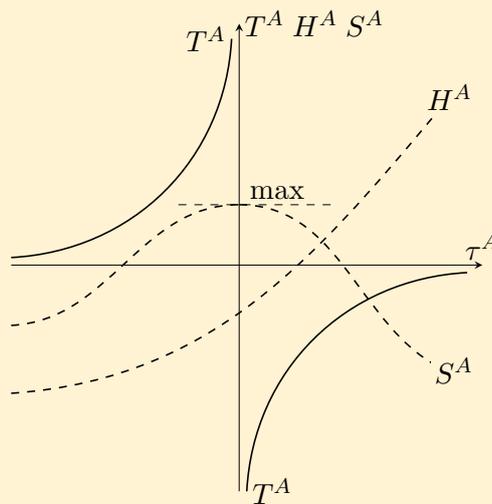


Fig. 1.7.1 Température absolue T^A , énergie H^A et entropie S^A comme fonction de la température naturelle τ^A , pour un élément de système Σ^A , à variables géométriques ξ^α tenues constantes.

Pour l'étude de l'entropie $S^A[\tau^A, \xi^\cdot]$ en fonction de τ , il faut faire attention que la relation similaire à (1.7.21) s'écrit maintenant

$$\bar{C}^A[\tau^A, \xi^\cdot] = -(\tau^A)^{-1}(\partial S^A[\tau^A, \xi^\cdot]/\partial \tau^A) \Big|_{\xi^\cdot = \text{cte}}, \quad (1.7.23 T)$$

en effet :

$$\delta H^A[S^A, \xi^\cdot] = T^A \delta S^A = T^A (\partial S^A[\tau^A, \xi^\cdot]/\partial \tau^A) \Big|_{\xi^\cdot = \text{cte}}. \quad (1.7.30)$$

Nous avons par conséquent la relation

$$\partial S^A[\tau^A, \xi^\cdot]/\partial \tau^A \text{ a le signe contraire de } \tau^A, \quad (1.7.31)$$

ce qui signifie que *l'entropie est fonction monotone croissante pour $\tau < 0$ et monotone décroissante pour $\tau > 0$.*

Ce résultat est bien conforme avec celui obtenu au moyen des températures absolues T , mais vu la continuité de la variable température naturelle τ et la différentiabilité des fonctions d'état (au moins de classe C^2), nous sommes à même maintenant de préciser le « raccord » entre les deux branches de la courbe :

$$\text{en } \tau = 0, S \text{ présente un maximum.} \quad (1.7.32)$$

Ce maximum est confirmé d'ailleurs par la thermodynamique statistique.

Cette situation a pour conséquence que, si *l'énergie H^A* est bien fonction monotone croissante de τ^A , elle est en revanche *fonction bivalente de S^A , toujours à variables géométriques tenues constantes*. Pour $\tau < 0$, la pente est positive et croissante, devient infinie en $\tau = 0$, puis est négative décroissante pour $\tau > 0$. Cela détermine deux courbes possibles, à sens de parcours opposé (ce sens étant celui de l'accroissement de τ) (cf. figure 1.7.2). Mais seul l'un d'eux se trouve réalisé puisque l'énergie est fonction croissante de τ .

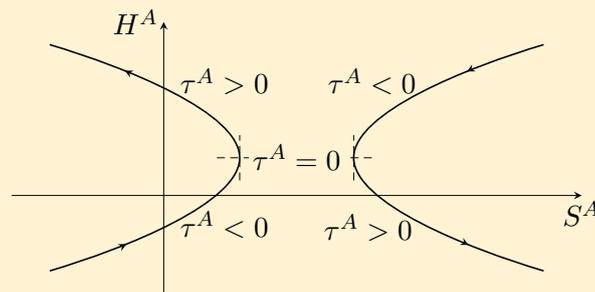


Fig. 1.7.2 Energie H^A comme fonction de l'entropie S^A pour un élément de système Σ^A , à variables géométriques ξ^α tenues constantes. Les flèches indiquent le sens croissant de τ . Seule la courbe de gauche est compatible avec la monotonie croissante de H selon τ .

Cas particulier : système à deux composants

Soit le système Σ composé de deux sous-systèmes Σ^A et Σ^B seulement (par conséquent $\Omega = 2$) en contact thermique. Le système Σ est *adiabatiquement fermé* Σ_0 et les variables géométriques sont tenues constantes : $\delta \xi^\alpha = 0 \forall \alpha$.

L'évolution thermique est gouvernée par le système d'équations

$$\begin{aligned}\dot{H}^A &= \bar{C}^A \dot{\tau}^A = P_Q^{AB} = -\bar{\kappa}^{AB}(\tau^A - \tau^B) \\ \dot{H}^B &= \bar{C}^B \dot{\tau}^B = P_Q^{BA} = -\bar{\kappa}^{AB}(\tau^B - \tau^A),\end{aligned}\tag{1.7.33}$$

soit

$$\frac{d}{dt}(\tau^A - \tau^B)(t) = -\gamma^{AB}(\tau^A - \tau^B)(t),\tag{1.7.34}$$

où l'on a posé :

$$\gamma^{AB}[S^A, S^B, \xi] = \bar{\kappa}^{(AB)} \left((\bar{C}^A)^{-1} + (\bar{C}^B)^{-1} \right) = \gamma^{(AB)}[S^A, S^B, \xi] \geq 0.\tag{1.7.35}$$

Dans l'approximation linéaire ($\tau^A - \tau^B \rightarrow \pm 0$), γ^{AB} peut être considéré comme une constante γ_0 et, encore une fois, l'équilibre s'établit asymptotiquement pour $t \rightarrow +\infty$:

$$(\tau^A - \tau^B)(t) = (\tau^A - \tau^B)(0)e^{-\gamma_0 t}; \quad \gamma_0 \geq 0.\tag{1.7.36}$$

Dans cette approximation, d'ailleurs, la condition plus faible $(\bar{C}^A)^{-1} + (\bar{C}^B)^{-1} \geq 0$ suffit pour que $\gamma_0 \geq 0$

1.8 Méthode des multiplicateurs de Lagrange

Le principe d'équilibre conduit à rechercher le maximum de l'entropie d'un système fermé, dont l'énergie est par conséquent conservée, ainsi que d'éventuelles autres grandeurs extensives. La méthode d'élimination consiste à éliminer de l'état autant de variables qu'il y a de contraintes et de rechercher le maximum libre de la nouvelle fonction de l'état ainsi réduit. La méthode des multiplicateurs, due à Lagrange, consiste à tenir compte des contraintes en les ajoutant, multipliées par un facteur constant approprié, à l'entropie et à rechercher le maximum libre de la combinaison linéaire ainsi construite. Cette deuxième méthode présente l'avantage d'une plus grande simplicité. Cependant, elle n'est pas complètement équivalente à la méthode d'élimination quant à la recherche d'un maximum lié par une ou plusieurs contraintes. Les deux méthodes sont complètement équivalentes pour la condition de stationnarité (ou d'extremum), elles le sont également pour la condition de maximum mais seulement dans le cas continu. Dans le cas discret, comme nous allons le montrer, il suffit bien d'un maximum de la combinaison linéaire pour entraîner le maximum lié, mais la réciproque n'est pas vraie.

Dans cette section, à des fins de comparaison, nous présentons successivement l'une et l'autre méthode, d'abord pour une seule contrainte, puis pour plusieurs.

1. — Recherche de la stationnarité par la méthode d'élimination (une contrainte)

Soit $F = F[\xi]$ une fonction de ω variables ξ^α ($\alpha, \beta, \dots = 1, 2, \dots, \omega < \infty$), soumise à une contrainte

$$G[\xi] = G'.\tag{1.8.1}$$

La première variation en est, en mettant en évidence la variable ξ^ω qui sera éliminée,

$$\delta^{(1)}G[\xi^\cdot] = G_{,\omega}[\xi^\cdot]\delta\xi^\omega + G_{,\alpha}[\xi^\cdot]\delta\xi'^\alpha = 0, \quad (1.8.2)$$

où l'indice primé court de 1 à $\omega - 1$ ($\alpha, \beta, \dots = 1, 2, \dots, \omega - 1$), d'où la notation $\xi' = \{\xi'^\alpha\}$. On a donc pour la variation de ξ^ω :

$$\delta\xi^\omega = (-G_{,\omega}^{-1}G_{,\alpha})[\xi^\cdot]\delta\xi'^\alpha, \quad (1.8.3)$$

ce qui, par intégration, nous donne la variable ξ^ω en fonction des $\omega - 1$ autres variables :

$$\hat{\xi}^\omega = \hat{\xi}^\omega[\xi^1, \xi^2, \dots, \xi^{\omega-1}] = \hat{\xi}^\omega[\xi']. \quad (1.8.4)$$

Nous avons posé :

$$\partial\hat{\xi}^\omega[\xi']/\partial\xi'^\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \xi_{,\alpha}^\omega[\xi', \xi^\omega] = (-G_{,\omega}^{-1}G_{,\alpha})[\xi^\cdot]. \quad (1.8.5)$$

Procédons de même pour la première variation de $F[\xi^\cdot]$

$$\delta^{(1)}F[\xi^\cdot] = F_{,\omega}[\xi^\cdot]\delta\xi^\omega + F_{,\alpha}[\xi^\cdot]\delta\xi'^\alpha, \quad (1.8.6)$$

forme que nous pouvons écrire maintenant, par substitution de (1.8.3),

$$\delta^{(1)}F[\xi^\cdot] = (F_{,\alpha} - F_{,\omega}G_{,\omega}^{-1}G_{,\alpha})[\xi^\cdot]\delta\xi'^\alpha. \quad (1.8.7)$$

Nous pouvons donc introduire la fonction $\hat{F}[\xi']$ de $\omega - 1$ variables

$$\hat{F} = \hat{F}[\xi^1, \xi^2, \dots, \xi^{\omega-1}] = \hat{F}[\xi'], \quad (1.8.8)$$

à condition d'identifier les dérivées partielles

$$\forall \alpha : \hat{F}_{,\alpha}[\xi'] \equiv (F_{,\alpha} - F_{,\omega}G_{,\omega}^{-1}G_{,\alpha})[\xi^\cdot]. \quad (1.8.9)$$

La condition de stationnarité ou d'extremum pour $F[\xi^\cdot]$ liée par la contrainte $G[\xi^\cdot] = G'$ est donc équivalente à la condition d'extremum pour la fonction à variables réduites $\hat{F}[\xi']$:

$$\hat{F}[\xi'] = \text{extremum} \iff F[\xi^\cdot] = \text{extremum lié par } G[\xi^\cdot] = G'. \quad (1.8.10)$$

2. — Recherche de la stationnarité par la méthode des multiplicateurs de Lagrange (une contrainte)

On forme la combinaison linéaire

$$\Psi[\xi^\cdot] = F[\xi^\cdot] + \vartheta G[\xi^\cdot], \quad (1.8.11)$$

où ϑ , le *multiplicateur de Lagrange*, est d'abord *une constante* avec dimension, dont on verra par la suite que c'est une *fonction d'état*.

Formons la première variation de $\Psi[\xi \cdot]$ en gardant ϑ constant :

$$\delta^{(1)}\Psi[\xi \cdot] = \delta^{(1)}F[\xi \cdot] + \vartheta\delta^{(1)}G[\xi \cdot], \quad (1.8.12)$$

c'est-à-dire :

$$\Psi_{,\alpha}[\xi \cdot]\delta\xi^\alpha = (F_{,\alpha} + \vartheta G_{,\alpha})[\xi \cdot]\delta\xi^\alpha. \quad (1.8.13)$$

Au lieu des $\omega - 1$ conditions (1.8.9) de la méthode d'élimination, en (1.8.13) nous en avons maintenant ω . Mais précisément, la ω -ième nous permet de déterminer le multiplicateur dans les $\omega - 1$ premières :

$$\begin{aligned} \vartheta &= \vartheta[\xi \cdot] = (-F_{,\omega}G_{,\omega}^{-1})[\xi \cdot], \\ \forall' \alpha : \Psi_{,\alpha}[\xi \cdot] &= \hat{F}_{,\alpha}[\xi' \cdot]. \end{aligned} \quad (1.8.14)$$

Nous obtenons donc la condition de stationnarité ou d'extremum équivalente à celle de $F[\xi \cdot]$ liée par $G[\xi \cdot] = G'$:

$$\Psi[\xi \cdot] = \text{extremum} \iff F[\xi \cdot] = \text{extremum lié par } G[\xi \cdot] = G'. \quad (1.8.15)$$

3. — Recherche du maximum par la méthode d'élimination (une contrainte)

Nous calculons la deuxième variation de $F[\xi \cdot]$ par variation de (1.8.6) :

$$\delta^{(2)}F[\xi \cdot] = \hat{F}_{,\alpha\omega}\delta\xi'^\alpha\delta\xi^\omega + \hat{F}_{,\alpha'\beta}\delta\xi'^\alpha\delta\xi'^\beta, \quad (1.8.16)$$

$$\hat{F}_{,\alpha\omega} = F_{,\alpha\omega} - F_{,\omega\omega}G_{,\omega}^{-1}G_{,\alpha} + F_{,\omega}G_{,\omega}^{-2}G_{,\omega\omega}G_{,\alpha} - F_{,\omega}G_{,\omega}^{-1}G_{,\alpha\omega}. \quad (1.8.17)$$

On obtient la même forme pour $\hat{F}_{,\alpha'\beta}$: il suffit de remplacer ω par $'\beta$ dans les quantités à deux indices.

Compte tenu de (1.8.3) pour $\delta\xi^\omega$, de (1.8.5) pour $\xi_{,\alpha}^\omega$, de (1.8.14) pour ϑ et de (1.8.11) pour Ψ , on peut récrire (1.8.16) de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \delta^{(2)}F[\xi \cdot] &= (\Psi_{,\alpha'\beta} + \Psi_{,\alpha\omega}\xi_{,\beta}^\omega + \Psi_{,\omega'\beta}\xi_{,\alpha}^\omega + \Psi_{,\omega\omega}\xi_{,\alpha}^\omega\xi_{,\beta}^\omega)[\xi \cdot]\delta\xi'^\alpha\delta\xi'^\beta \\ &= \delta^{(2)}\hat{F}[\xi \cdot]. \end{aligned} \quad (1.8.18)$$

On obtient donc une condition équivalente pour le maximum de F liée par G :

$$\hat{F}[\xi \cdot] = \text{maximum} \iff F[\xi \cdot] = \text{maximum lié par } G[\xi \cdot] = G'. \quad (1.8.16)$$

Remarque

Dans la dérivation (1.8.17), on varie chaque facteur, ce qui revient à dire qu'on varie aussi ϑ considéré non pas comme une constante dans la méthode d'élimination mais comme une fonction d'état. Il n'y a là rien d'étonnant : si ϑ est arbitraire dans la définition (1.8.11) de $\Psi[\xi \cdot]$, il se trouve numériquement fixé par (1.8.14) en fonction de l'état $\xi \cdot$. On peut même alors introduire une fonction $\hat{\vartheta}[\xi \cdot]$ qui tient compte de l'élimination de ξ^ω .

4. — Recherche du maximum par la méthode de multiplication (une contrainte)

On obtient la deuxième variation de $\Psi[\xi\cdot]$ en variant (1.8.13), ϑ étant tenu constant.

Pour une variation compatible avec la liaison, on se trouve dans le *cas particulier* où $\delta\xi^\omega = \xi'_{,\alpha} \delta\xi'^\alpha$, cf. (1.8.5), et on peut écrire :

$$\begin{aligned} \delta^{(2)}\Psi[\xi\cdot] &= \Psi_{,\alpha\beta} \delta\xi^\alpha \delta\xi^\beta \\ &\stackrel{*}{=} (\Psi_{,\alpha'\beta} + \Psi_{,\alpha\omega} \xi'_{,\beta}{}^\omega + \Psi_{,\omega'\beta} \xi'_{,\alpha}{}^\omega + \Psi_{,\omega\omega} \xi'_{,\alpha}{}^\omega \xi'_{,\beta}{}^\omega) \delta\xi'^\alpha \delta\xi'^\beta \\ &= \delta^{(2)}\hat{F}[\xi\cdot], \end{aligned} \quad (1.8.18)$$

où la notation $\stackrel{*}{=}$ signifie *égalité conditionnelle*. Ainsi, la condition de maximum pour Ψ :

$$\{\Psi_{,\alpha\beta}[\xi\cdot]\} = \{F_{,\alpha\beta}[\xi\cdot] + \vartheta G_{,\alpha\beta}[\xi\cdot]\} \leq 0 \quad (1.8.19)$$

n'est pas équivalente à la condition de maximum pour F liée par la contrainte $G = G'$. *C'est seulement une condition suffisante* :

$$\Psi[\xi\cdot] = \max \implies F[\xi\cdot] = \max \text{ lié par } G[\xi\cdot] = G' \text{ (cas discret)}. \quad (1.8.20)$$

Elle ne devient *également condition nécessaire* que si les variations des variables ξ^α sont compatibles avec la liaison $G[\xi\cdot] = G'$.

Dans le cas où $\delta^{(2)}\hat{F}[\xi\cdot]$ (resp. $\delta^{(2)}\Psi[\xi\cdot]$) disparaissent, on démontrerait de même que

$$\begin{aligned} \delta^{(3)}\Psi[\xi\cdot] = 0 &\iff \delta^{(3)}\hat{F}[\xi\cdot] = 0, \\ \delta^{(4)}\Psi[\xi\cdot] \leq 0 &\implies \delta^{(4)}\hat{F}[\xi\cdot] \leq 0, \quad \text{etc.} \end{aligned} \quad (1.8.21)$$

Cette situation est particulière au cas discret. A la section 2.6 traitant de *cas continu* considéré comme limite du cas discret,

$$\sum_A \Sigma^A \longrightarrow \int d\Sigma(\vec{x}) \quad (1.8.22)$$

$$\omega \text{ fini} \left\{ \begin{array}{l} S^A \longrightarrow dS(\vec{x}) = dV(\vec{x})s(\vec{x}), \\ \xi^\alpha \longrightarrow \xi^\alpha(\vec{x}) \end{array} \right\}^{(28)} \omega \text{ continu}, \quad (1.8.23)$$

nous établirons *l'équivalence complète* des deux conditions de maximum :

$$\Psi[\xi\cdot(\vec{x})] = \max \iff F[\xi\cdot(\vec{x})] = \max \text{ lié par } G[\xi\cdot(\vec{x})] = G' \text{ (cas continu)}. \quad (1.8.24)$$

Ce résultat est très important, puisque *seul le cas continu* est réalisé dans le cadre de la *thermodynamique phénoménologique* qui elle-même *s'applique à d'autres*

⁽²⁸⁾ $s(\vec{x})$ est le scalaire densité d'entropie.

problèmes de la physique, en électromagnétisme, en relativité restreinte et en relativité générale.

5. — Généralisation à plusieurs contraintes

L'introduction de plusieurs contraintes à la place d'une seule n'amène rien d'essentiellement nouveau : des nombres, on passe à des matrices.

En effet, on indexe les contraintes, supposées indépendantes et au nombre de $m < \omega$, ω étant toujours le nombre de variables ($\alpha, \beta, \dots = 1, 2, \dots, \omega < \infty$), au moyen d'un indice latin contravariant :

$$G^a[\xi^{\cdot}] = G^{a'} \quad (a, b, \dots = 1, 2, \dots, m). \quad (1.8.25)$$

Par conséquent, toutes les grandeurs figurant dans les paragraphes précédents 1. à 4. possèdent maintenant un indice de plus, en général sommatoire. D'où le passage aux matrices.

La présence des m contraintes impose un autre changement ; au lieu d'une seule variable à éliminer ξ^ω , il y en a maintenant m , indexées du même indice latin b .

En résumé, dans toutes les formules précédentes, on fera la substitution suivante :

$$\begin{aligned} G &\longrightarrow G^a \\ \omega &\longrightarrow \text{indice latin } a, b, c, \text{ etc.} \end{aligned} \quad (1.8.26)$$

Pour plus de clarté, nous donnerons les substitutions principales à opérer dans le texte.

a) *Dans la méthode d'élimination*

$$\begin{aligned} G_{,'\alpha} &\longrightarrow G_{,'\alpha}^a \\ (' \alpha, ' \beta, \dots = 1, 2, \dots, \omega - 1) &\quad (' \alpha, ' \beta, \dots = 1, 2, \dots, \omega - m) \\ \text{nombre non nul } G_{,\omega} &\longrightarrow G_{,b}^a \text{ matrice inversible} \\ \text{son inverse } G_{,\omega}^{-1} &\longrightarrow G_a^{-1b} \text{ son inverse} \end{aligned}$$

tel que

$$G_{,\omega}^{-1} G_{,\omega} = 1 \longrightarrow G_a^{-1b} G_{,c}^a = \delta_c^b,$$

relation utilisée pour obtenir la dérivée

$$\begin{aligned} -G_{,\omega}^{-2} G_{,\omega}'\beta &= (G_{,\omega}^{-1})_{,'\beta} \longrightarrow (G_a^{-1c})_{,'\beta} = -G_e^{-1c} G_{,f}'\beta G_a^{-1f} \\ F_{,\omega\omega} &\longrightarrow F_{cb} \\ \xi_{,\alpha}^\omega &\longrightarrow \xi_{,\alpha}^b. \end{aligned}$$

b) *Dans la méthode des multiplicateurs*

$$\vartheta \longrightarrow \vartheta_a,$$

où a est un indice covariant pour avoir sommation.

Nous donnerons également la forme nouvelle que prennent les principales formules. Il est vivement conseillé au lecteur de les retrouver comme exercice.

$$(1.8.2) \longrightarrow \delta^{(1)}G^a[\xi \cdot] = G_{,b}^a[\xi \cdot] \delta \xi^b + G_{,\alpha}^a[\xi \cdot] \delta \xi'^\alpha \quad (1.8.27)$$

$$(1.8.3) \longrightarrow \left. \begin{aligned} \delta \xi^b &= (-G_a^{-1b} G_{,\alpha}^a)[\xi \cdot] \delta \xi'^\alpha \\ &= \xi_{,\alpha}^b[\xi \cdot] \delta \xi'^\alpha \end{aligned} \right\} \quad (1.8.28)$$

$$(1.8.9) \longrightarrow \hat{F}_{,\alpha}[\xi \cdot] = (F_{,\alpha} - F_{,b} G_a^{-1b} G_{,\alpha}^a)[\xi \cdot] \quad (1.8.29)$$

$$(1.8.11) \longrightarrow \Psi = F + \vartheta_a G^a \quad (1.8.30)$$

$$(1.8.14) \longrightarrow \vartheta_a = (-F_{,b} G_a^{-1b})[\xi \cdot] \quad (1.8.31)$$

$$(1.8.17) \longrightarrow \left. \begin{aligned} \hat{F}_{,\alpha b} &= F_{,\alpha b} - F_{,cb} G_{,a}^{-1c} G_{,\alpha}^a \\ &+ F_{,c} G_d^{-1c} G_{,fb} G_a^{-1f} G_{,\alpha}^a \\ &- F_{,c} G_a^{-1c} G_{,\alpha b} \end{aligned} \right\} \quad (1.8.32)$$

1.9 Energie libre : $F = H - TS$

Appliquons la méthode des multiplicateurs à notre système fermé Σ_{00} , dont l'état est décrit par les $\Omega + \omega$ variables d'état de Σ :

$$\{S^1, S^2, \dots, S^\Omega, \xi^1, \xi^2, \dots, \xi^\omega\}. \quad (1.9.1)$$

Nous cherchons donc à exprimer le maximum de l'entropie totale S en tenant compte de la contrainte sur l'énergie qu'impose la fermeture du système, c'est-à-dire

$$S[S^1, S^2, \dots, S^\Omega, \xi \cdot] = \max \text{ lié par } H[S^1, S^2, \dots, S^\Omega, \xi \cdot] = H'. \quad (1.9.2)$$

Nous savons que cela revient à construire une nouvelle fonction dont on cherche le maximum (condition suffisante) :

$$\begin{aligned} \Psi[S^1, S^2, \dots, S^\Omega, \xi \cdot] &= (S + \vartheta H)[S^1, S^2, \dots, S^\Omega, \xi \cdot] \\ &= \sum_A S^A + \vartheta \sum_A H^A[S^A, \xi \cdot] = \max. \end{aligned} \quad (1.9.3)$$

Les conditions d'extremum donnent

$$\begin{aligned} \Psi_{,S^A} &= 1 + \vartheta H_{,S^A} = 1 + \vartheta T^A \equiv 0 \\ \Psi_{,\alpha} &= \vartheta H_{,\alpha} = -\vartheta \Xi_\alpha^{(el)} \equiv 0. \end{aligned} \quad (1.9.4)$$

C'est-à-dire :

1) Le système possède une température constante T :

$$\forall A, T^A = -\vartheta^{-1} \stackrel{\text{def}}{=} T = \text{cte}. \quad (1.9.5)$$

Il y a équilibre thermique entre les éléments de système Σ^A . Dans le cas où cet équilibre n'est pas réalisé, parler de la température d'un système n'a pas de sens.

2) *Les forces élastiques (pour le système entier, mais pas forcément pour chaque élément du système) sont nulles* (extremum de l'énergie par rapport aux variables géométriques).

Ces résultats sont exactement ceux donnés par la méthode d'élimination (1.7.10) et (1.7.11). Il n'en pourrait être autrement, puisque la condition d'extremum sur Ψ est équivalente à celle d'extremum sur S liée par la contrainte sur l'énergie H .

Mais les *conditions de maximum* donnent seulement une condition suffisante :

$$\begin{pmatrix} \Psi_{,S^A S^B} & \Psi_{,S^A \beta} \\ \Psi_{,\alpha S^B} & \Psi_{,\alpha \beta} \end{pmatrix} \leq 0. \quad (1.9.6)$$

Cette forme, tous calculs faits, en particulier grâce à

$$\Psi_{,S^A S^B} = \vartheta T_{,S^B}^A = \vartheta T_{,S^A}^A \delta^{AB} = -(C^A)^{-1} \delta^{AB}, \quad (1.9.7)$$

peut s'écrire

$$\begin{pmatrix} (C^A)^{-1} \delta^{AB} & H_{,S^A \beta} T^{-1} \\ H_{,\alpha S^B} T^{-1} & H_{,\alpha \beta} T^{-1} \end{pmatrix} \geq 0, \quad (1.9.8)$$

forme plus simple que la forme (1.7.20) obtenue par la méthode d'élimination. *Mais cette plus grande simplicité est gagnée au prix d'une perte de la condition nécessaire.* Le théorème des formes quadratiques semi-définies nous permet de tirer les relations suivantes :

1) *Les capacités de chaleur C^A sont toutes positives :*

$$\forall A, (C^A)^{-1} \delta^{AB} \geq 0 \implies C^A \geq 0. \quad (1.9.9)$$

C'est le résultat que nous avons obtenu par la méthode d'élimination, comme condition suffisante, mais en vertu d'un raisonnement qui ne pouvait être rigoureux.

2) On obtient de même, mais seulement comme une condition suffisante, alors que la méthode d'élimination donne ce résultat comme une condition également nécessaire, que l'énergie H ait un minimum (resp. un maximum) pour $T > 0$ (resp. pour $T < 0$) par rapport aux variables géométriques

$$\{H_{,\alpha \beta} T^{-1}\} \geq 0. \quad (1.9.10)$$

On peut alors se poser le problème suivant, équivalent au précédent dans la mesure où la condition de maximum pour Ψ est également *nécessaire* (ce qui, rappelons-le, est effectivement réalisé dans le cas continu) :

Etant donné une entropie $S = \sum_A S^A = S'$ fixée, chercher la condition de minimum (resp. maximum) pour l'énergie H selon que $T > 0$ (resp. $T < 0$) par rapport aux variables géométriques.

Nous avons donc à chercher maintenant, toujours par la méthode des multiplicateurs, une nouvelle fonction combinaison linéaire de H et de S , celle-ci multipliée par un nouveau multiplicateur.

Or il est extrêmement avantageux de poser

$$\begin{aligned}\Phi[S^1, S^2, \dots, S^\Omega, \xi] &= (H + \vartheta^{-1}S)[S^1, S^2, \dots, S^\Omega, \xi] \\ &= \sum_A H^A[S^A, \xi] + \vartheta^{-1} \sum_A S^A \\ &= \left\{ \begin{array}{c} \min \\ \max \end{array} \right\} \text{ pour } \vartheta \left\{ \begin{array}{c} < \\ > \end{array} \right\} 0.\end{aligned}\tag{1.9.11}$$

En effet, Φ n'est rien d'autre qu'un multiple de Ψ :

$$\Phi = \vartheta^{-1}\Psi.\tag{1.9.12}$$

Par conséquent, au signe près selon la valeur de ϑ , *les conditions d'extremum et de maximum de Φ sont celles de Ψ , c'est-à-dire (1.9.4) et la forme (1.9.8).*

Jusqu'ici, il semblerait donc qu'il n'y ait aucun avantage à passer par Φ plutôt que par Ψ . *Mais en tenant compte de la condition d'extremum qui impose l'équilibre thermique du système, Φ ne s'exprime plus alors qu'à l'aide d'une seule variable non géométrique, la température T du système Σ , et s'identifie à la fonction $F[T, \xi]$ définie comme l'énergie libre⁽²⁹⁾ du système Σ possédant une température fixe T :*

$$\hat{\Phi}[T, \xi] \stackrel{\text{def}}{=} F[T, \xi].\tag{1.9.13}$$

On voit qu'on en revient alors à la méthode d'élimination. En effet, de la condition d'extremum

$$\Phi_{,SA} = H_{,SA} + \vartheta^{-1} \equiv 0,\tag{1.9.14}$$

on obtient les Ω équations

$$H_{,SA} = H^A_{,SA}[S^A, \xi] = -\vartheta^{-1} = T = \text{cte}\tag{1.9.15}$$

qui nous permettent d'éliminer les Ω variables d'entropie S^A :

$$\forall A, S^A = S^A[T, \xi],\tag{1.9.16}$$

d'où

$$S = \sum_A S^A = S[T, \xi] = S'.\tag{1.9.17}$$

Les propriétés de l'énergie libre peuvent être présentées de la manière suivante :

1. — *Tout système possédant une température possède une énergie libre. Donc, a fortiori, chacun des éléments de système Σ^A :*

$$F^A[T^A, \xi] = H^A[S^A[T^A, \xi], \xi] - T^A S^A[T^A, \xi]\tag{1.9.18}$$

est l'énergie libre de l'élément de système Σ^A .

⁽²⁹⁾ F est mis pour l'allemand *Freie Energie*.

2. — L'énergie libre d'un système est conditionnellement extensive :

$$F[T, \xi^\cdot] = H[\dots, S^A[T, \xi^\cdot], \dots, \xi^\cdot] - TS[T, \xi^\cdot] \stackrel{*}{=} \sum_A F^A. \quad (1.9.19)$$

En effet l'égalité $\stackrel{*}{=}$ n'est valable que si tous les T^A sont égaux, c'est-à-dire *seulement* si le système possède une température. En d'autres termes, *l'énergie libre d'un système sans température n'est pas définie, bien qu'on puisse le faire pour chacun de ses éléments*. Soit encore : *seul un système en équilibre thermique peut avoir une énergie libre*.

3. — A l'aide de l'énergie libre, la condition de minimum (resp. maximum) de H selon que $T > 0$ (resp. $T < 0$) par rapport aux variables géométriques s'énonce ainsi :

Pour une température donnée $T = T'$ l'équilibre par rapport aux variables géométriques est obtenu en exigeant que l'énergie libre soit un minimum (resp. maximum) selon que $T > 0$ (resp. $T < 0$) :

$$F[T, \xi^\cdot] = \left\{ \begin{array}{c} \min \\ \max \end{array} \right\} \iff H[\dots, S^A[T, \xi^\cdot], \dots, \xi^\cdot] = \left\{ \begin{array}{c} \min \\ \max \end{array} \right\} \quad (1.9.20)$$

pour $T \left\{ \begin{array}{c} > \\ < \end{array} \right\} 0$ fixée.

4. — L'énergie libre a reçu son nom des ingénieurs, pour la relation qu'elle a avec le travail qu'on peut récupérer d'un système. Variions $F[T, \xi^\cdot]$:

$$\begin{aligned} \delta^{(1)} F[T, \xi^\cdot] &= F_{,T}[T, \xi^\cdot] \delta T + F_{,\alpha}[T, \xi^\cdot] \delta \xi^\alpha \\ &= \delta H[\dots, S^A[T, \xi^\cdot], \dots, \xi^\cdot] - T \delta S - S \delta T \\ &= \sum_A T^A \delta S^A + H_{,\alpha} \delta \xi^\alpha - T \delta S - S \delta T \\ &= -S \delta T - \Xi_\alpha^{(el)} \delta \xi^\alpha. \end{aligned} \quad (1.9.21)$$

Par identification nous obtenons l'entropie S et les forces élastiques $\Xi_\alpha^{(el)}$ comme fonctions de la température T et des variables géométriques ξ^α :

$$\begin{aligned} F_{,T}[T, \xi^\cdot] &= -S[T, \xi^\cdot], \\ F_{,\alpha}[T, \xi^\cdot] &= -\Xi_\alpha^{(el)}[T, \xi^\cdot]. \end{aligned} \quad (1.9.22)$$

Si maintenant, dans la variation de F , nous maintenons T constante, il vient :

$$-\delta^{(1)} F[T, \xi^\cdot] \Big|_{\delta T=0} = -\delta \mathcal{A}. \quad (1.9.23)$$

A température constante, la diminution de l'énergie libre est égale au travail qu'on peut en récupérer. Il faut maintenir la température constante, ce qui n'est évidemment possible que si :

- 1) le système Σ est en contact avec un réservoir de chaleur $\Sigma^{(0)}$ de capacité de chaleur infinie,
- 2) les forces de frottement disparaissent, c'est-à-dire si la variation se fait infiniment lentement (transformation quasi-statique, cf. section 12⁽³⁰⁾).

Dans la nature, on a presque toujours affaire à des systèmes entourés « d'une seule température » : la température ambiante du milieu $\Sigma^{(0)}$, lequel fonctionne comme réservoir de chaleur quasi inépuisable. C'est donc l'ensemble $\Sigma + \Sigma^{(0)}$ qui constitue la « source » du travail $-\delta\mathcal{A} > 0$ que récupère l'ingénieur, d'où l'impression de ce dernier d'avoir affaire à une énergie « à disposition », c'est-à-dire libre.

1.10 Système en contact avec un ou plusieurs réservoirs de chaleur

Dans notre discussion de l'énergie libre, nous avons été amenés à introduire les concepts de réservoirs de chaleur et de transformation quasi-statique sans les définir explicitement. C'est à leur étude que seront consacrés les deux sections qui suivent.

Et d'abord, le réservoir de chaleur.

Par définition, un réservoir de chaleur est un système $\Sigma^{(0)}$, composé de ses éléments désignés par $\Sigma^{(0)A}$, au nombre fini de $\Omega_{(0)}$ ($A, B, \dots = 1, 2, \dots, \Omega_{(0)} < \infty$), en équilibre thermique, d'une capacité de chaleur très grande et de coefficients de transfert de chaleur également très grands, soit en formules :

$$\Sigma^{(0)} : \begin{cases} T^{(0)} = T^{(0)A} \quad \forall A \\ C^{(0)} = \sum_A C^{(0)A} \longrightarrow +\infty \\ \bar{\kappa}^{(0)(AB)} \longrightarrow \infty. \end{cases} \quad (1.10.1)$$

Il peut être réalisé approximativement par une réunion en nombre suffisamment grand d'éléments $\Sigma^{(0)A}$ à très grands coefficients d'échange de chaleur.

Par les caractères qui le définissent, on voit clairement qu'un réservoir de chaleur peut, en cas de perturbation, *rétablir son équilibre thermique dans un intervalle de temps infiniment petit*. Nous supposons également qu'il en va de même quant à son *équilibre mécanique*, pour autant que son état dépende des variables géométriques $\xi^{(0)\alpha}$. De plus, quelle que soit la quantité de chaleur $-Q^{(0)}$ qu'on lui fournisse⁽³¹⁾,

⁽³⁰⁾Même pour les transformations irréversibles, on verra que l'inégalité

$$-\delta\mathcal{A} \leq -\delta^{(1)}F.$$

est encore valable.

⁽³¹⁾En vue des applications (couplage du réservoir avec une machine), nous noterons par $-Q^{(0)}$ la chaleur fournie au réservoir, contrairement à ce que nous avons convenu pour Σ et Σ^A quant au signe.

pourvu qu'elle soit finie, la seconde des relations (1.10.1) nous assure que l'élévation de température $\Delta T^{(0)}$ correspondante tend vers zéro. En effet, la relation doit être vérifiée :

$$-Q^{(0)} = C^{(0)} \Delta T^{(0)} = \bar{C}^{(0)} \Delta \tau^{(0)}. \quad (1.10.2)$$

1. — Couplage avec un seul réservoir de chaleur $\Sigma^{(0)}$

A la section 1.6, nous avons fait l'étude des courants de chaleur pour le système $\Sigma = \sum_A \Sigma^A$ adiabatiquement fermé Σ_0 . Nous retrouvons une situation identique si nous considérons le système total $\Sigma^{(tot)}$ formé des deux constituants Σ et $\Sigma^{(0)}$. Nous écrirons

$$\Sigma_0^{(tot)} = \Sigma + \Sigma^{(0)}. \quad (1.10.3)$$

Il est clair que $\Sigma^{(tot)}$ est adiabatiquement fermé. L'entropie étant une grandeur extensive, nous avons pour expression de $S^{(tot)}$

$$S^{(tot)} = S + S^{(0)}. \quad (1.10.4)$$

Nous pouvons donc raisonner sur trois niveaux : celui de l'élément de système Σ^A , celui du système Σ , enfin celui de l'ensemble composé $\Sigma^{(tot)}$:

a) pour Σ^A , nous avons posé

$$\dot{S}^A \stackrel{\text{def}}{=} I^A \geq 0, \quad (1.10.5)$$

où I^A est définie comme *la source d'entropie de Σ^A* ;

b) pour $\Sigma_0 = \sum_A \Sigma^A$, nous avons posé de même

$$\dot{S} \stackrel{\text{def}}{=} I = \sum_A I^A + \frac{1}{2} \sum_A \sum_B I^{AB} \geq 0. \quad (1.10.6)$$

I est défini comme *l'irréversibilité intérieure de Σ* ;

c) par conséquent, pour $\Sigma^{(tot)} = \Sigma + \Sigma^{(0)}$, nous pouvons écrire

$$\dot{S}^{(tot)} = I^{(tot)} = I + I^{(0)} + \sum_A I^{A0} \geq 0. \quad (1.10.7)$$

Le réservoir étant compté comme un seul élément, il est clair que seule la somme sur A intervient.

I^{A0} est exactement de même forme que I^{AB} :

$$I^{A0} = -(\tau^A - \tau^{(0)}) P_Q^{[A0]} = I^{(A0)} \geq 0, \quad (1.10.8)$$

où $\tau^{(0)}$ est la température du réservoir et P_Q^{A0} le courant de chaleur allant du réservoir à l'élément Σ^A du système Σ . On peut appeler $\sum_A I^{A0}$ *l'irréversibilité extérieure de Σ* .

L'inégalité (1.10.7) se laisse ainsi écrire sous la forme

$$\dot{S}^{(tot)} = \dot{S} + \dot{S}^{(0)} = (I - \sum_A \tau^A P_Q^{A0}) + (I^{(0)} - \sum_A \tau^{(0)} P_Q^{0A}) \geq 0. \quad (1.10.9)$$

Comme I et $I^{(0)}$ sont définies non négatives et sont indépendantes de l'échange de chaleur entre Σ et $\Sigma^{(0)}$, nous tirons de là l'inégalité

$$-\sum_A \tau^A P_Q^{A0} \geq -\tau^{(0)} P_Q^{(0)} \geq 0, \quad (1.10.10)$$

en ayant posé

$$\sum_A P_Q^{A0} = P_Q^{(0)} \quad (1.10.11)$$

pour la puissance de chaleur fournie à Σ par le réservoir $\Sigma^{(0)}$ à la température $\tau^{(0)}$.

En fait, seule l'évolution de Σ nous intéresse. Si nous pouvons montrer que \dot{S} est bien égal à la première parenthèse du membre de droite de (1.10.9), nous obtenons l'inégalité

$$\dot{S} \geq -\sum_A \tau^A P_Q^{A0} \geq 0. \quad (1.10.12)$$

Par conséquent, les deux inégalités (1.10.10) et (1.10.12) conduisent à *l'inégalité fondamentale*

$$\dot{S} \geq -\tau^{(0)} P_Q^{(0)} = P_Q^{(0)} / T^{(0)}, \quad (1.10.13)$$

soit encore, sous une forme plus habituelle déduite de la précédente par multiplication par $\delta t > 0$:

$$\delta S \geq -\tau^{(0)} \delta Q^{(0)} = \delta Q^{(0)} / T^{(0)}. \quad (1.10.14)$$

L'augmentation d'entropie δS d'un système Σ , muni ou non d'une température, en contact avec un réservoir de chaleur est plus grande ou égale au rapport de la chaleur $\delta Q^{(0)}$ fournie à Σ par $\Sigma^{(0)}$, à la température $T^{(0)}$ de ce dernier.

Il est à remarquer expressément que cette *inégalité tient*, indépendamment du fait que l'on puisse ou non définir une température pour le système Σ (alors que dans l'inégalité correspondante (1.6.8) pour l'élément de système Σ^A , la température est celle de Σ^A).

Nous avons obtenu ce résultat sous condition que S soit bien égal à $I - \sum_A \tau^A P_Q^{A0}$, qui figure dans la première parenthèse de (1.10.9). Or il est manifeste que nous y avons groupé tout ce qui, dans l'évolution de $S^{(tot)}$, se rapporte à Σ , donc à S . Confirmation en est donnée par le calcul. Si l'on se reporte à la section 1.6, on y trouvera *l'évolution de l'entropie d'un élément Σ^A du système*, cf. (1.6.7),

$$\dot{S}^A = I^A - \tau^A P_Q^A. \quad (1.10.15)$$

Dans le cas présent, la seule différence est que, à côté des courants de chaleur P_Q^{AB} des autres éléments Σ^B vers Σ^A , s'ajoute un courant de chaleur P_Q^{A0} en provenance du réservoir

$$P_Q^A = \sum_B P_Q^{AB} + P_Q^{A0}. \quad (1.10.16)$$

Compte tenu de l'extensivité de S , ces deux dernières relations conduisent à l'égalité cherchée

$$\begin{aligned}\dot{S} &= \sum_A \dot{S}^A = \sum_A I^A - \sum_A \sum_B \tau^A P_Q^{AB} - \sum_A \tau^A P_Q^{A0} \\ &= I - \sum_A \tau^A P_Q^{A0}.\end{aligned}\tag{1.10.17}$$

Notre inégalité fondamentale (1.10.13) ou (1.10.14) est donc établie. On peut d'ailleurs la donner facilement sous forme intégrale, puisque la température $T^{(0)}$ du réservoir est une constante :

$$Q^{(0)} = \int_{t'}^{t''} dt P_Q^{(0)}(t) = \int_{t'}^{t''} dt \delta Q^{(0)} \quad \text{pour } t'' > t' \tag{1.10.18}$$

et par conséquent

$$S(t'') - S(t') \equiv S'' - S' \geq Q^{(0)}/T^{(0)} \quad \text{pour } t'' > t'. \tag{1.10.19}$$

Cette dernière forme est à manier avec précaution. Elle suppose que le transfert de la quantité de chaleur $Q^{(0)}$ s'opère sans altération de la température du réservoir, ce qui n'est réalisé que si ce dernier est infiniment grand. Pour tout réservoir fini, on ne peut opérer dans les mêmes conditions qu'en prélevant une quantité de chaleur infinitésimale $\delta Q^{(0)}$ et, par conséquent, seule la forme différentielle est valable.

2. — Couplage avec plusieurs réservoirs de chaleur

Envisageons maintenant notre système Σ *en contact simultané* avec plusieurs réservoirs de chaleurs $\Sigma^{(1)}, \Sigma^{(2)}, \dots$ de températures constantes $T^{(1)}, T^{(2)}, \dots$

Du raisonnement précédent, il est clair que chaque réservoir contribue à S pour un terme $-\tau^{(i)} P_Q^{(i)}$ ($i = 1, 2, \dots$) *indépendamment de tous les autres*, et que par conséquent la contribution totale à S de tous les réservoirs est *la somme* de tous ces termes.

Nos trois formes de l'*inégalité fondamentale* seront donc :

$$\begin{aligned}\dot{S} &\geq -\tau^{(1)} P_Q^{(1)} - \tau^{(2)} P_Q^{(2)} + \dots \\ &= P_Q^{(1)}/T^{(1)} + P_Q^{(2)}/T^{(2)} + \dots\end{aligned}\tag{1.10.20}$$

$$\begin{aligned}\delta S &\geq -\tau^{(1)} \delta Q^{(1)} - \tau^{(2)} \delta Q^{(2)} + \dots \\ &= \delta Q^{(1)}/T^{(1)} + \delta Q^{(2)}/T^{(2)} + \dots\end{aligned}\tag{1.10.21}$$

$$S(t'') - S(t') \equiv S'' - S' \geq Q^{(1)}/T^{(1)} + Q^{(2)}/T^{(2)} + \dots \tag{1.10.22}$$

avec la même réserve que précédemment sur la forme intégrale.

1.11 Transformations réversibles

Rappelons l'inégalité fondamentale (1.10.13) :

$$\dot{S} \geq - \sum_A \tau^A P_Q^{A0} \geq -\tau^{(0)} P_Q^{(0)} \geq 0. \quad (1.11.1)$$

Les *transformations réversibles* sont celles où l'égalité est réalisée ; elles sont caractérisées par

$$\dot{S} = -\tau^{(0)} P_Q^{(0)} = -\tau P_{\bar{Q}} = P_{\bar{Q}}/T \quad (1.11.2)$$

ou

$$dS = -\tau^{(0)} \delta Q^{(0)} = -\tau^{(0)} \delta \bar{Q} = \delta \bar{Q}/T. \quad (1.11.3)$$

Le travail et la chaleur fournis réversiblement seront désignés par \bar{A} et \bar{Q} .

Ainsi, l'augmentation d'entropie du système Σ lors d'une transformation réversible est égale à la chaleur $\delta Q = \delta \bar{Q}$ fournie réversiblement à Σ , divisée par la température T de Σ .

1. — Une première conséquence de (1.11.2) et (1.11.3) est en effet que le système est en *équilibre thermique*. Il possède une température T égale à celle du réservoir $T^{(0)}$. L'égalité exige que et l'*irréversibilité intérieure* I de Σ et son *irréversibilité extérieure* $\sum_A I^{A0}$ soient *nulle*. De (1.11.1) on tire immédiatement que

$$\sum_A I^{A0} = - \sum_A (\tau^A - \tau^{(0)}) P_Q^{A0} = 0. \quad (1.11.4)$$

Comme, dans cette somme, les courants de chaleur P_Q^{A0} contribuent tous dans le même sens, et ne sauraient donc se compenser, il faut que chacun des termes qui la composent soit nul, d'où

$$\forall A : \tau^A = \tau^{(0)} = \tau. \quad (1.11.5)$$

Le système étant en équilibre thermique, son état ne dépend donc plus que d'une seule variable non géométrique, l'entropie totale S , cf. (1.7.12) et (1.7.13). On passe de $H[\dots, S^A, \dots, \xi]$ à $\hat{H}[S, \xi]$.

2. — Une seconde conséquence est que les transformations réversibles sont *quasi-statiques* : les vitesses tendent vers zéro. En effet, par l'équilibre thermique, on a déjà

$$I^{AB} = -(\tau^A - \tau^B) P_Q^{AB} = 0. \quad (1.11.6)$$

Pour que l'irréversibilité intérieure I soit nulle, il faut donc que chacune des $I^A = \dot{S}^A = \tau^A \Xi_\alpha^{A(fr)} \dot{\xi}^\alpha$ soit nulle séparément. Les *forces de frottement disparaissent*, ce qui, vu leur définition (1.4.13), entraîne la *disparition des vitesses* $\dot{\xi}^\alpha$ (processus quasi-statique).

Certains auteurs rendent équivalentes les notions de transformations réversibles et transformations quasi-statiques, en exigeant de ces dernières qu'elles comprennent

une suite d'états d'équilibre. Nous ne les suivrons pas. Nous conserverons à quasi-statique son sens primitif. Les transformations quasi-statiques forment une classe plus nombreuse que celle des transformations réversibles, qu'elle contient. Comme exemple de transformations quasi-statiques qui ne sont pas réversibles, on peut citer la diffusion très lente d'un gaz à travers une paroi : il n'est pas possible d'y décrire une configuration macroscopique qui soit un état d'équilibre. Un autre exemple est fourni par le *frottement solide*, décrit par

$$\Xi^{(fr)}[\dots] = -\lambda[\dots]v = -\frac{\mu[\dots]}{|v|}v = -\mu \operatorname{sign}(v)$$

$$\text{avec } \operatorname{sign}(v) = \begin{cases} +1 \\ = 0 \\ -1 \end{cases} \text{ pour } v \begin{cases} > 0 \\ = 0 \\ < 0 \end{cases} \quad (1.11.7)$$

et $(\mu/T)[\dots] \geq 0$.

Alors :

$$\dot{S}(t) = \frac{\mu}{T}|v|(t) + \frac{P_Q(t)}{T} \quad (1.11.8)$$

donne, par intégration entre deux temps $t' < t''$,

$$S(t'') - S(t') \equiv S'' - S' = \int_{t'}^{t''} \frac{\mu}{T}|dr| + \int_{t'}^{t''} dt \frac{P_Q(t)}{T}. \quad (1.11.9)$$

La première intégrale positive, en général, ne s'annule pas, même dans la limite $v(t) \rightarrow 0$. Par conséquent :

$$S'' - S' \geq \int_{t'}^{t''} dt \frac{P_Q(t)}{T} = \int_{t'}^{t''} \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.11.10)$$

Même quasi-statique, cette transformation n'est pas réversible.

3. — Une troisième conséquence de la réversibilité est que *les forces extérieures deviennent des fonctions d'état*, en équilibre avec les forces élastiques.

En effet, puisque $\Xi^{(fr)}[\dots] = 0$, l'équation (1.4.12) se réduit à

$$(\Xi^{(el)}[\dots] + \Xi^{(ext)}(t))_\alpha = 0, \quad (1.11.11)$$

soit la relation

$$\Xi_\alpha^{(ext)}(t) = \Xi_\alpha^{(ext)}[S(t), \xi(t)] = \hat{H}_{,\alpha}[S(t), \xi(t)]. \quad (1.11.12)$$

Cette équation permet alors de diminuer le nombre des variables géométriques vraiment effectives. Du grand nombre ω de ces variables, seul un petit nombre ω' de variables ξ'^α ($\alpha, \beta, \dots = 1, 2, \dots, \omega' \ll \omega$) sont couplées à des forces extérieures $\Xi_\alpha^{(ext)}[\dots]$. Les autres variables *internes*, désignées ici par ξ''^α ($\alpha, \beta, \dots = 1, 2, \dots, \omega \cong \omega$) n'apparaissent pas dans l'expression du travail

$$\delta \bar{\mathcal{A}} = \Xi_\alpha^{(ext)} d\xi^\alpha = \Xi_\alpha^{(ext)} d\xi'^\alpha. \quad (1.11.13)$$

On peut donc éliminer les variables internes par les relations

$$\Xi_{,\alpha}^{(ext)}[\dots] = \hat{H}_{,\alpha}[S, \xi', \xi''] = 0 \quad (1.11.14)$$

comme fonctions de l'état réduit $\{S, \xi'\}$:

$$\xi''_{\alpha} = \xi'^{\alpha}[S, \xi']. \quad (1.11.15)$$

On considère donc des fonctions à nombre de variables encore plus réduit :

$$\hat{F}[S, \xi'] \stackrel{\text{def}}{=} F[S, \xi', \dots, \xi'^{\alpha}[S, \xi'], \dots]. \quad (1.11.16)$$

Si nous refaisons notre calcul pour l'énergie \hat{H} ,

$$\begin{aligned} \delta^{(1)} \hat{H}[S, \xi'] &= \hat{H}_{,S}[S, \xi'] \delta S + \hat{H}_{,\alpha}[S, \xi'] \delta \xi^{\alpha} \\ &\stackrel{\text{def}}{=} \delta^{(1)} \hat{H}[S, \xi', \dots, \xi'^{\alpha}[S, \xi'], \dots] \\ &= (\hat{H}_{,S}[S, \xi'] + \hat{H}_{,\alpha}[S, \xi'] \xi''_{,\alpha}[S, \xi']) \delta S \\ &\quad + (\hat{H}_{,\alpha}[S, \xi'] + \hat{H}_{,\alpha}[S, \xi'] \xi''_{,\alpha}[S, \xi']) \delta \xi^{\alpha}, \end{aligned} \quad (1.11.17)$$

compte tenu de la nullité des coefficients en (1.11.14), nous trouvons

$$\hat{H}_{,S}[S, \xi'] \equiv T[S, \xi'], \quad (1.11.18)$$

$$\hat{H}_{,\alpha}[S, \xi'] \equiv \Xi_{,\alpha}^{(ext)}[S, \xi']. \quad (1.11.19)$$

La température absolue T et les forces extérieures sont fonction d'état de l'entropie S et des seules variables géométriques ξ^{α} .

En général, $\hat{H}[S, \xi']$ représente l'énergie intérieure du système Σ et se note $U[S, \xi']$:

$$\hat{H}[S, \xi'] \stackrel{\text{def}}{=} U[S, \xi']. \quad (1.11.20)$$

La raison de cette définition est la suivante : si l'état géométrique est de la forme $\{\xi^{\alpha}\} = \{\dots, v^A, \dots, \dots, r^A, \dots\}$, l'énergie se décompose en

$$H[S, \xi] = \sum_A \frac{1}{2} M^A (v^A)^2 + U[\dots, S^A, \dots, \dots, r^A, \dots], \quad (1.11.21)$$

c'est-à-dire, elle est *somme de l'énergie cinétique et de l'énergie intérieure.*

En général, on n'a pas de forces extérieures couplées aux vitesses. Mais $H_{,v^A}[\dots] = M^A v^A = 0$ implique que $v^A = 0$ si $M^A > 0$ et par conséquent il ne reste plus que la partie due à l'énergie intérieure $U[S, r]$.

Dans *le cas d'un fluide*, l'ensemble $\{\xi'\}$ se réduit à une seule variable géométrique, *le volume V* :

$$\hat{H}[S, \xi'] = \hat{H}[S, V] \stackrel{\text{def}}{=} U[S, V]. \quad (1.11.22)$$

La force généralisée extérieure correspondante est, au signe près, la *pression* p :

$$\hat{H}_{,V}[S, V] = U_{,V}[S, V] \equiv -p[S, V]. \quad (1.11.23)$$

De même, (1.11.18) s'écrit

$$\hat{H}_{,S}[S, V] = U_{,S}[S, V] \equiv T[S, V]. \quad (1.11.24)$$

Par suite, nous ne récrivons pas les formules pour le fluide. Il suffit de se souvenir qu'il faut substituer, dans les formules générales, V à ξ' et $-p[S, V]$ à $\Xi_{\alpha}^{(ext)}[S, \xi']$.

4. — Transformations réversibles isentropiques et isothermiques.

Les transformations réversibles sont à l'équilibre thermique en tout temps et quasi-statiques. Pour effectuer de pareilles transformations, il faut ainsi une *durée* $t'' - t'$ *infinitement longue*. Elle ne sont donc réalisable qu'*approximativement*.

On a

$$\delta^{(1)}\hat{H}[S, \xi'] = \delta^{(1)}U[S, \xi'] = T[S, \xi'] \delta S + \Xi_{\alpha}^{(ext)}[S, \xi'] \delta \xi'^{\alpha} \equiv \delta \bar{Q} + \delta \bar{A}, \quad (1.11.25)$$

où $\delta \bar{Q}$ et $\delta \bar{A}$ sont la *chaleur* et le *travail* fournis réversiblement à Σ .

a) Transformations isentropiques

Soit : $S = S'$ ou $\delta S = 0$, par conséquent le caractère *isentrope* implique

$$\begin{cases} \delta \bar{Q} = 0 \\ \delta \bar{A} = \Xi_{\alpha}^{(ext)}[S, \xi'] \delta \xi'^{\alpha}, \end{cases} \quad (1.11.26)$$

soit, sous forme intégrée,

$$H'' - H' = \int_{t'}^{t''} dt P_{\bar{A}}(t) = \int_{t'}^{t''} \Xi_{\alpha}^{(ext)}[S, \xi'] d\xi'^{\alpha} = \bar{A}. \quad (1.11.27)$$

Elle sont donc *adiabatiques*.

b) Transformations isothermiques

On a avantage à utiliser l'*énergie libre* $F[T, \xi']$ introduite à la section 1.9, où on élimine les variables intérieures ξ'^{α} , et S par $S = S[T, \xi']$, solution de (1.11.25) :

$$\hat{F}[T, \xi'] = \hat{H}[S[T, \xi'], \xi'] - S[T, \xi']T. \quad (1.11.28)$$

Sa variation, compte tenu de (1.11.29) pour $\delta^{(1)}\hat{H}$, s'écrit

$$\delta^{(1)}\hat{F}[T, \xi'] = -S[T, \xi']\delta T + \Xi_{\alpha}^{(ext)}[T, \xi']\delta \xi'^{\alpha}, \quad (1.11.29)$$

soit encore

$$\hat{F}_{,T}[T, \xi'] \equiv -S[T, \xi'], \quad (1.11.30)$$

$$\hat{F}_{,\alpha}[T, \xi'] \equiv \Xi_{\alpha}^{(ext)}[T, \xi']. \quad (1.11.31)$$

On a alors $T = T' = T^{(0)}$ (soit $\delta T = 0$) puisque Σ est en contact avec le réservoir $\Sigma^{(0)}$. Par conséquent :

$$\begin{aligned} \delta^{(1)} \hat{H} [S[T, \xi'], \xi'] &= \delta^{(1)} (\hat{F}[T^{(0)}, \xi'] + T^{(0)} S[T^{(0)}, \xi']) \\ &= \delta \bar{Q} + \delta \bar{A} = T^{(0)} \delta S + \Xi_{\alpha}^{(ext)} [T^{(0)}, \xi'] \delta \xi'^{\alpha}, \end{aligned} \quad (1.11.32)$$

soit, sous forme intégrée,

$$H'' - H' = \int_{t'}^{t''} dt (P_{\bar{Q}}(t) + P_{\bar{A}}(t)) = \bar{Q} + \bar{A}, \quad (1.11.33)$$

avec, à cause du caractère *isotherme*,

$$\begin{cases} \bar{Q} = T^{(0)} (S'' - S') \\ \bar{A} = \int_{\xi'}^{\xi''} \Xi_{\alpha}^{(ext)} [T^{(0)}, \xi'] d\xi'^{\alpha}. \end{cases} \quad (1.11.34)$$

Les figures 1.11.1 et 1.11.2 font apparaître clairement la différence dans la façon dont est parcourue une isentrope reliant deux points à températures de signes opposés.

Pour la température absolue T , il est impossible de joindre les deux points en passant par $T = 0$. $T = 0$ n'existe pas : seuls $T = +\epsilon$ et $T = -\epsilon$ (avec $\epsilon > 0$) existent (correspondance avec $\tau = -\infty$ et $\tau = +\infty$). L'isentrope passe donc par $T = -\infty$ et $T = +\infty$ qui sont identifiés.

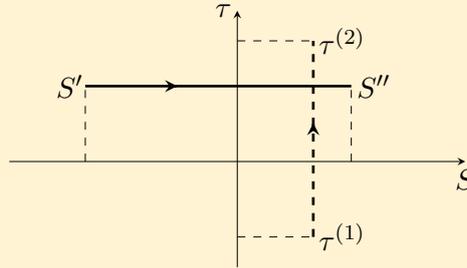


Fig. 1.11.1 Isothermes (trait continu) et isentropes (trait interrompu) dans le diagramme $\{\tau, S\}$.

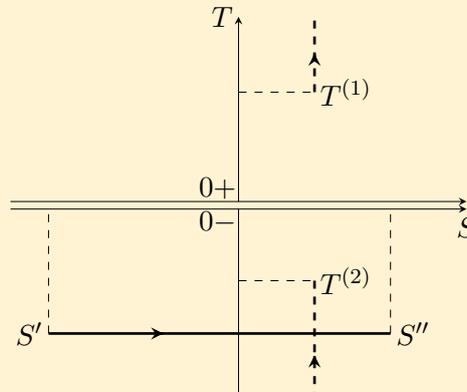


Fig. 1.11.2 Isothermes (trait continu) et isentropes (trait interrompu) dans le diagramme $\{T, S\}$.

Pour la température naturelle τ , on peut passer par $\tau = 0$ qui est définie. Pour le voir plus aisément, nous dessinons la figure 1.11.3 avec une seule variable géométrique ξ^α . L'énergie $\hat{H} = \hat{H}[S, \xi']$ y est représentée par une surface. L'isotherme $\tau = 0$ est le lieu des maxima de S pour les divers plans $\xi' = \text{cte}$. Dans le cas où le maximum de S dépend de ξ^α , un plan $S = S'$ coupe en général cette surface en une seule courbe reliant les deux signes de la température.

Il faut remarquer que la *thermodynamique statistique* impose une valeur fixe pour S , indépendante de ξ^α . (Tout au moins, dans le cas connu de systèmes à températures positives et négatives, celui des spins nucléaires, cf. section 1.12. En toute généralité, le maximum de S peut dépendre de ξ^α .) Par conséquent, l'isotherme $\tau = 0$ se présente comme une tangente de la surface au plan $S = \max$, ce qui implique que la trace de tout autre plan $S = S'$ sur cette même surface n'est pas simplement connexe : *l'isentrope est formée de deux branches non reliées*.

La thermodynamique phénoménologique en dit moins mais elle *s'oppose à une transformation réversible* entre points à température de signes opposés. En effet, vu la nature de l'isotherme $\tau = 0$ (lieu des maxima de S à $\xi^\alpha = \text{cte}$), la trace de tout plan $S = S'$ sur la surface d'énergie \hat{H} doit également présenter un maximum, ou plutôt un minimum de ξ^α à $S = \text{cte}$. Donc, la force extérieure $\Xi_\alpha^{(ext)}[S, \xi'] = \hat{H}_{,\alpha}[S, \xi']$, à l'intersection de l'isentrope avec l'isotherme $\tau = 0$, passe par une valeur indéfinie $\Xi_\alpha^{(ext)}[S, \xi']|_{\tau=0} = \pm\infty$. Cette indétermination de la valeur de la force extérieure nous semble exclure un cas pareil.

Cet argument, pourtant, ne s'oppose qu'aux seules transformations réversibles. Il ne dit rien quant à la possibilité de transformations irréversibles, question qui ne nous semble pas encore résolue⁽³²⁾.

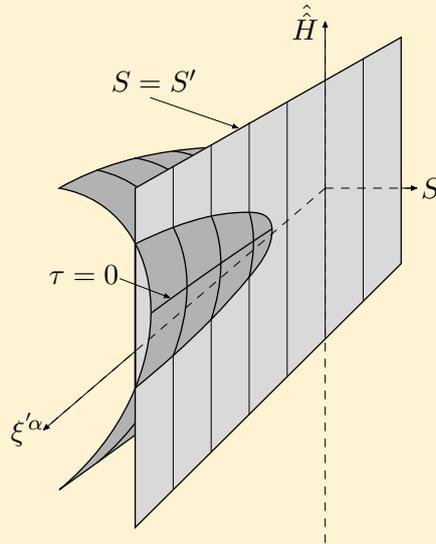


Fig. 1.11.3 Surface d'énergie $\hat{H} = \hat{H}[S, \xi']$ (en gris foncé) coupée par un plan $S = S'$ (en gris clair) selon une isentrope qui relie des points à température de signe opposés à travers l'isotherme $\tau = 0$.

⁽³²⁾H. G. Schöpf, Ann. de Phys. (7) 9, 107 (1962).

1.12 La machine périodique $\Sigma = \odot$

1. — Définition

La machine périodique $\Sigma = \odot$ est un système dont toutes les variables, les Ω variables d'entropie $S^A = S^A(t)$ et les ω variables géométriques $\xi^\alpha = \xi^\alpha(t)$ parcourent un *cycle* pendant la *période* $t'' - t'$:

$$\odot : S^A(t'') = S^A(t'), \forall A; \quad \xi^\alpha(t'') = \xi^\alpha(t'), \forall \alpha. \quad (1.12.1)$$

Ainsi toute fonction d'état $F[\dots, S^A(t), \dots, \xi^\alpha(t)]$ satisfait à

$$F'' - F' \stackrel{\text{def}}{=} F(t'') - F(t') = 0. \quad (1.12.2)$$

En particulier le *premier principe* prend la forme :

$$H'' - H' = \int_{t'}^{t''} dt(P_Q(t) + P_{\mathcal{A}}(t)) = \oint \delta Q + \oint \delta \mathcal{A} = \mathcal{A} + Q = 0, \quad (1.12.3)$$

soit

$$-\mathcal{A} = Q \quad \text{pour } \Sigma = \odot. \quad (1.12.4)$$

Si la machine périodique $\Sigma = \odot$ est en contact avec un ou plusieurs réservoirs de chaleur, le *deuxième principe* s'exprime par l'*inégalité fondamentale* (1.10.13) (ou autres formes) :

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q^{(0)}}{T^{(0)}}, \quad (1.12.5)$$

où le *signe d'égalité* est valable si la machine parcourt un *cycle réversible* $\odot = \overline{\odot}$.

2. — La machine périodique en contact avec un seul réservoir de chaleur

Principe de Kelvin-Thomson

Soit $\Sigma^{(0)}$ le réservoir de chaleur. De (1.12.4) et (1.12.5) nous obtenons :

$$-\mathcal{A}/T^{(0)} = Q^{(0)}/T^{(0)} \leq 0, \quad (1.12.6)$$

inégalité qui donne lieu à deux énoncés différents selon le signe de la température $T^{(0)}$. Par commodité, nous désignerons ici par *côté froid* le demi-plan des températures absolues positives $T > 0$ ($\tau < 0$) et par *côté chaud* l'autre demi-plan $T < 0$ ($\tau > 0$).

a) *Côté froid*, $T^{(0)} > 0$:

$$-\mathcal{A} = Q^{(0)} < 0 \quad \text{si } T^{(0)} > 0. \quad (1.12.7)$$

On peut toujours transformer du travail en chaleur, mais l'inverse est impossible, d'où l'énoncé du *principe de Kelvin-Thomson* (W. Thomson, devenu Lord Kelvin) :

Il est impossible au moyen d'une machine périodique $\Sigma = \odot$ de transformer de la chaleur positive ($Q^{(0)} > 0$) fournie par refroidissement d'un seul réservoir de chaleur $\Sigma^{(0)}$ en travail récupéré positif $-\mathcal{A} > 0$ si $T^{(0)} > 0$.

C'est l'impossibilité du « *perpetuum mobile* » de deuxième espèce⁽³³⁾. On voit que dans le côté froid, *l'entreprise difficile* qui va intéresser l'ingénieur est de *retirer du travail* d'une machine par le moyen d'au moins deux réservoirs de chaleur.

b) *Côté chaud, $T^{(0)} < 0$:*

$$\mathcal{A} = -Q^{(0)} < 0 \text{ si } T^{(0)} < 0. \quad (1.12.8)$$

On peut toujours transformer de la chaleur en travail, mais l'inverse est impossible : l'énoncé du *principe* prend ici la *forme paradoxale* suivante :

Il est impossible, au moyen d'une machine périodique $\Sigma = \odot$, de réchauffer ($-Q^{(0)} > 0$) un seul réservoir de chaleur $\Sigma^{(0)}$ en fournissant du travail $\mathcal{A} > 0$ si $T^{(0)} < 0$.

Le paradoxe est que *l'entreprise difficile* qui va solliciter l'ingénieur est maintenant de *réchauffer un réservoir de chaleur* par fourniture d'un travail abondant, donc bon marché. Pour faire marcher la machine il faut également faire intervenir un deuxième réservoir de chaleur.

3. — La machine périodique en contact avec deux réservoirs de chaleur

Principe de Clausius

On désignera les réservoirs de chaleur par $\Sigma^{(1)}$ et $\Sigma^{(2)}$. Il est nécessaire de préciser davantage quels sont les *buts économiques* que peut se proposer l'ingénieur, d'un côté comme de l'autre, par l'emploi d'une machine.

Une machine périodique est un dispositif pour convertir l'un dans l'autre travail et chaleur. Ce qui diffère, d'un côté à l'autre, est le sens de la transformation. Mais de chaque côté, il est possible d'employer la machine dans deux buts économiques différents, ce qui nous amène à distinguer *une machine thermique* (d'un usage consacré) et *machine calorique* (néologisme un peu faible, mais nous n'avons pas trouvé mieux!). Il sera plus commode de raisonner séparément pour chaque côté.

a) *Côté froid, $T > 0$:*

C'est l'économie que nous connaissons. De ce côté, il est toujours facile de transformer du travail en chaleur (par exemple, par simple frottement). Ce qui est rare, c'est le travail et c'est à lui que s'identifie la richesse. L'ingénieur fait face à deux entreprises difficiles :

i) *Convertir de la chaleur en travail récupérable.* Pour cela il emploiera une *machine thermique*.

⁽³³⁾Un « *perpetuum mobile* » de première espèce serait une machine contredisant le premier principe : H ne serait plus une fonction d'état !

ii) *Refroidir un système froid*, c'est-à-dire essayer d'atteindre les basses température $T \rightarrow +0$ (ce qui correspond à $\tau \rightarrow -\infty$). Pour cela il utilise une *machine calorifique*. Bien entendu, du même coup, il peut la faire fonctionner comme *pompe à chaleur*, c'est-à-dire comme moyen de chauffer un système chaud, vu l'excellence du rendement. Il n'empêche que la difficulté réside dans l'emploi *frigorigène* de la *machine calorifique*, non dans son emploi *calorigène* (on notera soigneusement la distinction que nous pratiquons entre *calorigène*, qui se rapporte à la machine, et *calorigène*, qui désigne un des sens dans lequel on peut la faire fonctionner).

b) *Côté chaud*, $T < 0$:

Dans cette économie paradoxale, le travail est abondant. Il est toujours facile d'en obtenir par transformation de chaleur. Par conséquent, le signe de la richesse, c'est la possession de calories ! On cherche à se débarrasser de travail pour en obtenir. Les deux tâches difficiles de l'ingénieur sont donc :

- i) *Convertir du travail en chaleur* à l'aide d'une *machine thermique*.
- ii) *Réchauffer un corps chaud*, c'est-à-dire essayer d'atteindre les hautes températures $T \rightarrow -0$ (ce qui correspond à $\tau \rightarrow +\infty$) par usage d'une *machine calorifique*. Là aussi, il peut faire fonctionner cette machine comme *pompe à froid*, c'est-à-dire pour refroidir un système froid. Mais l'emploi difficile de la machine calorifique se trouve être *le calorigène*, non *le frigorigène*.

3A. — La machine thermique

a) *Côté froid*, $T > 0$:

L'ingénieur veut obtenir un travail positif de la machine, soit $-\mathcal{A} > 0$, par fourniture de chaleur de l'un des deux réservoirs, $Q^{(1)}$ ou $Q^{(2)} > 0$. Le choix du réservoir qui correspond à $\Sigma^{(0)}$ du paragraphe 2 est arbitraire. En fait, l'expérience a indiqué avant le physicien que la chaleur est fournie par la source chaude, et la convention s'est bien établie, dans ce côté, de noter deux températures différentes par $T^{(1)} < T^{(2)}$. Aussi l'ingénieur mesurera-t-il le succès de la transformation par le *rendement* η (terme du vocabulaire économique!) :

$$\eta = \frac{-\mathcal{A}}{Q^{(2)}}. \quad (1.12.9)$$

Le réservoir *auxiliaire* est donc $\Sigma^{(1)}$, à température *inférieure* à celle de $\Sigma^{(2)}$. *Il est placé de façon à permettre une opération facile : réchauffer un corps froid !*

Pour le calcul, nous disposons du système de relations suivant :

i) Convention sur les températures :

$$0 < T^{(1)} < T^{(2)}. \quad (1.12.10)$$

ii) Premier principe et exigence d'un travail produit positif :

$$-\mathcal{A} = Q^{(1)} + Q^{(2)} > 0. \quad (1.12.11)$$

iii) Deuxième principe (inégalité fondamentale) :

$$Q^{(1)}/T^{(1)} + Q^{(2)}/T^{(2)} \leq 0. \quad (1.12.12)$$

(1.12.11) nous permet d'éliminer $Q^{(1)}$ de l'inégalité fondamentale, qu'on multiplie en outre par $T^{(1)} > 0$ sans en changer le sens. On obtient alors

$$0 < -\mathcal{A} \leq Q^{(2)}(1 - T^{(1)}/T^{(2)}), \quad (1.12.13)$$

expression qui nous livre deux résultats :

– d'abord :

$$Q^{(2)} > 0, \quad (1.12.14)$$

la chaleur est fournie par la source chaude et par conséquent, le bilan (1.12.11) donne $0 < -Q^{(1)} < Q^{(2)}$: la source chaude fournit plus de chaleur que n'en reçoit la source froide;

– ensuite : le rendement η de la machine vaut

$$0 \leq \eta = \frac{-\mathcal{A}}{Q^{(2)}} \leq 1 - T^{(1)}/T^{(2)} = \bar{\eta} \leq 1. \quad (1.12.16)$$

Le rendement est maximal, $\bar{\eta}$, si la machine décrit un cycle réversible. Dans ce cas, en effet, on a l'égalité dans (1.12.12) et (1.12.13). Il est d'autant meilleur que la différence des températures est plus grande.

La valeur $\bar{\eta} = 1$ ne peut être atteinte que si, ou bien $T^{(2)} = +\infty$ (soit $\tau^{(2)} = 0$), ou bien $T^{(1)} = +0$ (soit $\tau^{(1)} = -\infty$). Cette dernière limite est physiquement inaccessible (cf. troisième principe).

b) Côté chaud, $T < 0$:

L'ingénieur cherche à détruire du travail, soit $\mathcal{A} > 0$, tout en récupérant de la chaleur. Par cohérence, nous désignerons par $\Sigma^{(2)}$ le réservoir auquel est fournie la chaleur $-Q^{(2)} > 0$. Le rendement qui mesure le succès de l'opération se définira par

$$0 \leq \eta = \frac{\text{travail détruit}}{\text{chaleur produite}} = \frac{\mathcal{A}}{-Q^{(2)}} \leq 1. \quad (1.12.17)$$

Le rapport se fait bien dans cet ordre. L'ingénieur emploie ici une *machine thermique*, dans laquelle le travail est valorisé par rapport à la chaleur : dans ce type de machine, ce qui importe, c'est d'abord de produire ou de détruire du travail.

Nous pouvons nous attendre à ce que l'expression du rendement maximal $\bar{\eta}$ contienne aussi le rapport $(-T^{(1)})/(-T^{(2)})$, puisque nous sommes amenés à conduire le même calcul que précédemment : éliminer $Q^{(1)}$ par le premier principe et récrire l'inégalité fondamentale. Mais pour que ce rapport continue de ne pas dépasser 1, il faut renverser l'ordre (1) et (2) et poser $T^{(2)} < T^{(1)}$.

Ainsi le réservoir *auxiliaire* $\Sigma^{(1)}$ est pris ici à une *température supérieure* à celle de $\Sigma^{(2)}$. Mais il est encore placé de manière à permettre une *opération facile : refroidir un corps chaud !* Souvenons-nous, en effet, que dans toute l'échelle des températures τ , la chaleur va toujours « naturellement » d'un corps chaud à un corps froid.

Notre système de relations s'écrit donc :

$$\text{i)} \quad T^{(2)} < T^{(1)} < 0, \quad (1.12.18)$$

$$\text{ii)} \quad \mathcal{A} = -Q^{(1)} - Q^{(2)} > 0, \quad (1.12.19)$$

$$\text{iii)} \quad Q^{(1)}/T^{(1)} + Q^{(2)}/T^{(2)} \leq 0. \quad (1.12.12)$$

Comme déjà dit, le calcul est le même que précédemment, à cela près que la multiplication par $T^{(1)}$ renverse maintenant le signe de l'inégalité :

$$0 < \mathcal{A} \leq -Q^{(2)}(1 - (-T^{(1)})/(-T^{(2)})), \quad (1.12.20)$$

expression dont nous tirons deux résultats :

– d'abord :

$$-Q^{(2)} > 0, \quad (1.12.21)$$

la chaleur est fournie au réservoir froid et par conséquent, compte tenu de (1.12.19) :

$$0 < Q^{(1)} < -Q^{(2)};$$

la « source » chaude fournit moins de chaleur que n'en reçoit la « source » froide ;

– ensuite : le rendement η de la machine vaut :

$$0 \leq \eta = \frac{\mathcal{A}}{-Q^{(2)}} \leq 1 - (-T^{(1)})/(-T^{(2)}) = \bar{\eta} \leq 1; \quad (1.12.22)$$

il est maximal, $\bar{\eta}$, si la machine décrit un cycle réversible (dans ce cas, l'inégalité fait place à l'égalité) ; il est d'autant meilleur que la différence des températures est plus grande.

La valeur $\bar{\eta} = 1$ est atteinte si, ou bien $T^{(2)} = -\infty$ (soit $\tau^{(2)} = 0$), ou bien $T^{(1)} = -0$ (soit $\tau^{(1)} = +\infty$). Cette dernière limite est physiquement inaccessible pour la même raison que dans le cas a).

Pour résumer, si nous comparons la façon dont une machine thermique est utilisée dans chacun des côtés, nous constatons que (cf. figure 1.12.1) :

- i) C'est toujours la source chaude qui fournit de la chaleur et la source froide qui en recueille. *Ce mouvement de la chaleur du réservoir chaud au réservoir froid est caractéristique de la machine thermique* (dans la machine calorique, ce mouvement est en effet de sens contraire).

- ii) Le rendement est le même, à condition de renverser l'ordre (1), (2) d'un cas à l'autre.

3B. — La machine calorique

Comme déjà dit en fin de la sous-section consacrée à la machine thermique, l'ingénieur utilise une machine calorique qui « consomme » du travail (cette « consommation » étant à interpréter dans chaque côté) pour effectuer l'opération difficile que représente, dans tous les cas, le transfert de chaleur d'un corps froid vers un corps chaud.

a) Côté froid, $T > 0$:

L'intérêt de l'ingénieur est la production de *basses températures* (refroidir le réservoir froid). La convention sur l'ordre des températures restant toujours $T^{(1)} < T^{(2)}$, le rendement de l'opération frigorifique est défini par

$$0 \leq \eta_F = \frac{\text{chaleur retirée à } \Sigma^{(1)}}{\text{travail fourni à la machine}} = \frac{Q^{(1)}}{\mathcal{A}}. \quad (1.12.23)$$

A priori, aucune limite supérieure ne peut être fixée, puisque $Q^{(1)}$ et \mathcal{A} sont tous deux fournis à la machine ! Le *réservoir auxiliaire* est maintenant $\Sigma^{(2)}$, à température *supérieure* à celle de $\Sigma^{(1)}$.

Les relations (1.12.10) et (1.12.12) tiennent toujours, mais (1.12.11) doit être remplacée par

$$Q^{(1)} = -\mathcal{A} - Q^{(2)} > 0. \quad (1.12.24)$$

Dans le calcul, nous éliminons cette fois-ci $Q^{(2)}$ et multiplions par $(1/T^{(1)} - 1/T^{(2)})^{-1} > 0$. Il vient :

$$0 < Q^{(1)} \leq \mathcal{A} \cdot T^{(1)} / (T^{(2)} - T^{(1)}), \quad (1.12.25)$$

expression dont nous tirons deux résultats :

– d'abord :

$$\mathcal{A} > 0, \quad (1.12.26)$$

il faut fournir du travail à la machine. Le bilan (1.12.24) donne $0 < Q^{(1)} < -Q^{(2)}$. *Le réservoir chaud reçoit plus de chaleur qu'il n'en est retiré au réservoir froid;*

– ensuite : le rendement η_F de la machine calorique employée frigorifiquement vaut :

$$0 \leq \eta_F = \frac{Q^{(1)}}{\mathcal{A}} \leq T^{(1)} / (T^{(2)} - T^{(1)}) = \bar{\eta}_F \leq +\infty; \quad (1.12.27)$$

le rendement est maximal, maximum noté $\bar{\eta}_F$, si le cycle est parcouru réversiblement.

Il est d'autant meilleur que les températures sont plus voisines, et n'est pas borné supérieurement (ce qui peut rendre avantageux l'emploi du dispositif comme pompe à chaleur).

b) *Côté chaud, $T < 0$:*

L'intérêt est de produire de *hautes températures* (chauffer le réservoir chaud). La relation d'ordre des températures doit s'inverser, comme pour la machine thermique : $T^{(2)} < T^{(1)}$, si l'on veut conserver au rapport $T^{(1)}/(T^{(2)} - T^{(1)})$ une valeur positive.

Cette fois encore, le *réservoir auxiliaire* est $\Sigma^{(2)}$, mais à une température *inférieure* à celle de $\Sigma^{(1)}$.

On cherche à fournir une chaleur $-Q^{(1)} > 0$ à $\Sigma^{(1)}$ au prix d'un travail récupéré $-\mathcal{A} > 0$.

Le rendement de l'opération *calorifique* sera ainsi défini par

$$0 \leq \eta_F = \frac{\text{chaleur fournie à } \Sigma^{(1)}}{\text{travail produit par la machine}} = \frac{-Q^{(1)}}{-\mathcal{A}}. \quad (1.12.28)$$

Aucune limite supérieure ne peut être imposée a priori à ce rendement, puisque $-Q^{(1)}$ et $-\mathcal{A}$ sont tous deux retirés à la machine !

Les relations (1.12.18) et (1.12.12) sont conservées. (1.12.19) est à remplacer par

$$-Q^{(1)} = \mathcal{A} + Q^{(2)} > 0. \quad (1.12.29)$$

Par élimination de $Q^{(2)}$ et multiplication par $(1/T^{(1)} - 1/T^{(2)}) < 0$ qui inverse l'inégalité, il vient :

$$0 < -Q^{(1)} \leq (-\mathcal{A}) \cdot T^{(1)}/(T^{(2)} - T^{(1)}). \quad (1.12.30)$$

De cette expression, nous tirons encore deux résultats :

– d'abord :

$$-\mathcal{A} > 0, \quad (1.12.31)$$

la machine fournit du travail. Le bilan (1.12.29) donne $0 < -Q^{(1)} < Q^{(2)}$: *le réservoir chaud reçoit moins de chaleur que n'en fournit le réservoir froid;*

– ensuite : le rendement η_C de la machine calorifique employée calorifiquement vaut :

$$0 \leq \eta_C = \frac{-Q^{(1)}}{-\mathcal{A}} \leq (-T^{(1)})/((-T^{(2)}) - (-T^{(1)})) = \bar{\eta}_C \leq +\infty; \quad (1.12.32)$$

le rendement est maximal, $\bar{\eta}_C$, pour un cycle réversible. Il est d'autant meilleur que les températures sont plus voisines (utilisation possible comme pompe à froid).

Pour résumer, la figure 1.12.1 nous montre que :

- i) La chaleur va toujours du réservoir froid au réservoir chaud : c'est une *caractéristique de la machine calorifique*.
- ii) Le rendement est le même pourvu qu'on renverse l'ordre (1), (2) d'un cas à l'autre.

Cette caractéristique a permis à *Clausius* (1822-1888) d'énoncer le *principe* suivant :

Il est impossible de faire passer de la chaleur d'un réservoir froid à un réservoir chaud au moyen d'une machine périodique sans intervention de travail.

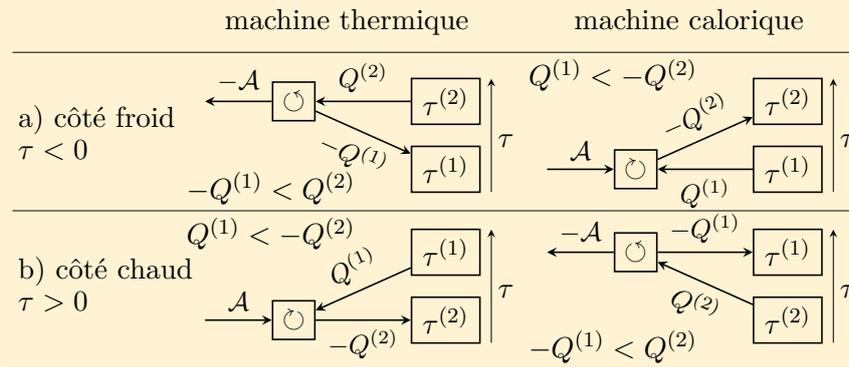


Fig. 1.12.1 Machine fonctionnant avec deux réservoirs de chaleur.

Le sens de parcours indiqué dans la machine (figure 1.12.1) a été arbitrairement fixé conformément au symbole de la machine périodique $\Sigma = \odot$ dans le schéma thermique a). Remarquons les éléments de symétrie.

Toutes les quantités sont écrites de façon à apparaître positives. Le but économique est indiqué par alignement horizontal. La flèche verticale indique le sens croissant de τ .

Ce qui est remarquable c'est que, contrairement au principe de Kelvin-Thomson qui demande deux énoncés différents, le principe de Clausius est valable sur toute l'échelle des températures⁽³⁴⁾.

En effet, si nous passons aux températures naturelles $\tau = -T^{-1}$ et convenons de prendre $\tau^{(1)} < \tau^{(2)}$, il est facile de réécrire les inégalités (1.12.25) et (1.12.30) sous une forme unique quand nous posons $\mathcal{A} = -\mathcal{A} = 0$ dans (1.12.24) et (1.12.29) :

$$Q^{(1)}(\tau^{(2)} - \tau^{(1)}) \leq 0. \quad (1.12.33)$$

On a forcément $Q^{(1)} \leq 0$, c'est-à-dire la chaleur ne peut que venir au réservoir froid $\Sigma^{(1)}$.

Le principe de Clausius est valable même si les réservoirs sont à des températures de signes opposés. C'est un cas que nous n'avons pas envisagé jusqu'ici mais qui mérite examen.

Les deux réservoirs sont à des températures de signes opposés

Dans un mode pareil, il est impossible de définir une économie, donc des tâches à assigner à un ingénieur. La richesse n'y est en effet identifiable à rien. L'équilibre des systèmes n'y est pas réalisable, puisque l'énergie, pour une entropie donnée, n'a ni minimum ni maximum. La masse étant pourvue du même signe que la température absolue, son signe n'est pas défini. *Aussi seuls des systèmes où l'énergie cinétique ne contribue pas peuvent réaliser toute l'échelle des températures τ .* Le seul exemple actuellement connu est celui d'une assemblée d'atomes dans laquelle les échanges dus à l'énergie magnétique des spins nucléaires et ceux dus à l'énergie cinétique des atomes (vibrations du cristal) peuvent être négligés. Dans cette approximation, on a

⁽³⁴⁾N. F. Ramsey, Phys. Rev., 103, p. 20 (1956).

alors décomposition en un système $\Sigma^{(spin)}$, capable de parcourir toute l'échelle τ , et en un système $\Sigma^{(atomes)}$ qui ne peut réaliser qu'un seul côté de τ , le côté dépendant du choix qu'on a fait pour le signe de la masse⁽³⁵⁾.

4. — La machine de Carnot $\Sigma = \overline{\mathcal{O}}$

La machine opère sur un *cycle de Carnot*, réversible puisque formé de *deux isentropes* $S = S'$ et $S = S''$ avec $S' < S''$, et de *deux isothermes* $T = T^{(1)}$ et $T = T^{(2)}$, dont la relation d'ordre dépend du côté envisagé.

Les quantités de chaleur y sont donc exactement et plus facilement calculables :

$$\begin{cases} \bar{Q}^{(1)} = \pm T^{(1)}(S'' - S'), \\ \bar{Q}^{(2)} = \mp T^{(2)}(S'' - S'), \end{cases} \quad (1.12.34)$$

le signe dépendant du sens de parcours de l'isotherme.

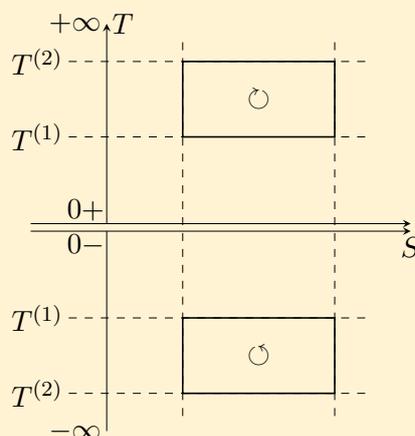


Fig. 1.12.2 Cycle de Carnot, formé de deux isentropes et de deux isothermes dans le diagramme $\{T, S\}$. Le sens de parcours indiqué est celui de la machine thermique. L'axe S est un axe de symétrie.

Le premier principe permet par conséquent l'évaluation du travail $\bar{\mathcal{A}}$, ce qui conduit immédiatement aux formes précédemment données pour les rendements maximaux $\bar{\eta}$ (cf. figure 1.12.2). De chaque côté, la machine thermique et la machine calorique peuvent parcourir un même cycle, seuls les sens de parcours étant opposés. Le travail est donné par la surface du parallélogramme de côtés ΔS et ΔT .

⁽³⁵⁾Cf. l'expérience de Pound et Purcell pour un cristal de LiF. Le temps de relaxation spin-orbite est de l'ordre de 10^{-5} sec et celui de relaxation spin-cristal plus de 10^2 sec. La condition d'équilibre pour le $\Sigma^{(spin)}$ est donc largement réalisée, cf. Pound and Purcell, Phys. Rev., 81, 279 (1951).

Systemes continus

Présentation

Dans ce chapitre, nous passons à l'étude du système Σ se présentant comme un continu limité dans l'espace physique par une enceinte. Les grandeurs extensives de Σ sont données comme fonctionnelles (intégrales de volume) des densités correspondantes, pour lesquelles sont établies des équations de continuité (section 1). Nous introduisons alors les changements de référentiels par la transformation de Galilée (nous ne traitons donc pas du cas relativiste) et considérons comment la covariance d'une densité par rapport à ce groupe de transformations $\{G\}$ peut influencer sur son équation de continuité (section 2). En section 3, nous entreprenons l'étude des principes dans le même ordre qu'au premier chapitre : d'abord le principe d'évolution 2a) qui donne lieu à l'inégalité fondamentale $\delta S \geq \delta Q/T^{(0)}$. Puis en section 4, le premier principe est considéré non seulement sous la forme de la conservation de l'énergie H , mais encore sous celle de la conservation de la quantité de mouvement $\vec{\Pi}$ et du moment cinétique \vec{M} . A la section 5, on obtient une nouvelle loi de conservation pour la masse inerte M , par la covariance par rapport à $\{G\}$ de cette grandeur introduite par l'axiome de Newton. Enfin, à la section 6, nous abordons le principe d'équilibre 2b) que nous développerons dans les quatre chapitres à venir, sous sa forme cinétique et sa forme statique, pour un système fluide à une ou plusieurs composantes chimiques. Ici, par un calcul de variation des fonctionnelles, nous établissons l'équivalence, pour la recherche d'un maximum lié par contrainte(s), entre la méthode d'élimination et celle des multiplicateurs de Lagrange.

2.1 Equations de continuité

1. — Nous parlons de *système continu* dans la mesure où le *nombre des éléments* de ce système devient *non dénombrable*. C'est certainement le cas d'un système distribué dans l'espace physique à d dimensions \mathbb{R}^d , et dont l'extension est limitée par une enceinte d'équation $C(\vec{y}) = 0$. Pour simplifier, cette enceinte sera prise

homéomorphe⁽¹⁾ à la sphère S^{d-1} . Un point courant de sa surface est désigné par \vec{y} , tandis que \vec{x} note un point du volume V qu'elle enferme (cf. figure 2.1.1).

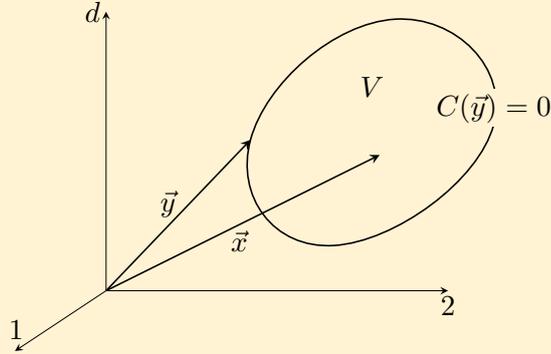


Fig. 2.1.1 Système continu enfermé dans une enceinte $C(\vec{y}) = 0$.

A chaque $\vec{x} \in V$ est maintenant attaché un *élément de système* $d\Sigma(\vec{x})$. Ce n'est pas un système élémentaire, au sens où l'entend la mécanique statistique. Au contraire, il contient un assez grand nombre de ces systèmes élémentaires pour ne pas être sensible aux fluctuations. Mais il est assez petit pour être considéré comme un élément différentiel. Ce que nous indiquerons par la notation symbolique :

$$\text{système discret } \Sigma = \sum_A \Sigma^A \implies \Sigma = \int_{\vec{x} \in V} d\Sigma(\vec{x}) \quad \text{système continu.} \quad (2.1.1)$$

$d\Sigma(\vec{x})$ est un élément de système dans la mesure où il satisfait au même postulat quant à son état que ne le faisait Σ^A : *l'état admet une seule variable non géométrique*, l'entropie de $d\Sigma(\vec{x})$, qui est une fonction de \vec{x} comme le sont d'ailleurs les variables géométriques :

$$\text{système discret } \left\{ \begin{array}{l} \xi^\alpha \implies \xi^{\alpha\vec{x}} \equiv \xi^\alpha(\vec{x}) \\ S^A \implies s^{\vec{x}} \equiv s(\vec{x}). \end{array} \right\} \quad \text{système continu.} \quad (2.1.2)$$

$s(\vec{x})$ est ainsi la *densité d'entropie au point \vec{x}* , et l'entropie S de Σ , comme grandeur extensive, est donnée par l'intégrale de volume à d dimensions :

$$S = \int_V (dV s)(\vec{x}) = \int_V d^d S(\vec{x}), \quad (2.1.3)$$

où $d^d S(\vec{x})$ représente l'élément à d dimensions du champ scalaire entropie.

Cette façon de représenter une grandeur extensive est générale. Nous définirons l'*élément à d dimensions d'un champ tensoriel quelconque*⁽²⁾ par la relation

$$d^d F^{i\dots k\dots}(\vec{x}) \stackrel{\text{def}}{=} (d^d x_{(-1)} f^{i\dots}_{(+1)k\dots})(\vec{x}) = (dV f^{i\dots}_{k\dots})(\vec{x}). \quad (2.1.4)$$

⁽¹⁾Un homéomorphisme est une application bijective et bicontinue.

⁽²⁾Le lecteur, dont les connaissances en calcul tensoriel seraient hésitantes, trouvera dans l'annexe A tous les éléments nécessaires à la compréhension du texte. Pour ici, voir surtout la section section A.6.

La première égalité se rapporte à l'espace affine, $d^d x = |dx^1 dx^2 \dots dx^d|$ est la mesure positive de la capacité de volume au point \vec{x} , c'est-à-dire \mathbb{R}^d est muni d'une orientation. $f_{(+1)k\dots}^{i\dots}(\vec{x})$ désigne la densité tensorielle de poids +1 (de la grandeur extensive $F^{i\dots}_{k\dots}$) au même point \vec{x} . La seconde se rapporte à l'espace métrique⁽³⁾ et même déjà simplement à l'espace volumétrique. $dV(\vec{x})$ est l'élément de volume au point \vec{x} : c'est un vrai scalaire. $f^{i\dots}_{k\dots}(\vec{x})$ désigne le tenseur densité de la grandeur extensive $F^{i\dots}_{k\dots}$ attaché au même point \vec{x} .

La sommation de ces éléments de champ tensoriel constitue un tenseur multilo-cal, qui correspond bien à une grandeur extensive :

grandeur extensive :

$$F^{i\dots}_{k\dots} = \sum_A F^{i\dots A}_{k\dots} \implies F^{i\dots}_{k\dots} = \int_V d^d F^{i\dots}_{k\dots}(\vec{x}) = \int_V (dV f^{i\dots}_{k\dots})(\vec{x}). \quad (2.1.5)$$

Ainsi une grandeur extensive est-elle donnée par une fonctionnelle de type densité, quelle que soit sa nature tensorielle⁽⁴⁾.

Dans le cas discret, ces grandeurs extensives sont aussi des fonctions d'état $F[S, \xi]$. Dans le cas continu, on a affaire à des fonctionnelles des fonctions d'état locales $F[s(\vec{x}), \xi(\vec{x})]$, c'est-à-dire que les densités $f(\vec{x})$ sont elles-mêmes des fonctions de l'état local $f[s(\vec{x}), \xi(\vec{x})]$, et même plus généralement encore, $f[s(\vec{x}), \xi(\vec{x}), \vec{x}]$; cela conduit à parler de fonctionnelles d'état :

fonctionnelle d'état :

$$F = F[s(\cdot), \xi(\cdot)] = \int_V dV(\vec{x}) f[s(\vec{x}), \xi(\vec{x}), \vec{x}] \equiv \int_V (dV f)(\vec{x}). \quad (2.1.6)$$

2. — Considérons maintenant l'évolution du système continu. Deux points de vue sont admissibles. Avec Lagrange, on peut considérer que l'enceinte, désormais mobile, d'équation $C(\vec{y}, t) = 0$ enfermant un volume $V(t)$, délimite l'ensemble des points matériels, donc remarquables, du système. L'évolution du système est donc déterminée une fois connue l'évolution de l'ensemble des points matériels qui le constituent. Ce point de vue est particulièrement bien adapté à l'étude du solide continu : nous en ferons usage au chapitre 7.

Mais nous allons consacrer l'essentiel de notre étude au système fluide, pour lequel le point de vue d'Euler convient mieux. Le système y est décrit par la donnée d'un certain nombre de champs physiques, c'est-à-dire de fonctions de \mathbb{R}^d définies dans tout l'espace physique. L'enceinte délimite donc des points de l'espace, non des points matériels. L'évolution du système est alors déterminée une fois connue celle

⁽³⁾Voir les sections A.2 et A.7 pour les différents types d'espaces.

⁽⁴⁾Dèsormais nous raisonnerons avec F scalaire. Suivant le cas, il suffira d'ajouter les indices convenables.

des champs physiques et celle de l'enceinte. La relation (2.1.6) est ainsi remplacée par

$$\begin{aligned} F(t) &= F[s(\vec{x}, t), \xi(\vec{x}, t), V(t)] \\ &= \int_{V(t)} dV(\vec{x}) f[s(\vec{x}, t), \xi(\vec{x}, t), \vec{x}, t] \equiv \int_{V(t)} dV(\vec{x}) f(\vec{x}, t). \end{aligned} \quad (2.2.7)$$

Quant à l'enceinte, on suppose qu'elle reste homéomorphe à la sphère S^{d-1} , par conséquent on passe de $C(\vec{y}, t) = 0$ à $C(\vec{y}', t + \delta t) = 0$ par *difféomorphisme*⁽⁵⁾ (voir figure 2.1.2)

$$\begin{aligned} C(\vec{y}, t) = 0 &\longrightarrow C(\vec{y}', t + \delta t) = 0 \\ \vec{y} &\longrightarrow \vec{y}' = \vec{y} + \delta\vec{r}(\vec{y}, t), \end{aligned} \quad (2.1.8)$$

où $\delta\vec{r}(\vec{y}, t) = \{\delta r^i(\vec{y}, t)\}$ est le vecteur contravariant du *déplacement* « infinitésimal » du point $\vec{y} \in C(\vec{y}, t) = 0$ vers le point correspondant $\vec{y}' \in C(\vec{y}', t + \delta t) = 0$.

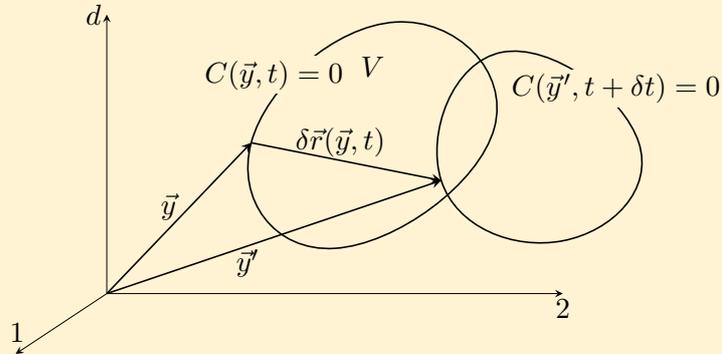


Fig. 2.1.2 Déplacement de l'enceinte de l'instant t à l'instant $t + \delta t$.

Nous sommes ainsi amenés à introduire la *vitesse* $\vec{v}(\vec{y}, t) = \{v^i(\vec{y}, t)\}$ d'un point \vec{y} de l'enceinte à l'instant t ; c'est un vecteur contravariant par sa relation de définition

$$\vec{v}(\vec{y}, t) \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\delta t \rightarrow 0} \delta\vec{r}(\vec{y}, t) / \delta t. \quad (2.1.9)$$

3. — La variation $\delta F(t)$ de la grandeur extensive $F(t)$ va nous conduire à des *équations de continuité* pour cette grandeur. Pour l'instant, nous nous contenterons de noter le champ densité simplement par $f(\vec{x}, t)$.

Cette variation comporte deux parties :

$$\delta F(t) = \int_{V(t)} dV(\vec{x}) \delta f(\vec{x}, t) + \oint_{C(\vec{y}, t)=0} (f \delta dV)(\vec{y}, t). \quad (2.1.10)$$

La première provient de la variation du champ de la densité $\delta f(\vec{x}, t)$; la seconde est due à la variation de volume de l'enceinte $\delta dV(\vec{y}, t) = (d\sigma_i \delta r^i)(\vec{y}, t)$, où $d\vec{\sigma}(\vec{y}) = \{d\sigma_i(\vec{y})\}$ est le vecteur covariant *élément de surface*⁽⁶⁾ : elle représente la *convection* :

⁽⁵⁾Difféomorphisme : homéomorphisme bidifférentiable (ici, au moins de classe C^2).

⁽⁶⁾Voir annexe A, section 6.

des points porteurs de la densité $f(\vec{y}, t)$ entrent et sortent de la surface $C(\vec{y}, t) = 0$ à l'époque t .

Faisant appel au vocabulaire latin de Newton, nous introduisons à ce point la *fluxion de la grandeur extensive* F , définie par

$$\dot{F}(t) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dF(t)}{dt} = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\delta F(t)}{\delta t} \quad (2.1.11)$$

et la *fluxion locale de la densité* f , définie par

$$\partial_t f(\vec{x}, t) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial f(\vec{x}, t)}{\partial t} = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\delta f(\vec{x}, t)}{\delta t}. \quad (2.1.12)$$

Ces fluxions, au moyen de l'expression (2.1.10), sont reliées entre elles par

$$\dot{F}(t) = \int_{V(t)} dV(\vec{x}) \partial_t f(\vec{x}, t) + \oint_{C(\vec{y}, t)=0} d\sigma_i(\vec{y}) (v^i f)(\vec{y}, t). \quad (2.1.13)$$

Cette relation est déduite uniquement par des considérations mathématiques (variation d'une fonctionnelle). Mais la physique nous permet de décrire la *cause* de cette fluxion. Celle-ci comporte également deux parties. La première est un *afflux* de l'extérieur à travers l'enceinte d'un *courant conductif* ou *courant de diffusion* de la grandeur F , de densité superficielle $\vec{j}_F(\vec{y}, t) = \{j_F^i(\vec{y}, t)\}$; la convention est de prendre le sens positif de ce vecteur contravariant vers l'extérieur de l'enceinte, c'est-à-dire émanent du côté positif de l'élément de surface $d\vec{\sigma}(\vec{y}, t)$ ⁽⁷⁾. La seconde représente un changement intérieur de l'enceinte, dû à la présence d'une *source de* F , de densité $\rho_F(\vec{x}, t)$.

De la sorte, nous obtenons une nouvelle expression pour la fluxion de F :

$$\dot{F}(t) = - \oint_{C(\vec{y}, t)=0} d\sigma_i(\vec{y}) j_F^i(\vec{y}, t) + \int_{V(t)} dV(\vec{x}) \rho_F(\vec{x}, t). \quad (2.1.14)$$

L'identification des deux expressions de la fluxion conduit alors à l'*équation de continuité inhomogène pour* F . On l'établit pour les intégrands, en tenant compte des propriétés suivantes.

L'enceinte, se trouvant choisie arbitrairement, n'intervient pas dans l'établissement de cette équation. On ramène toutes les intégrales à des intégrales de volume par utilisation du *théorème de Gauss*⁽⁸⁾. Cela implique que les grandeurs $\vec{j}_F(\vec{x}, t)$ et $\vec{v}(\vec{x}, t)$, jusqu'ici définies sur l'enceinte, doivent être maintenant considérées comme des densités $f(\vec{x}, t)$ et $\rho_F(\vec{x}, t)$. Cette condition est facilement réalisable, car il est toujours possible par déformation homéomorphique, de ramener l'enceinte sur n'importe quel point de l'espace.

⁽⁷⁾Dans le cas où F est un tenseur $F^{k\dots\ell\dots}$, le premier indice contravariant doit être celui du courant $\vec{j}_{F^{k\dots\ell\dots}} = \{j^{ik\dots\ell\dots}\}$.

⁽⁸⁾Voir annexe A, section 7

La première forme de l'équation de continuité inhomogène pour F est donc

$$(\partial_t f + \partial_\ell(v^\ell f + j_F^\ell))(\vec{x}, t) = \rho_F(\vec{x}, t), \quad (2.1.15)$$

où le premier membre comprend la *fluxion locale* de $f(\vec{x}, t)$ et la *divergence de la densité de courant total* de F ; le premier terme en est la partie *convective*, et le second la partie *conductive* (ou encore de *diffusion* de F).

Du fait que nous disposons maintenant du champ de vitesse $\vec{v}(\vec{x}, t)$, nous sommes à même de donner une deuxième forme à l'équation de continuité (2.1.15). Nous pouvons en effet définir des *trajectoires*, ou *orbites*, ou *lignes de courant*, solutions des équations différentielles

$$\begin{aligned} \dot{z}^i(t) &\equiv \frac{dz^i(t)}{dt} = v^i(\vec{z}(t), t) \\ \text{avec } \vec{x} &= \vec{z}(t), \quad x^i = z^i(t). \end{aligned} \quad (2.1.16)$$

Pour l'instant, la grandeur qui circule sur ces trajectoires est encore indéterminée.

Mais par rapport à ces lignes de courant, on peut définir une nouvelle fluxion de la densité $f(\vec{x}, t)$: la *fluxion substantielle* ou *fluxion hydrodynamique*, notée $\dot{f}(\vec{x}, t)$, et définie par la relation

$$\dot{f}(\vec{x}, t) \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{d}{dt} f(\vec{z}(t), t) \right|_{\vec{z}(t)=\vec{x}} = (\partial_t f + v^\ell \partial_\ell f)(\vec{x}, t), \quad (2.1.17)$$

la deuxième expression signifiant qu'on substitue d'abord $\vec{z}(t)$ à \vec{x} pour le calcul puis qu'on revient à \vec{x} une fois le calcul fait. Soulignons la différence entre fluxion locale $\partial_t f(\vec{x}, t)$ et fluxion substantielle $\dot{f}(\vec{x}, t)$. La fluxion locale donne le taux de variation de $f(\vec{x}, t)$ dans le temps *en un point donné* \vec{x} . La fluxion substantielle exprime la variation de $f(\vec{x}, t)$ dans le temps *quand on passe du point* $\vec{x} = \vec{z}(t)$ *au point voisin* $\vec{x}' = \vec{z}(t + dt)$ *en suivant la trajectoire* $\vec{v}(\vec{x}, t)dt$, *c'est-à-dire en suivant une ligne de courant* (convectif). Elle comprend la fluxion locale pour premier terme.

Avec la fluxion substantielle, l'équation de continuité inhomogène pour F s'écrit sous sa deuxième forme (on dérive le produit $\partial_\ell(v^\ell f)$) :

$$(\dot{f} + f \partial_\ell v^\ell + \partial_\ell j_F^\ell)(\vec{x}, t) = \rho_F(\vec{x}, t). \quad (2.1.18)$$

En absence de source, on a affaire à l'équation de continuité homogène pour F :

$$(\dot{f} + f \partial_\ell v^\ell + \partial_\ell j_F^\ell)(\vec{x}, t) = 0. \quad (2.1.19)$$

En absence de source et d'afflux, on a affaire à l'équation de continuité convective et homogène :

$$(\dot{f} + f \partial_\ell v^\ell)(\vec{x}, t) = 0. \quad (2.1.20)$$

Dans un tel cas, en se reportant à l'expression de la cause de la fluxion (2.1.14), on voit que cette dernière est nulle :

$$\dot{F}(t) = 0, \text{ soit } F(t) = F'. \quad (2.1.21)$$

On parle alors de la *conservation forte de F* . F' est un tenseur constant associé à l'enceinte, quel que soit le mouvement de celle-là. De plus, une partie de l'indétermination de la grandeur qui circule sur les orbites (2.1.16) est levée. La vitesse $\vec{v}(\vec{x}, t)$ est celle d'un élément de grandeur fortement conservée $df(\vec{x}, t)$ ($\vec{v}f$ est le courant de convection de F) suivant une orbite (2.1.16).

Nous leverons complètement l'indétermination en anticipant sur un résultat donné à la section 2.5. De toutes les grandeurs conservées, seule la masse inerte, de densité $m(\vec{x}, t)$, l'est fortement, grâce à sa covariance par rapport au groupe de Galilée (voir section suivante). Ainsi $\vec{v}(\vec{x}, t)$ est la vitesse d'un « point de masse » $dm(\vec{x}, t)$, ce qui justifie l'appellation de fluxion substantielle pour $\dot{f}(\vec{x}, t) = (\partial_t f + v^\ell \partial_\ell f)(\vec{x}, t)$ où cette vitesse intervient.

2.2 Covariance de Galilée

Nous désignons par *transformation de Galilée* la transformation affine de l'espace-temps suivante (changement galiléen de référentiels) :

$$\begin{aligned} \{\vec{x}', t'\} &= G\{\vec{x}, t\} \\ \vec{x}' &= G(\vec{x}, t) \text{ avec } x'^i = x^i - v_0^i t^{(9)} \\ t' &= G(t), \text{ avec } t' = t + t_0, \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

où v_0^i et t_0 sont $d + 1$ constantes. Physiquement, le référentiel $\{\vec{x}', t'\}$ se déplace par rapport au référentiel $\{\vec{x}, t\}$, avec une vitesse constante $\vec{v}_0 = \{v_0^i\}$. L'ensemble de ces transformations constitue un groupe affine, le *groupe de Galilée* $\{G\}$, par rapport auquel nous pouvons définir des champs de tenseurs de toute nature et de tout ordre (il suffit de substituer G à A dans toute l'annexe A).

Plus que la transformation elle-même, c'est la notion de *covariance* d'un champ par rapport au groupe de ces transformations qui va retenir notre attention.

Nous appelons *champ tensoriel covariant par rapport au groupe de Galilée* $\{G\}$, un champ tensoriel $f^{i\dots k\dots}(\vec{x}, t)$ par rapport à $\{G\}$, qui vérifie la relation suivante, dite de *covariance de $f^{i\dots k\dots}(\vec{x}, t)$ par rapport à $\{G\}$* :

$$f'^{i\dots k\dots}(\vec{x}', t') = f^{i\dots k\dots}(\vec{x}, t). \quad (2.2.2)$$

On remarquera à nouveau l'invariance des indices⁽¹⁰⁾.

⁽⁹⁾On remarquera l'invariance des indices. On obtiendra une transformation affine \hat{G} plus générale en faisant le produit de G par un groupe affine $\{A\}$ quelconque :

$$\hat{G} = A G \begin{cases} x'^i = A^i_{\ell} (x^\ell + A^\ell - v_0^\ell t) \\ t' = t + t_0. \end{cases}$$

⁽¹⁰⁾Nous raisonnons ici avec un champ scalaire. Comme d'habitude, dans tout autre cas, il suffit d'ajouter les indices appropriés.

1. — Son gradient $\partial_i f(\vec{x}, t)$ est aussi covariant par rapport à $\{G\}$.

$$\partial_i f(\vec{x}, t) = \partial_i f(\vec{x}, t). \quad (2.2.3)$$

En effet, on prend le gradient en maintenant t et t constants, c'est-à-dire qu'on réduit le groupe $\{G\}$ au groupe affine $\vec{x} = A\vec{x}$, avec $A^i_j = \delta^i_j$.

2. — En revanche, sa fluxion locale $\partial_t f(\vec{x}, t)$ n'est pas covariante par rapport à $\{G\}$.

Bien que $dt = d't$ et que \vec{x} soit indépendant de t , \vec{x} et t dépendent tous deux de t :

$$\begin{aligned} \partial_t f(\vec{x}, t) &= \partial_t f(\vec{x}(t), t(t)) = \partial_t f(\vec{x} + \vec{v}_0 t, t) \\ &= \partial_t f(\vec{x}, t) + v_0^i \partial_i f(\vec{x}, t). \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

3. — Mais sa fluxion substantielle $\dot{f}(\vec{x}, t)$, est bien covariante par rapport à $\{G\}$!

En effet de (2.2.1), on tire la loi de composition des vitesses

$$v^i(\vec{x}, t) = v^i(\vec{x}, t) - v_0^i. \quad (2.2.5)$$

Par conséquent :

$$\left. \begin{aligned} \dot{f}(\vec{x}, t) &= \partial_t f(\vec{x}, t) + v^i \partial_i f(\vec{x}, t) \\ &= \partial_t f(\vec{x}, t) + v_0^i \partial_i f(\vec{x}, t) + (v^i - v_0^i) \partial_i f(\vec{x}, t) \\ &= \partial_t f(\vec{x}, t) + v^i \partial_i f(\vec{x}, t) = \dot{f}(\vec{x}, t). \end{aligned} \right\} \quad (2.2.6)$$

Le champ vectoriel des vitesses $\vec{v}(\vec{x}, t)$ présente la particularité suivante :

Il n'est lui-même *pas covariant par rapport à $\{G\}$* , vu l'expression (2.2.4). Mais puisque la seule différence d'avec la relation de covariance (2.2.2) est la présence des d constantes v_0^i , les points 1), 2) et 3) qui viennent d'être établis *lui sont applicables* ! De ce fait, *les expressions $\partial_i v^k$, $\text{div } \vec{v}$ et $\dot{\vec{v}}$, qui interviennent dans les équations de continuité, sont covariantes par rapport à $\{G\}$.*

Appliquons maintenant la relation de covariance à l'équation de continuité d'une grandeur $f(\vec{x}, t)$ qui est elle-même covariante par rapport à $\{G\}$. On peut l'écrire sous la forme :

$$\dot{f} + f \text{div } \vec{v} = -\partial_k j_F^k + \rho_F. \quad (2.2.7)$$

Par ce qu'on vient d'établir, le premier membre est manifestement covariant. Il doit donc en aller de même pour *le deuxième membre*.

Comme \vec{j}_F et ρ_F représentent des causes indépendantes, *nous postulons séparément la covariance de l'une et de l'autre*⁽¹¹⁾.

⁽¹¹⁾Il suffirait de postuler que $\partial_k j_F^k$ est covariante par rapport à $\{G\}$, ce qui ajouterait à un \vec{j}_F covariant, un \vec{j}_F avec $\oint_V d\sigma_k j_F^k = 0$, c'est-à-dire un « circuit fermé ». (En relativité restreinte et en relativité générale, cet arbitraire disparaît.).

2.3 Deuxième principe 2a) : évolution

Pour un système Σ adiabatiquement fermé Σ_0 , l'entropie répond à la condition

$$\dot{S}(t) \geq 0, \quad \Sigma = \Sigma_0. \quad (2.3.1)$$

Comme c'est une grandeur *extensive scalaire*

$$S(t) = \int_{\vec{x} \in C(t)} (dV s)(\vec{x}, t), \quad (2.3.2)$$

sa densité $s(\vec{x}, t)$ satisfait à l'équation de continuité inhomogène (première forme) :

$$(\partial_t s + \partial_k (v^k s + j_S^k))(\vec{x}, t) = \rho_S(\vec{x}, t) \equiv i(\vec{x}, t). \quad (2.3.3)$$

La densité de source d'entropie ρ_S sera appelée *densité d'irréversibilité* et notée i . C'est un *scalaire non négatif*. En effet, récrivant (2.3.1) en faisant intervenir la cause, on obtient

$$\dot{S}(t) = - \oint_{C(\vec{y}, t)=0} (d\sigma_\ell j_S^\ell)(\vec{y}, t) + \int_{\vec{x} \in C(\vec{y}, t) \equiv V(t)} (dV i)(\vec{x}, t) \geq 0. \quad (2.3.4)$$

Mais si le système est adiabatiquement fermé Σ_0 , il n'y a *pas d'afflux d'entropie* et donc :

$$(d\sigma_\ell j_S^\ell)(\vec{y}, t) = 0, \quad \Sigma = \Sigma_0. \quad (2.3.5)$$

Il en résulte immédiatement que l'intégrand de l'intégrale de volume doit être non négatif :

$$i(\vec{x}, t) \geq 0. \quad (2.3.6)$$

Ce renseignement concernant l'intérieur de l'enceinte n'est évidemment pas changé si, maintenant, nous ne supposons plus cette enceinte adiabatiquement fermée.

Supprimant de (2.3.4) un terme non négatif, il vient

$$\dot{S}(t) \geq - \oint_{C(\vec{y}, t)=0} (d\sigma_i j_S^i)(\vec{y}, t). \quad (2.3.7)$$

Cette inégalité se ramène à la forme habituelle du premier chapitre de la façon suivante.

Nous anticiperons un peu sur la suite en posant

$$q^i(\vec{x}, t) = T(\vec{x}, t) j_S^i(\vec{x}, t), \quad (2.3.8)$$

où $\vec{q}(\vec{x}, t)$ est la *densité de courant de chaleur*, $T(\vec{x}, t)$ la *température absolue locale*. Cette relation fait intervenir le premier principe. Multiplions notre inégalité (2.3.7) par un $\delta t > 0$; compte tenu de (2.3.8), il vient :

$$\delta S \geq \oint \left(- \frac{(d\vec{\sigma}, \vec{q})}{T} \right) (\vec{y}, t) \delta t = \oint \left(\frac{d\delta Q}{T} \right) (\vec{y}, t). \quad (2.3.9)$$

La dernière égalité ci-dessus tient compte de ce que

$$d\delta Q(\vec{y}, t) = -(d\sigma_i q^i)(\vec{y}, t)\delta t \quad (2.3.10)$$

où $d\delta Q(\vec{y}, t)$ est l'élément de chaleur fournie à Σ à travers $d\overleftarrow{\sigma}(\vec{y})$, à la température $T(\vec{y}, t)$ du point \vec{y} au temps t .

Si l'on admet que toute l'enceinte est en contact avec un réservoir de chaleur $\Sigma^{(0)}$, à température $T^{(0)}$, voir (1.10.1), on arrive à l'inégalité

$$\delta S \geq \oint \frac{1}{T^{(0)}(\vec{y}, t)} d\delta Q(\vec{y}, t) \equiv \frac{\delta Q}{T^{(0)}}, \quad (2.3.11)$$

où $T^{(0)}(\vec{y}, t)$ est la température au point de la surface $C(\vec{y}, t) = 0$. La deuxième inégalité n'existe que si $T^{(0)}(\vec{y}) = T^{(0)} = \text{cte}$, c'est-à-dire pour un réservoir unique de chaleur.

Si le système est adiabatiquement fermé, on a $(d\sigma_i q^i)(\vec{y}, t) = 0$. Ceci implique $(d\sigma_i j_S^i)(\vec{y}, t) = 0$ également, à la condition que $T(\vec{y}, t) \neq 0$. Alors $\dot{S}(t) \geq 0$. Mais si $T(\vec{y}, t) = 0$, cette implication ne tient plus, d'où le *paradoxe d'une fluxion d'entropie de signe arbitraire pour un système adiabatiquement fermé*. Ce paradoxe, qui montre bien que $T(\vec{y}, t) = 0$ est une limite physiquement inaccessible, sera complètement élucidé par le *troisième principe* (section 4.9).

Un mot encore sur la *covariance par rapport à $\{G\}$* de l'entropie. Sous sa deuxième forme (2.3.3) s'écrit

$$(\dot{s} + s \operatorname{div} \vec{v} + \operatorname{div} \vec{j}_S)(\vec{x}, t) = i(\vec{x}, t) \geq 0. \quad (2.3.12)$$

L'entropie d'un élément de système doit être covariante par rapport à $\{G\}$, puisqu'elle est une mesure de son âge, celui-ci ne pouvant dépendre du référentiel considéré. (On peut d'ailleurs poser cette covariance comme axiome.) Il s'en suit que \vec{j}_S (ou tout au moins sa divergence) et i doivent être *covariants par rapport à $\{G\}$* (théorème de Prigogine⁽¹²⁾). Ces propriétés de covariance suivent plus précisément en thermodynamique relativiste (relativité restreinte et relativité générale).

2.4 Le premier principe

Pour un système *fermé* $\Sigma = \Sigma_{00}$, il est des grandeurs extensives qui se conservent.

1. — *L'énergie* : $H(t) = \int (dVh)(\vec{x}, t)$.

L'équation de continuité s'écrit

$$\partial_t h + \operatorname{div}(\vec{v}h + \vec{j}_H) = \rho_H. \quad (2.4.1)$$

⁽¹²⁾I. Prigogine, Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles, Desoer, Liège (1947).

Nous décomposons d'abord arbitrairement le courant d'énergie en trois parties

$$\vec{j}_H = \vec{q} + \vec{a} + \vec{c}, \quad (2.4.2)$$

avec

- \vec{q} densité de courant de chaleur,
- \vec{a} densité de courant de travail géométrique,
- \vec{c} densité de courant de travail chimique.

Quant à la source, elle est uniquement due *au travail* géométrique (à l'intérieur de $C(\vec{y}, t) = 0$) *des forces extérieures*, de densité volumique $\overleftarrow{k}^{(13)}$; elle est donc notée ρ_A (*action à distance*). La chaleur et le travail chimique sont essentiellement apportés de l'extérieur :

$$\rho_H(\vec{x}, t) = \rho_A(\vec{x}, t) = \frac{(k_i \delta r^i)}{\delta t}(\vec{x}, t) = (k_i v^i)(\vec{x}, t) \quad (2.4.3)$$

$$\rho_Q = \rho_C = 0,$$

où $\delta r^i(\vec{x}, t)$ est un déplacement à l'intérieur de l'enceinte. Les forces extérieures peuvent être par exemple la force de gravitation ou la force électromagnétique. Cette dernière n'étant covariante que par rapport au groupe de Lorentz, nous prenons le cas $|\vec{v}(\vec{x}, t)| \ll c$ où c est la vitesse de la lumière dans le vide. En ce cas, les forces magnétiques disparaissant, $\overleftarrow{k}(\vec{x}, t)$ est covariante par rapport à $\{G\}$. Toujours dans l'équation précédente, $\rho_Q = 0$ et $\rho_C = 0$ implique qu'il n'y a pas de source interne de chaleur ou de substance chimique. Cela n'implique pas que les divergences de \vec{q} ou \vec{c} soient nulles également, car, comme nous allons l'établir

$$\vec{q} = T\vec{j}_S \text{ et } \vec{c} = \sum_A \mu_A \vec{j}_A \text{ où } \vec{j}_A = (\vec{v}_A - \vec{v})n_A$$

sont de divergence non nulle si $\text{div } \vec{j}_S \neq 0$ (production d'entropie) et $\text{div } \vec{j}_A \neq 0$ (production de la substance chimique A).

L'équation sous *forme intégrale* s'écrit

$$\begin{aligned} \dot{H}(t) &= (P_Q + P_A + P_C)(t) \\ &= \left(- \oint (d^{\leftarrow}\sigma, \vec{q}) \right) + \left(\int dV \rho_A - \oint (d^{\leftarrow}\sigma, \vec{a}) \right) + \left(- \oint (d^{\leftarrow}\sigma, \vec{c}) \right). \end{aligned} \quad (2.4.4)$$

Pour un système fermé $\Sigma = \Sigma_{00}$, défini par une enceinte particulière $C_{00}(\vec{y}, t) = 0$, le premier principe affirme que H est conservée, c'est-à-dire,

$$\dot{H}(t) = 0 \iff \begin{cases} \rho_A(\vec{x}, t) = 0 \\ (d^{\leftarrow}\sigma, \vec{q})(\vec{y}, t) = (d^{\leftarrow}\sigma, \vec{a})(\vec{y}, t) = (d^{\leftarrow}\sigma, \vec{c})(\vec{y}, t) = 0. \end{cases} \quad (2.4.5)$$

⁽¹³⁾ Comme ξ^α désigne la variable et non la densité de force extérieure, nous passons à la notation \overleftarrow{K} pour la force, de densité \overleftarrow{k} .

La condition de nullité des afflux est facilement satisfaite. En effet, dans le cas où le corps physique ne remplit pas tout l'espace $-\infty \leq x^i \leq \infty, \forall i$, les fonctions $q^i(\vec{x}, t)$, $a^i(\vec{x}, t)$, $c^i(\vec{x}, t)$ s'annulent aux limites $x^i \rightarrow \pm\infty$ et par conséquent, pour une enceinte $C_{00}^\infty(\vec{y}, t) = 0$ tendant vers l'infini, les afflux sont nuls.

Il reste donc explicitement la condition que $\rho_{\mathcal{A}}(\vec{x}, t)$ doit disparaître en tout point de l'enceinte, donc de l'espace quand cette dernière s'étend à l'infini. C'est la condition d'homogénéité du temps :

$$\rho_{\mathcal{A}}(\vec{x}, t) = 0 \text{ pour } \Sigma = \Sigma_{00} \longrightarrow \Sigma_{00}^\infty. \quad (2.4.6)$$

2. — Les d composantes Π_i de la quantité de mouvement : $\overleftarrow{\Pi} = \int (dV \overleftarrow{\pi}(\vec{x}, t))$.

L'équation de continuité de la i -ème composante donne

$$\partial_t \pi_i + \partial_k (v^k \pi_i - \tau^k_i) = k_i^{(ext)}, \quad (2.4.7)$$

avec les définitions :

$$\begin{aligned} -\tau^k_i &\equiv j_{\pi_i}^k : \text{ tenseur des tensions} \\ k_i^{(ext)} &\equiv \rho_{\pi_i} : \text{ source due aux forces extérieures} \end{aligned} \quad (2.4.8)$$

agissant à distance (voir remarque après 2.4.3).

L'équation sous forme intégrale s'écrit

$$\begin{aligned} \dot{\Pi}_i(t) = K_i(t) &= \oint d^{d-1} K_i(\vec{y}, t) + \int d^d K_i(\vec{x}, t) \quad \text{force totale} \\ \text{avec } d^{d-1} K_i(\vec{y}, t) &\equiv (d\sigma_k \tau^k_i)(\vec{y}, t) \quad \text{élément de force de surface,} \\ \text{et } d^d K_i(\vec{x}, t) &\equiv (dV k_i^{(ext)})(\vec{x}, t) \quad \text{élément de force de volume.} \end{aligned} \quad (2.4.9)$$

Pour un système fermé $\Sigma = \Sigma_{00}$ d'enceinte $C_{00}(\vec{y}, t) = 0$, il y a conservation de $\overleftarrow{\Pi}$, c'est-à-dire,

$$\dot{\Pi}_i(t) = 0 \iff \{k_i^{(ext)}(\vec{x}, t) = 0 \text{ et } (d\sigma_k \tau^k_i)(\vec{y}, t) = 0. \quad (2.4.10)$$

Selon le même raisonnement que pour l'énergie, l'afflux est nul pour une enceinte infinie. Il reste la condition d'homogénéité de l'espace :

$$k_i^{(ext)}(\vec{x}, t) = 0 \text{ pour } \Sigma = \Sigma_{00} \longrightarrow \Sigma_{00}^\infty. \quad (2.4.11)$$

Les équations de continuité pour H et pour Π_i sont covariantes pour le groupe affine $\vec{x} = A\vec{x}$. Ainsi, dans l'espace affine, on a conservation du scalaire H et du vecteur covariant $\overleftarrow{\Pi}$ pour $\Sigma = \Sigma_{00}^\infty$ si les équations (2.4.6) et (2.4.11) sont satisfaites.

On dit aussi que $\dot{H} = 0$ et $\dot{\Pi}_i = 0$ pour Σ_{00}^∞ expriment l'homogénéité du temps, respectivement de l'espace affine $\{x^i\}$. Ces relations entre conservation et homogénéité n'apparaissent vraiment que dans le formalisme de la théorie quantique, ou éventuellement dans le formalisme de la thermodynamique statistique.

3. — La quantité N_A de la substance A : $N_A(t) = \int (dV n_A)(\vec{x}, t)$.

On désigne par A, B, \dots, C les différentes substances. L'équation de continuité correspondante est

$$\partial_t n_A + \partial_k (v^k n_A + j_A^k) = \rho_A, \quad (2.4.12)$$

avec $\rho_A(\vec{x}, t)$ source de la substance A due aux réactions chimiques. Même pour un système fermé Σ_{00} , il n'y a pas en général conservation de cette grandeur, vu que $\text{div } \vec{j}_A$ et ρ_A (réactions chimiques) sont toujours présents.

4. — Les $(1/2)d(d-1)$ composantes du moment cinétique

$$M_{ik}(t) = M_{[ik]}(t) = \int_{V(t)} (dV \mu_{ik})(\vec{x}, t).$$

Le moment cinétique, tenseur antisymétrique, ne peut être défini qu'après l'introduction d'une métrique, puisque

$$\mu_{ik}(\vec{x}, t) \equiv (x_i \pi_k - x_k \pi_i)(\vec{x}, t) \quad \text{avec } x_i = g_{ik} x^k. \quad (2.4.13)$$

L'équation de continuité s'écrit

$$\partial_t \mu_{ik} + \partial_\ell (v^\ell \mu_{ik} - (x_i \tau_k^\ell - x_k \tau_i^\ell)) = x_i k_k^{(ext)} - x_k k_i^{(ext)}, \quad (2.4.14)$$

où l'on a défini

$$\begin{aligned} j_{M_{ik}}^l(\vec{x}, t) &\equiv -(x_i \tau_k^\ell - x_k \tau_i^\ell)(\vec{x}, t) && \text{densité du moment} \\ &&& \text{du tenseur des tensions,} \\ \rho_{M_{ik}}(\vec{x}, t) &\equiv (x_i k_k^{(ext)} - x_k k_i^{(ext)})(\vec{x}, t) && \text{densité du moment} \\ &&& \text{des forces extérieures.} \end{aligned} \quad (2.4.15)$$

Parfois, $\rho_{M_{ik}}(\vec{x}, t)$ sera noté $d_{ik}(\vec{x}, t)$. Sous forme intégrale, (2.4.14) s'écrit⁽¹⁴⁾

$$\dot{M}_{ik}(t) = D_{ik}(t) = \oint d^{d-1} D_{ik}(\vec{y}, t) + \int d^d D_{ik}(\vec{x}, t), \quad (2.4.16)$$

avec

$$\begin{aligned} d^{d-1} D_{ik}(\vec{y}, t) &\equiv (y_i d\sigma_\ell \tau_k^\ell - y_k d\sigma_\ell \tau_i^\ell)(\vec{y}, t) && \text{moment élémentaire} \\ &&& \text{des forces extérieures} \\ &&& \text{de surface,} \\ d^d D_{ik}(\vec{x}, t) &= (x_i dV k_k^{(ext)} - x_k dV k_i^{(ext)})(\vec{x}, t) && \text{moment élémentaire} \\ &&& \text{des forces extérieures} \\ &&& \text{de volume.} \end{aligned}$$

Pour un système fermé $\Sigma = \Sigma_{00}$, d'enceinte $C_{00}(\vec{y}, t) = 0$, il y a conservation de M_{ik} .

⁽¹⁴⁾ D (dans D_{ik}), de l'allemand *Drehmoment*.

Remarquons d'abord que l'équation de continuité (2.4.14) contient celle de la quantité de mouvement $\overleftarrow{\Pi}$. En effet, compte tenu de la définition (2.4.13) de μ_{ik} , nous commençons par dériver en laissant les x_i constantes. Il vient :

$$(x_i \partial_t \pi_k + x_i \partial_\ell (v^\ell \pi_k - \tau^\ell_k) = x_i k_k^{(ext)})(\vec{x}, t), \quad (2.4.17)$$

plus une équation identique où l'on permute les indices i et k . Ce n'est pas autre chose que (2.4.14) multiplié par la constante x_i . *La nullité est ainsi assurée par la conservation de $\overleftarrow{\Pi}$.*

Reste à dériver les x_i en les identifiant aux points des trajectoires $z^i(t)$. Cela donne (rappel : $x_i = g_{i\ell} x^\ell \Rightarrow \partial_\ell x_i = g_{i\ell}$)

$$(v^\ell g_{i\ell} \pi_k - g_{i\ell} \tau^\ell_k - v^\ell g_{k\ell} \pi_i + g_{k\ell} \tau^\ell_i)(\vec{x}, t) = 0, \quad (2.4.18)$$

soit encore

$$(v_i \pi_k - \tau_{ik} - v_k \pi_i + \tau_{ki})(\vec{x}, t) = 0. \quad (2.4.19)$$

Cela veut dire que le tenseur $(v_i \pi_k - \tau_{ik})(\vec{x}, t)$ est un *tenseur symétrique* :

$$(v_i \pi_k - \tau_{ik})(\vec{x}, t) = (v_k \pi_i - \tau_{ki})(\vec{x}, t). \quad (2.4.20)$$

Par les mêmes formalismes que ceux signalés précédemment, on montre que la *conservation du moment cinétique* $\dot{\vec{M}} = \vec{0}$ est liée à l'*isotropie de l'espace*⁽¹⁵⁾.

2.5 Covariance de Galilée et conservation forte de la masse inerte

L'*axiome de Newton* introduit le *scalaire* $m(\vec{x}, t)$ par rapport à $\{G\}$ appelé *densité de masse inerte* :

$$\pi_i(\vec{x}, t) = (m v_i)(\vec{x}, t). \quad (2.5.1)$$

Il est à remarquer que cet axiome ne peut être posé que dans l'*espace métrique*, puisque $\overleftarrow{\pi}$ et \vec{v} sont des *grandeurs contragrédientes dans l'espace affine*.

Avec cet axiome le terme $v_i \pi_k$ devient symétrique ; ainsi, la relation de symétrie (2.4.20) entraîne la symétrie du tenseur des tensions τ_{ik} :

$$\tau_{ik}(\vec{x}, t) = \tau_{(ik)}(\vec{x}, t) \quad \text{avec axiome de Newton.} \quad (2.5.2)$$

Utilisons également l'axiome dans l'équation de continuité pour $\overleftarrow{\Pi}$ (2.4.7). On trouve

$$((\partial_t m + \partial_k (v^k m) v_i + m(\partial_t v_i + v^k \partial_k v_i) - \partial_k \tau^k_i = k_i^{(ext)})(\vec{x}, t), \quad (2.5.3)$$

⁽¹⁵⁾L'homogénéité et l'isotropie de l'espace-temps sortent de la théorie einsteinienne de la relativité générale dans le cas où le tenseur de courbure disparaît.

soit encore, avec l'accélération substantielle \dot{v}_i ,

$$((\partial_t m + \partial_k(v^k m))v_i + m\dot{v}_i - \partial_k \tau^k_i = k_i^{(ext)})(\vec{x}, t). \quad (2.5.4)$$

Cette équation, qui sera l'équation de mouvement pour $\vec{v}(\vec{x}, t)$, doit être covariante par rapport à $\{G\}$.

Si l'on postule la covariance de $k_i^{(ext)} \equiv \rho_{\pi_i}$ et de $\tau^k_i \equiv -j_{\pi_i}^k$, bien que $\pi_i = mv_i$ ne soit pas covariant, il suit que :

- 1) m , facteur de \dot{v}_i qui est covariant par rapport à $\{G\}$, doit l'être aussi : la masse inerte est covariante de Galilée.
- 2) v_i n'étant pas covariante par rapport à $\{G\}$, la parenthèse qui la multiplie doit être identiquement nulle :

$$\partial_t m + \text{div}(\vec{v}m) = 0. \quad (2.5.5)$$

C'est l'équation de continuité convective homogène pour la grandeur extensive

$$M(t) = \int_{V(t)} dV(\vec{x})m(\vec{x}, t) = M' = \text{constante} \quad (2.5.6)$$

appelée *masse inerte* du système.

Cela signifie également que, source et afflux étant nuls partout, la *masse inerte est une grandeur qui se conserve fortement*⁽¹⁶⁾ :

$$\dot{M}(t) = 0 \quad \text{par covariance de Galilée.} \quad (2.5.7)$$

- 3) Reprenant (2.5.4), on constate que l'équation de mouvement pour v_i

$$m\dot{v}_i - \partial_k \tau^k_i = k_i^{(ext)} \quad (2.5.8)$$

est aussi *covariante par rapport à $\{G\}$* .

Cette équation de mouvement sera reprise, avec celle des autres grandeurs introduites, dans le chapitre suivant.

Remarquons, pour terminer, qu'aucune loi de conservation de la masse inerte ne résulte du premier principe en relativité restreinte et relativité générale. Ce fait établit que, contrairement à ce qui est abondamment prétendu, *le groupe de Galilée $\{G\}$ n'est pas le cas limite du groupe de Lorentz $\{L\}$* .

2.6 Equivalence des méthodes d'élimination et des multiplicateurs de Lagrange

Pour simplifier le plus possible, nous n'exposerons ici cette équivalence pour la recherche de maximum lié des fonctionnelles extensives que dans le cas d'une seule contrainte. Pour plusieurs contraintes, on se reportera à la littérature⁽¹⁷⁾.

⁽¹⁶⁾Par conséquent $\vec{v}(\vec{x}, t)$ est la vitesse d'un « point de masse inerte » $dm(\vec{x}, t)$, cf. (2.1.15).

⁽¹⁷⁾E.C.G. Stueckelberg de Breidenbach et P.B. Scheurer, *Helv. Phys. Acta* 40, 887 (1967) et J. Poncet et les précédents, *Helv. Phys. Acta* 44, 522 (1971).

L'application du principe d'équilibre au système fermé $\Sigma = \Sigma_{00}$ requiert en effet la recherche du maximum de l'entropie S en tenant compte des contraintes sur l'énergie H , sur la quantité de mouvement $\vec{\Pi}$, sur le moment cinétique \vec{M} et, grâce à sa covariance par rapport à $\{G\}$, sur sa masse inerte M , soient $1+d+(1/2)d(d-1)+1$ contraintes. Toutes ces grandeurs, extensives, sont des fonctionnelles d'état.

La méthode des multiplicateurs de Lagrange revient à considérer la condition suivante, dont il faut prendre le maximum libre :

$$\begin{aligned} \Psi[s(\vec{x}), \xi \cdot (\vec{x})] &= (S + \vartheta H - \zeta^i \Pi_i - \frac{1}{2} \omega^{[ik]} M_{[ik]} - \beta M)[s(\vec{x}), \xi \cdot (\vec{x})] \\ &= \int_V (dV \psi)(\vec{x}), \end{aligned} \quad (2.6.1)$$

où ϑ , ζ^i , $\omega^{[ik]}$ et β sont des multiplicateurs appropriés, des constantes.

On remarquera que les densités ne dépendent plus explicitement du temps. En effet, *l'équilibre est stationnaire*⁽¹⁸⁾. D'abord la condition d'équilibre sur l'entropie donnée au premier chapitre (section 1.2), et que nous répétons ici :

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} S(t) = S_{\max} < +\infty \quad (2.6.2)$$

pour un Σ fini, doit s'interpréter de la façon suivante :

$$\int_{V(t \rightarrow +\infty)} dV(\vec{x}) s(\vec{x}, t \rightarrow +\infty) = \int_V (dV s_{\max})(\vec{x}). \quad (2.6.3)$$

Pour l'état d'équilibre, la densité d'entropie est stationnaire : c'est une distribution purement spatiale :

$$\partial_t s(\vec{x}, t) = 0, \text{ soit } s = s(\vec{x}). \quad (2.6.4)$$

Il en va de même des autres champs de densités, puisque les contraintes ont une valeur constante :

$$\forall \alpha : \partial_t \xi^\alpha(\vec{x}, t) = 0, \text{ soit } \xi \cdot = \xi \cdot (\vec{x}). \quad (2.6.5)$$

De même, l'enceinte ne se déforme plus ; le volume qu'elle enferme devient une constante :

$$\partial_t V(t) = 0, \text{ soit } V(t) = V^{(19)}. \quad (2.6.6)$$

Ce point acquis, nous allons simplifier notre problème et le réduire au suivant : *chercher le maximum d'une fonctionnelle de type densité $F[\xi \cdot (\vec{x})]$ lié par une contrainte du même type $G[\xi \cdot (\vec{x})] = G'$.*

⁽¹⁸⁾La plupart des traités s'occupent seulement de l'équilibre statique. Pour les solides, il existe des équilibres non stationnaires. C'est le cas lorsque le moment cinétique constant M'_{ik} n'est pas proportionnel à ω^{ik} .

⁽¹⁹⁾Le volume est une grandeur extensive : $V = \int_V dV(\vec{x})$. Selon notre notation des contraintes, nous devrions écrire pour la valeur constante $V = V'$. Mais nous réservons la notation V' à un autre usage.

Nous allons montrer que pour réaliser cet objectif, il est équivalent de procéder par élimination d'une variable ou de procéder par la méthode du multiplicateur de Lagrange.

Toutes les variables d'état locales géométriques ou non seront désignées par le même symbole ξ^α :

$$\text{état local } \xi^\cdot(\vec{x}) = \{\xi^\alpha(\vec{x})\} \quad \alpha, \beta, \dots = 1, 2, \dots, \omega \quad \forall \vec{x} \in V. \quad (2.6.7)$$

Les fonctionnelles de types densité

$$\begin{aligned} F[\xi^\cdot(\vec{x})] &= \int_V (dV f)(\vec{x}) \\ G[\xi^\cdot(\vec{x})] &= \int_V (dV g)(\vec{x}) = G', \end{aligned} \quad (2.6.8)$$

admettent pour densité

$$\begin{aligned} f(\vec{x}) &\equiv f[\xi^\cdot(\vec{x}), \vec{x}] \\ g(\vec{x}) &\equiv g[\xi^\cdot(\vec{x}), \vec{x}]. \end{aligned} \quad (2.6.9)$$

Soit $\xi_0^\cdot(\vec{x})$ l'état local d'équilibre. Les *variations* des variables d'état locales autour de leur valeur d'équilibre

$$\delta\xi^\alpha(\vec{x}) = \xi^\alpha(\vec{x}) - \xi_0^\alpha(\vec{x}), \quad \alpha, \beta, \dots = 1, 2, \dots, \omega \quad \forall \vec{x} \in V \quad (2.6.10)$$

sont prises comme *infinitésimales*. Nous désignons par $\delta\xi_{(C)}^\alpha(\vec{x})$ celles d'entre elles qui sont *compatibles* avec la contrainte $G = G'$.

Par rapport aux variations $\delta\xi^\alpha(\vec{x})$, de façon tout à fait générale, la première variation d'une fonctionnelle est donnée par

$$\delta^{(1)}F[\xi^\cdot(\cdot)] = \int_V dV(\vec{x}) \frac{\delta^{(1)}F[\dots]}{\delta\xi^\alpha(\vec{x})} \delta\xi^\alpha(\vec{x}) \quad (2.6.11)$$

et la seconde variation par

$$\delta^{(2)}F[\xi^\cdot(\cdot)] = \int_V dV(\vec{x}) \int_V dV(\vec{y}) \frac{\delta^{(2)}F[\dots]}{\delta\xi^\alpha(\vec{x}) \delta\xi^\beta(\vec{y})} \delta\xi^\alpha(\vec{x}) \delta\xi^\beta(\vec{y}), \quad (2.6.12)$$

où les fonctions $\delta^{(1)}F[\dots]/\delta\xi^\alpha(\vec{x})$ et $\delta^{(2)}F[\dots]/\delta\xi^\alpha(\vec{x}) \delta\xi^\beta(\vec{y})$ sont les première et seconde dérivées fonctionnelles de $F[\dots]$ par rapport aux variables $\xi^\alpha(\vec{x})$ et $\xi^\beta(\vec{y})$.

Mais du fait que $F[\dots]$ est une fonctionnelle de type densité, ces dérivées fonctionnelles se réduisent seulement aux *dérivées partielles de la densité* par rapport aux variables d'état locales :

$$\delta^{(1)}F[\dots] = \int_V dV(\vec{x}) \frac{\partial f(\vec{x})}{\partial\xi^\alpha(\vec{x})} \delta\xi^\alpha(\vec{x}), \quad (2.6.13)$$

$$\delta^{(2)}F[\dots] = \frac{1}{2!} \int_V dV(\vec{x}) \frac{\partial^2 f(\vec{x})}{\partial\xi^\alpha(\vec{x}) \partial\xi^\beta(\vec{x})} \delta\xi^\alpha(\vec{x}) \delta\xi^\beta(\vec{x}), \quad (2.6.14)$$

soit le terme général :

$$\delta^{(k)}F[\dots] = \frac{1}{k!} \int_V dV(\vec{x}) f_{,\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_k}(\vec{x}) \delta\xi^{\alpha_1}(\vec{x}) \delta\xi^{\alpha_2}(\vec{x}) \dots \delta\xi^{\alpha_k}(\vec{x}), \quad (2.6.15)$$

avec la notation

$$f_{,\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_k}(\vec{x}) = \frac{\partial^k f(\vec{x})}{\partial\xi^{\alpha_1}(\vec{x}) \partial\xi^{\alpha_2}(\vec{x}) \dots \partial\xi^{\alpha_k}(\vec{x})}. \quad (2.6.16)$$

De même pour $g_{,\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_k}(\vec{x})$.

On admet que $f(\vec{x})$, $g(\vec{x})$ et les $\xi^\alpha(\vec{x})$ ont les propriétés d'analyticité nécessaires pour conserver un sens au calcul !

Alors la variation totale de $F[\xi^\cdot(\vec{x})]$, compatible avec la liaison, définie par

$$\begin{aligned} \Delta_{(C)}F[\xi^\cdot(\vec{x})] &= F[\xi^\cdot(\vec{x})] - F[\xi_0^\cdot(\vec{x})] \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \int_V dV(\vec{x}) f_{,\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_k}(\vec{x}) \delta\xi_{(C)}^{\alpha_1}(\vec{x}) \delta\xi_{(C)}^{\alpha_2}(\vec{x}) \dots \delta\xi_{(C)}^{\alpha_k}(\vec{x}) \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \delta_{(C)}^{(k)}F[\xi^\cdot(\vec{x})], \end{aligned} \quad (2.6.17)$$

ne doit pas ˆetre positive pour que $\xi_0^\cdot(\vec{x})$ corresponde ˆa un maximum.

En particulier, on parle d'un extremum et d'un maximum d'ordre k si :

$$(\delta_{(C)}^{(1)}F = \delta_{(C)}^{(2)}F = \dots = \delta_{(C)}^{(2k-1)}F)[\xi^\cdot(\vec{x})] = 0 \text{ et } \delta_{(C)}^{(2)}F[\xi^\cdot(\vec{x})] < 0. \quad (2.6.18)$$

Nous nous contenterons ici du premier ordre !

Désignant par ϑ le multiplicateur de Lagrange (une constante), nous formons alors la combinaison linéaire

$$\Psi[\xi^\cdot(\vec{x})] = F[\xi^\cdot(\vec{x})] + \vartheta G[\xi^\cdot(\vec{x})] = \int_V dV(\vec{x})(f(\vec{x}) + \vartheta g(\vec{x})). \quad (2.6.19)$$

L'équivalence des deux procédés revient ainsi ˆa montrer que :

$$\begin{aligned} \text{max de } F[\xi^\cdot(\vec{x})] \text{ li e par} \\ \text{la contrainte } G[\xi^\cdot(\vec{x})] = G' \end{aligned} : \begin{cases} \delta_{(C)}^{(1)}F[\xi^\cdot(\vec{x})] = \delta^{(1)}\Psi[\xi^\cdot(\vec{x})] = 0, \\ \delta_{(C)}^{(2)}F[\xi^\cdot(\vec{x})] = \delta^{(2)}\Psi[\xi^\cdot(\vec{x})] < 0. \end{cases} \quad (2.6.20)$$

1. — *Stationnarité de $F[\xi^\cdot(\vec{x})]$.*

a) *Méthode d'élimination.*

De la contrainte $G[\xi^\cdot(\vec{x})] = G'$ on élimine une des variable d'état locales en un point donn e \vec{x}_1 , soit $\xi^1(\vec{x}_1)$, en en faisant une *fonctionnelle* d'un nombre réduit de variables d'état locales. Il faut se souvenir que $\xi^\alpha(\vec{x})$ représente un nombre non

dénombrable de variables $\xi^{\alpha\vec{x}}$. Ce nombre réduit sera encore représenté par $\xi^\alpha(\vec{x})$ mais \vec{x} parcourt un volume réduit V' par rapport à V (ainsi $\alpha, \beta, \dots = 1, 2, \dots, \omega$, nombre inchangé d'indices grecs, mais $\vec{x} \in V' \subset V$, nombre diminué d'indices \vec{x}); c'est-à-dire, nous éliminerons les variables $\xi^{1\vec{x}}$ dans un volume V_1 , centré en \vec{x}_1 , *arbitrairement petit, mais fini* et contenu dans V . Nous avons

$$V \equiv V_1 + V' \quad (2.6.21)$$

et ainsi ξ^1 s'exprime comme fonctionnelle sur V'

$$\xi^1 = \xi^1[\xi^\cdot(\vec{x})], \quad \vec{x} \in V'. \quad (2.6.22)$$

On cherche alors le maximum libre de la fonctionnelle \hat{F} sur V' (donc avec le nombre de variables d'état réduit), également de type densité, définie par

$$\hat{F}[\xi^\cdot(\vec{x})] = F[\xi^1[\xi^\cdot(\vec{x})], \xi^\cdot(\vec{x})] = \int_{V'} (dV \hat{f})(\vec{x}), \quad \vec{x} \in V'. \quad (2.6.23)$$

Il faut remarquer que la connaissance de $\xi^1[\dots]$ et de $\hat{F}[\dots]$ n'est nullement nécessaire; pour le calcul, seul suffit de connaître la première variation de $\xi^1[\dots]$ et toutes les variations de $\hat{F}[\dots]$, qui sont liées avec celles de $F[\dots]$ par la relation suivante :

$$\forall k \geq 1 \quad \vec{x} \in V'; \quad \delta^{(k)} \hat{F}[\xi^\cdot(\vec{x})] = \delta_{(C)}^{(k)} F[\xi^\cdot(\vec{x})], \quad \vec{x} \in V. \quad (2.6.24)$$

Pour obtenir $\delta\xi^1 \equiv \delta^{(1)}\xi^1[\dots]$ comme fonctionnelle sur V' , nous adoptons alors la *variation continue particulière* suivante :

$$\begin{cases} \text{dans } V_1 & : \quad \delta\xi^1 = \text{constante}, \quad \delta\xi'^\alpha = 0, \quad \forall \alpha \neq 1, \\ \text{dans } V' & : \quad \delta\xi^\alpha \text{ arbitraire}, \quad \forall \alpha. \end{cases} \quad (2.6.25)$$

De ce fait, la variation de la contrainte, qui doit être nulle, s'écrit :

$$0 = \delta G[\xi^\cdot(\vec{x})] = \int_{V_1} (dV g_{,1} \delta\xi^1)(\vec{x}) + \int_{V'} (dV g_{,\alpha} \delta\xi^\alpha)(\vec{x}). \quad (2.6.26)$$

Les densités étant continues, on peut appliquer le théorème de la moyenne à l'intégrale sur V_1 ⁽²⁰⁾ :

$$\int_{V_1} (dV g_{,1} \delta\xi^1)(\vec{x}) = V_1 g_1 \delta\xi^1, \quad (2.6.27)$$

avec $g_1 \equiv g_{,1}(\vec{x}_1)$ et $\delta\xi^1 \equiv \delta\xi^1(\vec{x}_1)$. Les deux dernières équations nous donnent $\delta\xi^1$ comme fonctionnelle des $\xi^\alpha(\vec{x})$, $\vec{x} \in V'$:

$$\delta\xi^1[\xi^\cdot(\vec{x})] = -V_1^{-1} g_1^{-1} \int_V (dV g_{,\alpha} \delta\xi^\alpha)(\vec{x}), \quad \vec{x} \in V' \quad (2.6.28)$$

⁽²⁰⁾En toute rigueur, on a :

$$\int_{V_1} (dV f)(\vec{x}) = V_1 f(\vec{x}_1^f), \quad \vec{x}_1^f \in V_1 \quad \text{et} \quad \int_{V_1} (dV g)(\vec{x}) = V_1 g(\vec{x}_1^g), \quad \vec{x}_1^g \in V_1.$$

Pour V_1 arbitrairement petit mais fini, \vec{x}_1^f et \vec{x}_1^g tendent vers la même limite $\vec{x}_1 \in V_1$.

et ses dérivées fonctionnelles du premier ordre

$$\frac{\delta \xi^1[\xi \cdot(\vec{x})]}{\delta \xi^\alpha(\vec{x})} = -V_1^{-1} g_1^{-1} g_{,\alpha}(\vec{x}) \quad (2.6.29)$$

que nous aurons à utiliser pour la deuxième variation de $F[\dots]$.

Quant à la *première variation* de $F[\dots]$, elle s'écrit

$$\begin{aligned} \delta_{(C)}^{(1)} F[\xi \cdot(\vec{x})] &= V_1 f_1 \delta \xi^1 + \int_{V'} (dV f_{,\alpha}) \delta \xi^\alpha(\vec{x}), \quad \vec{x} \in V' \\ &= \int_{V'} dV(\vec{x}) (f_{,\alpha}(\vec{x}) + (-g_1^{-1} f_1) g_{,\alpha}(\vec{x})) \delta \xi^\alpha(\vec{x}) \\ &= \int_{V'} (dV \hat{f}_{,\alpha} \delta \xi^\alpha)(\vec{x}) = \delta^{(1)} \hat{F}[\xi \cdot(\vec{x})] \stackrel{\text{doit}}{=} 0. \end{aligned} \quad (2.6.30)$$

Les $\delta \xi^\alpha(\vec{x})$ étant arbitrairement variés sur V' , on obtient ω équations pour $\forall \vec{x} \in V'$:

$$\forall \alpha : \hat{f}_{,\alpha}(\vec{x}) = f_{,\alpha}(\vec{x}) + \vartheta(\vec{x}_1) g_{,\alpha}(\vec{x}) \stackrel{\text{doit}}{=} 0, \quad \vec{x} \in V', \quad (2.6.31)$$

où nous avons posé

$$\vartheta(\vec{x}_1) \equiv -g_1^{-1} f_1, \quad (2.6.32)$$

qui est une *fonction d'état intensive* en \vec{x}_1 .

b) Méthode du multiplicateur de Lagrange.

La stationnarité de (2.6.19) conduit à

$$\begin{aligned} \delta^{(1)} \Psi[\xi \cdot(\vec{x})] &= \int_V (dV \psi_{,\alpha} \delta \xi^\alpha)(\vec{x}) \\ &= \int_V dV(\vec{x}) (f_{,\alpha}(\vec{x}) + \vartheta g_{,\alpha}(\vec{x})) \delta \xi^\alpha(\vec{x}) \stackrel{\text{doit}}{=} 0, \quad \vec{x} \in V. \end{aligned} \quad (2.6.33)$$

Pour la partition du volume adoptée :

$$\begin{aligned} \delta^{(1)} \Psi[\dots] &= V_1 (f_1 + \vartheta g_1) \delta \xi^1 \\ &+ \int_{V'} dV(\vec{x}) (f_{,\alpha}(\vec{x}) + \vartheta g_{,\alpha}(\vec{x})) \delta \xi^\alpha(\vec{x}) \stackrel{\text{doit}}{=} 0. \end{aligned} \quad (2.6.34)$$

Comme toutes les valeurs $\delta \xi^\alpha$ sont *arbitraires*, on obtient séparément

$$f_1 + \vartheta g_1 \stackrel{\text{doit}}{=} 0, \quad (2.6.35)$$

c'est-à-dire ϑ a bien la valeur (2.6.32) et

$$\forall \alpha : \psi_{,\alpha}(\vec{x}) = f_{,\alpha}(\vec{x}) + \vartheta g_{,\alpha}(\vec{x}) \stackrel{\text{doit}}{=} 0, \quad \vec{x} \in V' \quad (2.6.36)$$

qui est bien la condition (2.6.31).

Comme il est bien connu, les deux méthodes sont équivalentes pour la condition de stationnarité.

2. — Maximum de $F[\dots]$ lié par $G[\dots] = G'$.

a) Condition suffisante.

Nous entendons par là qu'il suffit que $\delta^{(2)}\Psi[\dots] < 0$ pour que l'on ait aussi $\delta_{(C)}^{(2)}F[\dots] < 0$.

Nous varions encore une fois (2.6.30) :

$$\begin{aligned} \delta_{(C)}^{(2)}F[\xi^{\cdot}(\vec{x})] &= \delta^{(2)}\hat{F}[\xi^{\cdot}(\vec{x})], \quad \vec{x} \in V' \\ &= \delta \int_{V'} dV(\vec{x}) (f_{,\alpha}(\vec{x}) + \vartheta(\vec{x}_1)g_{,\alpha}(\vec{x})) \delta\xi^{\alpha}(\vec{x}) \\ &= \int_{V'} dV(\vec{x}) (f_{,\alpha\beta}(\vec{x}) + \vartheta(\vec{x}_1)g_{,\alpha\beta}(\vec{x})) \delta\xi^{\alpha}(\vec{x}) \delta\xi^{\beta}(\vec{x}) \\ &\quad + \int_{V'} dV(\vec{x}) g_{,\alpha}(\vec{x}) \delta\vartheta(\vec{x}_1) \delta\xi^{\alpha}(\vec{x}) \stackrel{\text{doit}}{<} 0. \end{aligned} \tag{2.6.37}$$

La variation de $\vartheta(\vec{x}_1)$ ne fait intervenir que $\delta\xi^1$:

$$\delta(-g_1^1 f_1)(\vec{x}) = -g_1^{-1}(f_{11} + \vartheta(\vec{x}_1)g_{11}) \delta\xi^1. \tag{2.6.38}$$

Compte tenu de la valeur (2.6.28) de $\delta\xi^1$, on obtient pour cette deuxième variation :

$$\begin{aligned} \delta_{(C)}^{(2)}F[\xi^{\cdot}(\vec{x})] &= \int_{V'} (dV \psi_{,\alpha\beta} \delta\xi^{\alpha} \delta\xi^{\beta})(\vec{x}) + V_1 \psi_{11} (\delta\xi^1)^2(\vec{x}_1) \\ &= \int_{V'} (dV \psi_{,\alpha\beta} \delta\xi^{\alpha} \delta\xi^{\beta})(\vec{x}) \\ &\stackrel{*}{=} \delta^{(2)}\Psi[\xi^{\cdot}(\vec{x})] \stackrel{\text{doit}}{<} 0, \end{aligned} \tag{2.6.39}$$

où le signe $\stackrel{*}{=}$ signifie que l'égalité n'a lieu que pour la variation particulière choisie. Si la seconde variation de $\Psi[\dots]$ est négative pour une variation arbitraire de $\xi^{\alpha}(\vec{x})$, elle l'est à fortiori pour la variation particulière adoptée, ce qui démontre la condition suffisante.

b) Condition nécessaire.

Contrairement au cas discret, on va montrer que, dans le continu, il faut également que $\delta^{(2)}\Psi[\dots] < 0$ quand $\delta_{(C)}^{(2)}F[\dots] < 0$; c'est ce que nous appelons la condition nécessaire.

Pour cela, nous recourons au même procédé et choisissons une variation encore plus particulière. Alors que jusqu'ici les variations de tous les $\xi^{\alpha}(\vec{x})$ étaient arbitraires en V' , nous les choisissons de la manière suivante :

De V' , nous séparons un volume V_0 , *arbitrairement petit mais fini*, centré en $\vec{x}_0 \in V'$, de façon que

$$V' \equiv V_0 + V'' . \quad (2.6.40)$$

Nous demandons alors que :

$$\begin{cases} \text{dans } V_0 & : \delta_{(p)} \xi^\alpha(\vec{x}) = V_0^{-1} \delta \eta^\alpha = \text{cte}^\alpha, \forall \alpha \\ \text{dans } V'' & : \delta_{(p)} \xi^\alpha(\vec{x}) = 0, \forall \alpha. \end{cases} \quad (2.6.41)$$

Nous considérons ces créneaux comme limites de fonctions continues.

Dans ces conditions, $\delta \xi^1$ a pour valeur, cf. (2.6.28),

$$\delta \xi^1[\xi \cdot(\vec{x})] = -V_1^{-1} g_1^{-1} g_{,\alpha}(\vec{x}_0) \delta \eta^\alpha . \quad (2.6.42)$$

Substituant cette valeur dans la deuxième variation de $F[...]$ en (2.6.41), il vient :

$$\begin{aligned} \delta_{(Cp)}^{(2)} F[...] &= \delta_{(p)}^{(2)} \hat{F}[...] = V_0^{-1} \psi_{,\alpha\beta}(\vec{x}_0) \delta \eta^\alpha \delta \eta^\beta + V_1^{-1} \psi_{,11} [g_1^{-1} g_{,\alpha}(\vec{x}_1) \delta \eta^\alpha]^2 \\ &\stackrel{**}{=} \delta_{(p)}^{(2)} \Psi[\xi \cdot(\vec{x})] \stackrel{\text{doit}}{<} 0, \end{aligned} \quad (2.6.43)$$

où le signe $\stackrel{**}{=}$ signifie que l'égalité n'a lieu que pour cette variation plus particulière (p) . Comme V_0 et V_1 sont indépendants, et que \vec{x}_0 et \vec{x}_1 sont *deux points arbitraires* de V , on en conclut que la forme quadratique

$$\{\psi_{,\alpha\beta}(\vec{x})\} < 0, \forall \vec{x} \in V \quad (2.6.44)$$

doit être *nécessairement définie négative*.

La condition étant à la fois nécessaire et suffisante, on a bien montré *l'équivalence des deux méthodes pour l'obtention d'un maximum lié par une contrainte*.

Thermocinétique du fluide à une seule composante chimique

Présentation

L'objet de ce chapitre est de décrire l'équilibre thermocinétique d'un fluide constitué d'une seule substance. Les conditions d'équilibre fixent le signe des grandeurs qui interviennent dans les équations de mouvement du fluide. On voit alors que les solutions ont un sens pour le futur seulement, ce qui nous permet de rendre compte du phénomène de la flèche du temps, un de nos principaux objectifs dans ce travail.

A la section 1, nous fixons le choix des variables locales d'état indépendantes pour décrire un fluide pur : ce sont la densité d'entropie $s(\vec{x}, t)$ et les variables géométriques : densité de masse inerte $m(\vec{x}, t)$ et vitesse $\overleftarrow{v}(\vec{x}, t)$. A la section 2, on montre que les équations de mouvement sont univoquement déterminées en termes des fonctions d'état densité d'énergie interne u , conductivité de chaleur κ , viscosité transversale η et longitudinale ξ , ces deux dernières, en vertu du principe d'évolution, ayant leur signe déterminé par rapport à celui choisi pour la température absolue T . L'application du principe de Curie à la densité d'irréversibilité $i(\vec{x}, t)$ permet d'établir le caractère défini de la métrique : ainsi *l'espace physique est euclidien*. A la section 3, le principe d'équilibre 2b) conduit à un *équilibre thermocinétique*, qui satisfait identiquement les équations de mouvement et fixe le signe, par rapport à celui de T , de la densité de masse $m(\vec{x}, t)$ et des modules élastiques de compressibilité $a_{(S)}$ et $a_{(T)}$. A la section 4 est tentée l'approche linéaire de cet équilibre, qui fournit les équations d'ondes comme équations de mouvement linéarisées. A cause des conditions de signe précédemment indiquées, ces équations d'onde convergent seulement pour le futur : *c'est la flèche du temps* (section 5).

3.1 Fluide non relativiste à une seule composante chimique

Il nous faut maintenant fixer les champs physiques nécessaires à la description d'un fluide chimiquement simple. Nous reportons aux chapitres 5 et 6 les phénomènes liés à la présence de plusieurs substances chimiques dans la composition du fluide, et aux possibilités de réactions chimiques qu'elles présentent. Mises à part ces questions d'*équilibre chimique*, un fluide à constituant unique présente déjà toutes les caractéristiques des équilibres thermocinétique et thermostatique.

L'expérience révèle qu'un tel fluide est complètement déterminé par la donnée des $d + 2$ *champs de variables d'état locales indépendantes* suivants : comme variable non géométrique, figure le scalaire *densité d'entropie* $s(\vec{x}, t)$; comme variables géométriques on doit prendre le scalaire *densité de masse inerte* de la substance du fluide A , que nous noterons simplement $m(\vec{x}, t)$, plutôt que $m_A(\vec{x}, t)$, et les d *composantes covariantes* de la vitesse $\overleftarrow{v}(\vec{x}, t) = \{v_i(\vec{x}, t)\}$. Soit :

$$\text{état local du fluide pur} : \{s, m, v\}(\vec{x}, t). \quad (3.1.1)$$

L'évolution du fluide est complètement fixée par les équations de mouvement des variables d'état locales.

Dans le chapitre précédent, nous avons précisément obtenu, à partir des deux principes, les $d + 3$ équations de continuité pour la densité d'énergie $h(\vec{x}, t)$, et pour nos $d + 2$ variables d'état locales $s(\vec{x}, t)$, $m(\vec{x}, t)$ et $\overleftarrow{v}(\vec{x}, t)$. Nous disposons donc d'ores et déjà des équations de mouvement recherchées, à condition cependant d'exiger la covariance de ces équations par rapport au groupe de Galilée $\{G\}$ pour le fluide non relativiste⁽¹⁾, et de rendre compatibles ces équations avec la $(d + 3)$ -ème équation, celle de la densité d'énergie $h(\vec{x}, t)$. C'est-à-dire, nous posons h comme *fonction de l'état local*, comme il convient de le faire pour l'élément de système $d\Sigma(\vec{x})$. Ainsi :

$$h(\vec{x}, t) = h[v(\vec{x}, t), s(\vec{x}, t), m(\vec{x}, t)]^{(2)}. \quad (3.1.2)$$

Il est deux façons de rendre compte de cette compatibilité.

D'une part, le caractère d'extensivité de H , de Π_i , de S et de M entraîne que cette compatibilité est bien une propriété locale, c'est-à-dire qu'il doit exister une relation linéaire entre les $d + 3$ équations de continuité, de la forme

$$\begin{aligned} \partial_t h + \partial_k (v^k h + a^k + q^k) - \rho_A &= \lambda^i (\partial_t v_i - \partial_\ell \tau_i^\ell - k_i^{(ext)}) \\ &+ \lambda_S (\partial_t s + \partial_k (v^k s + j_S^k) - i) \\ &+ \lambda_M (\partial_t m + \partial_k (v^k m)) = 0, \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

⁽¹⁾Pour la théorie relativiste du même fluide, on demanderait la covariance par rapport au groupe de Poincaré $\{L\}$. Puisque la masse n'est pas un invariant relativiste, on remplacerait aussi la densité de masse $m(\vec{x}, t)$ par celle de substance $n(\vec{x}, t)$, la substance et le champ formant la matière.

⁽²⁾Nous préférons donner les variables dans cet ordre.

expression dans laquelle λ^i , λ_S et λ_M sont $d + 2$ coefficients non nuls, fonctions de \vec{x} et de t .

D'autre part, et c'est le chemin que nous suivrons, on peut demander que, en remplaçant dans la fluxion locale de $h(\vec{x}, t)$ prise en (3.1.2), les fluxions locales des variables indépendantes par les valeurs qu'en donnent les équations de continuité, on retrouve précisément la valeur de $\partial_t h(\vec{x}, t)$ fixée par l'équation de continuité pour $h(\vec{x}, t)$. Ce faisant, on tirera également de ce procédé une expression pour la densité d'irréversibilité $i(\vec{x}, t)$ sous sa forme (2.3.1).

Le choix que nous faisons va nous permettre de donner les $d + 2$ équations de mouvement désirées en termes des fonctions d'état scalaires des variables scalaires $s(\vec{x}, t)$ et $m(\vec{x}, t)$, fonctions dont le signe est en général lié à celui de la température absolue locale $T(\vec{x}, t)$ en vertu du principe d'évolution 2a).

3.2 Equations de mouvement et principe d'évolution 2a)

Vu (3.1.2), la fluxion de h s'écrit

$$\partial_t h = h^i \partial_t v_i + h_s \partial_t s + h_m \partial_t m, \quad (3.2.1)$$

avec

$$h^i \equiv \partial h[] / \partial v_i, \quad h_s \equiv \partial h[] / \partial s, \quad h_m \equiv \partial h[] / \partial m.$$

Utilisant (2.5.8) pour $\partial_t v_i$, (2.3.3) pour $\partial_t s$ et (2.5.5) pour $\partial_t m$, on obtient

$$\begin{aligned} (\partial_t h = h^i (-v^k \partial_k v_i + m^{-1} \partial_k \tau^k_i + m^{-1} k_i^{(ext)}) \\ + h_s (-\partial_k (v^k s + j_S^k) + i) + h_m (-\partial_k (v^k m))) (\vec{x}, t). \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

La demande que cette expression soit identique à celle de l'équation de continuité pour h s'écrit

$$(\partial_t h \stackrel{\text{doit}}{=} -\partial_k (v^k h + q^k + a^k) + \rho_A) (\vec{x}, t), \quad (3.2.3)$$

dans laquelle c^k disparaît puisqu'il n'y a qu'une seule composante chimique A .

Pour rendre l'identification plus aisée, nous remanions (3.2.2) en utilisant la règle de Leibniz (différentiation d'un produit) pour mettre en évidence la divergence $\partial_k (\dots)^k$ du courant et la source, ce qui donne

$$\begin{aligned} \left(\partial_t h = -\partial_k ((sh_s + mh_m)v^k + h_s j_S^k) \right. \\ + h^i m^{-1} k_i^{(ext)} \\ + v^k (s \partial_k h_s + m \partial_k h_m - h^i \partial_k v_i) \\ + h^i m^{-1} \partial_k \tau^k_i \\ \left. + h_s i + j_S^k \partial_k h_s \right) (\vec{x}, t). \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

A ce point, introduisons *la pression locale* $p(\vec{x}, t)$, en usant de la définition suivante :

$$(p \equiv sh_s + mh_m - h)(\vec{x}, t). \quad (3.2.5)$$

Son gradient est ainsi le cofacteur de v^k dans la troisième ligne de (3.2.4)

$$(\partial_k p = s\partial_k h_s + m\partial_k h_m - h^i \partial_k v_i)(\vec{x}, t). \quad (3.2.6)$$

La justification du terme pression pour l'expression (3.2.5) sera donnée incessamment. Nous réécrivons (3.2.4) :

$$\begin{aligned} (\partial_t h = -\partial_k(hv^k + pv^k + h_s j_S^k) + h^i m^{-1} k_i^{(ext)} \\ + v^k \partial_k p + h^i m^{-1} \partial_k \tau_i^k \\ + h_s i + j_S^k \partial_k h_s)(\vec{x}, t). \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

Tout d'abord, l'identification de la source $\rho_{\mathcal{A}} = k_i^{(ext)} v^i$ entraîne, vu l'arbitraire de $k_i^{(ext)}$, la relation

$$h^i = mv^i, \quad (3.2.8)$$

dont l'intégration donne

$$h[v., s, m] = \frac{1}{2} mg^{ik} v_i v_k + u[s, m]. \quad (3.2.9)$$

L'énergie se compose d'une partie cinétique, sous forme quadratique de la vitesse, sans pourtant que la métrique soit encore définie positive, puisque la question de la signature de la métrique reste ouverte. Elle n'est donc pas covariante de Galilée. En revanche, la « constante » d'intégration $u[s, m] = u(\vec{x}, t)$ est *la densité de l'énergie interne* U

$$U(t) = \int_{V(t)} (dV u)(\vec{x}, t). \quad (3.2.10)$$

C'est une grandeur *covariante* par rapport à $\{G\}$ puisqu'elle ne dépend que des variables covariantes s et m . La conséquence de cette division de h en deux parties est que la pression p , ainsi que son gradient $\partial_i p$, ne dépendent que de l'énergie interne et de ce fait, sont également *covariants par rapport à $\{G\}$* . On déduit de (3.2.9) :

$$(p = su_s + mu_m - u \equiv sT + m\mu - u)(\vec{x}, t), \quad (3.2.11)$$

$$(\partial_i p = s\partial_i T + m\partial_i \mu)(\vec{x}, t). \quad (3.2.12)$$

Nous introduisons les définitions suivantes :

1) $T(\vec{x}, t)$ est *la température locale* de $d\Sigma(\vec{x}, t)$

$$T(\vec{x}, t) \equiv \frac{\partial(dV h)}{\partial(dV s)}(\vec{x}, t) = h_s[v., s, m] = u_s[s, m]. \quad (3.2.13)$$

2) $\mu(\vec{x}, t)$ est le potentiel chimique local (de la seule composante chimique A) de $d\Sigma(\vec{x}, t)$ par rapport à sa densité de masse interne m

$$\mu(\vec{x}, t) \equiv \frac{\partial(dVh)}{(dVm)}(\vec{x}, t) = u_m[s, m] \neq h_m[v., s, m]. \quad (3.2.14)$$

Il est quelquefois préférable de définir le potentiel μ par rapport à la densité de substance $n(\vec{x}, t)$, reliée à $m(\vec{x}, t)$ par

$$m(\vec{x}, t) = n(\vec{x}, t)A, \quad (3.2.15)$$

où A symbolise aussi la masse de l'unité de substance A . Dans ce cas, on prend comme variable d'état n au lieu de m ; le remplacement doit alors aussi se faire dans les indices et dans la loi de conservation forte.

Pour l'identification du courant, nous allons encore une fois récrire la fluxion locale de $\partial_t h$, en tenant compte de (3.2.8) et (3.2.13) (nous changeons quelques indices muets!).

$$\begin{aligned} (\partial_t h = & -\partial_k(hv^k + pv^k + h_s k_s^k) + k_i^{(ext)} v^i \\ & + v^i(\partial_i p + \partial_k \tau_i^k) \\ & + Ti + j_S^k \partial_k T)(\vec{x}, t). \end{aligned} \quad (3.2.16)$$

Sous cette forme, la deuxième ligne contient encore une partie qui contribue au courant.

Décomposons en effet le tenseur de tension τ^{ik} en deux parties, l'une *élastique*, indexée (*el*), l'autre de *frottement*, indexée (*fr*) :

$$\tau^{ik} \equiv \tau^{ik(el)} + \tau^{ik(fr)}. \quad (3.2.17)$$

Nous posons

$$\tau^{ik(el)} \equiv -pg^{ik}. \quad (3.2.18)$$

Voilà qui justifie le terme de pression pour p , puisque, par définition, au signe près, la pression est une tension toujours « normale⁽³⁾ » à la surface.

De ce fait, la partie de frottement du tenseur des tensions est elle-même symétrique :

$$\tau^{ik(fr)} = \tau^{(ik)(fr)}. \quad (3.2.19)$$

En abaissant l'indice k , et en tenant compte que $g^{ik}g_{kl} = \delta_\ell^i$, il vient alors

$$\tau_k^i = -p\delta_k^i + \tau_k^i(fr) \quad (3.2.20)$$

et

$$\partial_k \tau_i^k(fr) = \partial_k p \delta_i^k + \partial_k \tau_i^k = \partial_i p + \partial_k \tau_i^k, \quad (3.2.21)$$

⁽³⁾Dans le sens d'une métrique encore non définie.

ce qui est précisément le facteur de v^i dans la deuxième ligne de (3.2.16). Pour pouvoir écrire cette deuxième ligne de façon covariante par rapport à $\{G\}$ nous allons procéder aux transformations suivantes :

$$\begin{aligned} v^i \partial_k \tau_i^{k(fr)} &= \partial_k (\tau_i^{k(fr)} v^i) - \tau_i^{k(fr)} \partial_k v^i \\ &= -\partial_k (-\tau_i^{k(fr)} v^i) - \tau^{ki(fr)} \partial_k v_i. \end{aligned} \quad (3.2.22)$$

Nous introduisons ici le *gradient symétrique de la vitesse* \vec{v} , donc vérifiant $v_{ik} = v_{(ik)}$, défini par la relation

$$2v_{ik}(\vec{x}, t) \equiv (\partial_i v_k + \partial_k v_i)(\vec{x}, t) = 2v_{(ik)}(\vec{x}, t). \quad (3.2.23)$$

Ce tenseur est aussi *covariant par rapport* $\{G\}$. Il vient donc

$$v^i \partial_k \tau_i^{k(fr)} = -\partial_k (-\tau_i^{k(fr)} v^i) - \tau^{ki(fr)} v_{ki}. \quad (3.2.24)$$

En fin de compte, l'expression de la fluxion locale de h se ramène, compte tenu de (3.2.20), à

$$\begin{aligned} (\partial_t h &= -\partial_k (h v^k + T j_S^k - \tau_i^{k(fr)} v^i) + k_i^{(ext)} v^i \\ &+ T i + j_S^k \partial_k T - \tau^{ki(fr)} v_{ki})(\vec{x}, t). \end{aligned} \quad (3.2.25)$$

Dans cette expression, *toute la deuxième ligne est covariante par rapport* à $\{G\}$.

On a donc l'expression voulue pour $\partial_t h$ si l'on fait les identifications suivantes

$$\begin{aligned} q^k(\vec{x}, t) &\stackrel{\text{doit}}{=} (T j_S^k)(\vec{x}, t) && \text{densité de courant de chaleur} \\ a^k(\vec{x}, t) &\stackrel{\text{doit}}{=} -(\tau_i^{k(fr)} v^i)(\vec{x}, t) && \text{densité de courant de travail,} \end{aligned} \quad (3.2.26)$$

et si l'on annule identiquement la deuxième ligne, ce qui donne une relation pour la densité d'irréversibilité i , qui ne peut être négative par le deuxième principe 2a) :

$$i(\vec{x}, t) \stackrel{\text{doit}}{=} [T^{-1}(-j_S^k \partial_k T + \tau^{ki(fr)} v_{ki})](\vec{x}, t) \geq 0. \quad (3.2.27)$$

Il est important de mettre en évidence la nature tensorielle des termes qui contribuent à cette densité. Puisque $\tau^{ki(fr)}$ comme v_{ik} sont symétriques, ils sont l'un et l'autre décomposables en un scalaire (leur trace) et un tenseur symétrique à trace nulle. Leur produit est aussi de la même forme :

$$\tau^{ki(fr)} v_{ki} = \frac{1}{d} \tau_\ell^{\ell(fr)} v_m^m + \tau^{ki(fr)(0)} v_{ki}^{(0)}. \quad (3.2.28)$$

De cette manière, il y a trois contributions à la source d'irréversibilité : une scalaire, une vectorielle et une tensorielle du deuxième ordre irréductible, en effet

$$i(\vec{x}, t) = T^{-1}(\vec{x}, t) \left(\frac{1}{d} \tau_\ell^{\ell(fr)} v_m^m + (j_S^k, -\partial_k T) + \tau^{(ki)(fr)(0)} v_{(ik)}^{(0)} \right) (\vec{x}, t) \geq 0. \quad (3.2.29)$$

$i(\vec{x}, t)$ se présente donc comme le produit de trois « *forces thermodynamiques* » X_α : $\{(1/d)v_m^m, -\partial_k T, v_{ik}^{(0)}\}$ *connues* (composantes : 1 pour le scalaire, d pour le vecteur,

(1/2) $d(d+2)$ pour le tenseur irréductible) avec des « courants thermodynamiques » J_α correspondants, $\{\tau_\ell^{\ell(fr)}, j_S^k, \tau^{ki(fr)(0)}\}$ qui, eux, sont *inconnus*. On a donc

$$(i = (T^{-1} \sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\alpha}))(\vec{x}, t) \geq 0. \quad (3.2.30)$$

Cette relation est satisfaite identiquement si on en fait une forme quadratique en X_α .

A cet effet nous introduisons les *coefficients phénoménologiques* $L_{\alpha\beta}(\vec{x}, t)$ tels que

$$J_{\alpha} = \sum_{\beta} L_{\alpha\beta} X_{\beta}. \quad (3.2.31)$$

Ce sont des *fonctions d'état*, non forcément locales, mais qui doivent être *covariantes par rapport à $\{G\}$* (donc dépendantes des seules variables covariantes) :

$$L_{\alpha\beta}(\vec{x}, t) = L_{\alpha\beta}[g_{ik}, \partial_i v_k, \dots, \partial_{i_1 \dots i_n}^n v_k, \dots, s, \dots, \partial_{i_1 \dots i_n}^n s, \dots, m, \dots, \partial_{i_1 \dots i_n}^n m, \dots], \quad (3.2.32)$$

où $\partial_{i_1 \dots i_n}^n$ représente une dérivée spatiale du n -ième ordre.

Ce faisant, i se présente comme une forme quadratique définie non négative :

$$i(\vec{x}, t) = (T^{-1} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} L_{\alpha\beta} X_{\alpha} X_{\beta})(\vec{x}, t) \geq 0. \quad (3.2.33)$$

Nous sommes amenés à un cas intéressant si nous formulons l'*hypothèse supplémentaire* suivante (qui n'est en fait qu'une approximation) : *les $L_{\alpha\beta}$ sont des fonctions d'état locales*.

Sous cette hypothèse, en effet, les $L_{\alpha\beta}$ ne peuvent dépendre que des variables locales s et m , qui sont scalaires, et par conséquent ne peuvent être *eux-mêmes que des scalaires* $L_{\alpha\beta}[s, m]$.

Alors toute *connexion* entre « forces thermodynamiques » de nature tensorielle différente devient *impossible* (principe de Curie), puisque le seul tenseur laissé à disposition est le tenseur métrique, qui agit sur la variance d'une grandeur mais pas sur sa nature.

Par conséquent, dans l'expression (3.2.29) de i , *les parties scalaire, vectorielle et tensorielle, doivent être séparément non négatives*.

On posera ainsi :

$$\begin{aligned} \tau_\ell^{\ell(fr)}(\vec{x}, t) &= \left((\xi' d^2) \left(\frac{1}{d} v_\ell^\ell \right) \right) (\vec{x}, t), \\ j_S^k(\vec{x}, t) &= ((T^{-1} \kappa) (-\partial^k T)) (\vec{x}, t), \\ \tau^{ik(fr)(0)}(\vec{x}, t) &= 2(\eta v^{ik(0)}) (\vec{x}, t) \end{aligned} \quad (3.2.34)$$

avec les grandeurs, fonctions d'état :

- κ est la *conductivité de chaleur*,

$$q^k(\vec{x}, t) = (-\kappa \partial^k T)(\vec{x}, t), \quad (3.2.35)$$

- η est la *viscosité transversale*,
- ξ' est la *viscosité longitudinale*.

La densité d'irréversibilité i prend la forme

$$i(\vec{x}, t) = (\kappa T^{-2} \partial_k T \partial^k T + T^{-1} (2\eta v_{ik}^{(0)} v^{ik(0)} + \xi' (v^\ell)^2)(\vec{x}, t) \geq 0. \quad (3.2.36)$$

Les termes vectoriels et tensoriels font intervenir la *métrique* $\{g_{ik}\}$ qui *doit donc être définie* pour assurer l'inégalité requise :

$$\{g_{ik}\} \geq 0 \text{ (ou } \leq 0\text{)}. \quad (3.2.37)$$

Il n'y a pas perte de généralité à la prendre comme *définie positive*, ce qui fait de *l'espace physique un espace euclidien*. Ce choix implique alors les *conditions de signe suivantes* :

$$\kappa(\vec{x}, t) \geq 0, \quad (3.2.38)$$

la *conductivité de chaleur n'est jamais négative*,

$$(\eta/T)(\vec{x}, t) \geq 0 \text{ et } (\xi'/T)(\vec{x}, t) \geq 0. \quad (3.2.39)$$

les *viscosités transversales et longitudinales ont le signe de la température absolue* T .

Remarque.

L'expression pour $\tau^{ik(fr)}$ prend deux formes possibles :

$$\begin{aligned} \tau^{ik(fr)}(\vec{x}, t) &= (2\eta v^{ik(0)} + g^{ik} \xi' v^\ell)(\vec{x}, t) \\ &= (2\eta v^{ik} + g^{ik} \xi v^\ell)(\vec{x}, t), \end{aligned} \quad (3.2.40)$$

ce qui conduit à un autre coefficient de viscosité longitudinale ξ relié à ξ' par la relation

$$\xi(\vec{x}, t) = (\xi' - 2\eta/d)(\vec{x}, t). \quad (3.2.41)$$

On a alors la condition de signe

$$((\xi + 2\eta/d)T)(\vec{x}, t) \geq 0. \quad (3.2.42)$$

Le système des équations de mouvement s'exprime maintenant sous la forme suivante⁽⁴⁾ :

$$(\partial_t s + \partial_k (v^k s - T^{-1} \kappa \partial^k T))(\vec{x}, t) = i(\vec{x}, t), \quad (3.2.43 \text{ s})$$

$$(\partial_t m + \partial_k (v^k m))(\vec{x}, t) = 0, \quad (3.2.43 \text{ m})$$

$$\left(m(\partial_t v_i + v^k \partial_k v_i) + \partial_i p - \partial_k (\eta(\partial_i v^k + \partial^k v_i) + \delta_i^k \xi \partial_\ell v^\ell) \right)(\vec{x}, t) = k_i^{(ext)}(\vec{x}, t), \quad (3.2.43 \text{ v}_i)$$

⁽⁴⁾La forme explicite de i étant donnée en (3.2.35).

où on a utilisé la notation : $\partial^i = g^{ik} \partial_k$. Les équations de mouvement sont ainsi univoquement déterminée en termes des fonctions d'état

$$\{u, \kappa, \eta, \xi\}[s, m] \quad (3.2.44)$$

dont les deux dernières, en vertu du principe d'évolution, ont un signe déterminé par rapport à celui choisi pour la température absolue T .

3.3 Deuxième principe 2b) et équilibre cinétique

Pour un fluide, la fonctionnelle $\Psi[. . .]$ prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} \Psi[v(\cdot), s(\cdot), m(\cdot)] &= \int_V (dV \psi)(\vec{x}) \\ &= (S + \vartheta H - \zeta^i \Pi_i - \frac{1}{2} \omega^{ik} M_{ik} - \beta M)[. . .] \\ &= \text{Max.} \end{aligned} \quad (3.3.1)$$

En conséquence, nous obtenons d'abord *les conditions nécessaires et suffisantes pour la stationnarité du premier ordre* : $\delta^{(1)} \Psi[. . .] = 0$.

$$\psi^i(\vec{x}) = (m(\vartheta v^i - (\zeta^i + \omega^{ik} x_k))) \stackrel{\text{doit}}{=} 0, \quad (3.3.2 \ v_i)$$

$$\psi_s(\vec{x}) = 1 + \vartheta u_s(\vec{x}) = 1 + \vartheta T(\vec{x}) \stackrel{\text{doit}}{=} 0, \quad (3.3.2 \ s)$$

$$\psi_m(\vec{x}) = \left(\vartheta \left(\frac{v^2}{2} + \mu \right) - v_i (\zeta^i + \omega^{ik} x_k) - \beta \right) (\vec{x}) \stackrel{\text{doit}}{=} 0. \quad (3.3.2 \ m)$$

Ce système de $d + 2$ équations peut se récrire sous la forme suivante :

$$\vec{v}(\vec{x}) = \vartheta^{-1} (\vec{\zeta} - [\vec{\omega} \wedge \vec{x}]) \quad (\text{pour } d = 3), \quad (3.3.3 \ \vec{v})$$

$$T(\vec{x}) = -\vartheta^{-1}, \quad (3.3.3 \ s)$$

$$\mu(\vec{x}) = (\vartheta^{-1} \beta + \frac{v^2}{2})(\vec{x}) \equiv \mu_0(\vec{x}) + \frac{v^2}{2}(\vec{x})^{(5)}. \quad (3.3.3 \ m)$$

Ainsi :

- 1) Le mouvement se fait à *vitesse linéaire* $\vartheta^{-1} \vec{\zeta}$ et *vitesse angulaire* $-\vartheta^{-1} \vec{\omega}$ constantes.
- 2) La *température* $T(\vec{x})$ est *constante* dans Σ .
- 3) Le potentiel chimique $\mu(\vec{x})$ augmente sur les bords du système.

⁽⁵⁾Compte tenu de (3.3.2 v_i).

La première condition entraîne

$$\partial_t v_i = 0, \quad v_{ik} = 0, \quad v_\ell^\ell = \operatorname{div} \vec{v} = 0 \quad (\text{mais } \partial_i v_k = \omega_{ik} \neq 0)! \quad (3.3.4)$$

la seconde

$$\partial_i T = 0, \quad (3.3.5)$$

et la troisième

$$\partial_i p(\vec{x}) = (m \partial_i \mu)(\vec{x}) = (m v^k \partial_i v_k)(\vec{x}) \neq 0. \quad (3.3.6)$$

On vérifie alors que *les équations de mouvement sont identiquement satisfaites* pour un fluide à une seule composante chimique $A^{(6)}$.

D'abord, en se reportant à (3.2.34), on constate que les *termes de frottement et le courant d'entropie disparaissent* :

$$\tau^{ik(fr)}(\vec{x}) = 0, \quad (3.3.7)$$

$$\vec{j}_S(\vec{x}) = 0, \quad (3.3.8)$$

ce qui entraîne que pour (3.2.36) la densité d'irréversibilité est nulle :

$$i(\vec{x}) = 0. \quad (3.3.9)$$

Les équations de mouvement se ramènent ainsi à

$$\dot{s}(\vec{x}) = 0, \quad (3.3.10 \ s)$$

$$\dot{m}(\vec{x}) = 0. \quad (3.4.10 \ m)$$

Il y a ainsi d'une part *conservation forte de l'entropie S et de la masse M* , et d'autre part la *fluxion substantielle \dot{f}* pour tout scalaire $f[s, m]$ (covariant par rapport à $\{G\}$) disparaît pour ce mouvement.

Quant à l'équation pour \vec{v} , il vient :

$$(m v_i + \partial_i p = m(v^k \partial_k v_i + v^k \partial_i v_k) = m v^k 2v_{ik})(\vec{x}) = 0. \quad (3.3.10 \ v_i)$$

On vérifie qu'il n'y a *pas de force extérieure*, comme il faut s'y attendre à l'équilibre ! ($\Sigma = \Sigma_{00}$).

Passons maintenant aux *conditions nécessaires et suffisantes pour le maximum* $\delta^{(2)}\Psi[\dots] \leq 0$.

La forme quadratique

$$\begin{pmatrix} \psi^{ik} & \psi_s^i & \psi_m^i \\ \psi_s^k & \psi_{ss} & \psi_{sm} \\ \psi_m^k & \psi_{ms} & \psi_{mm} \end{pmatrix}(\vec{x}) \leq 0 \quad (3.3.11)$$

⁽⁶⁾Ce n'est pas une trivialité. Pour un fluide à plusieurs composantes chimiques A, B, \dots, C , on aura des conditions à imposer pour que ces équations soient satisfaites ! (cf. chapitre 5).

nous donne les conditions, une fois évaluées les dérivées partielles secondes à partir de (3.3.2) :

$$\{(\psi^{ik} = \vartheta m g^{ik} = -(T^{-1}m))(\vec{x})g^{ik}\} \leq 0, \quad (3.3.12 \text{ ik})$$

$$(\psi_{ss} = \vartheta u_{ss} = -(T^{-1}u_{ss}))(\vec{x}) = -(T^{-1}T_s)(\vec{x}) \equiv -c^{-1}(\vec{x}) \leq 0, \quad (3.3.12 \text{ ss})$$

$$(\psi_{sm} = \vartheta u_{sm} = -(T^{-1}u_{sm}))(\vec{x}), \quad (3.3.12 \text{ sm})$$

$$(\psi_{mm} = \vartheta u_{mm} = -T^{-1}u_{mm} = -(T^{-1}\mu_m))(\vec{x}) \leq 0. \quad (3.3.12 \text{ mm})$$

Ainsi, à nouveau, on tire de (3.3.12 ik) que la *métrique* doit être *définie* (signat $(g \dots) = \pm(1, 1, \dots, 1)$, nous la choisissons définie positive) et que *l'espace physique est donc euclidien*. Ensuite on trouve que la *densité de masse inerte a le signe de la température absolue T* :

$$(T^{-1}m)(\vec{x}) \geq 0. \quad (3.3.13)$$

De même, de (3.3.12 ss), on tire que la *capacité de chaleur c par unité de volume et à densité de masse constante⁽⁷⁾ n'est pas négative* :

$$c(\vec{x}) \equiv (T/T_s)(\vec{x}) \geq 0, \quad (3.3.14)$$

et il en est de même pour la conductibilité de chaleur : $\kappa(\vec{x}) \geq 0$.

Enfin la forme bilinéaire

$$T^{-1} \begin{pmatrix} u_{ss} & u_{sm} \\ u_{ms} & u_{mm} \end{pmatrix} (\vec{x}) \geq 0 \quad (3.3.15)$$

a pour conséquence que le *module élastique de compressibilité isentrope $a_{(S)}$* , défini par

$$a_{(S)} = (s^2 u_{ss} + 2sm u_{sm} + m^2 u_{mm})(\vec{x}) (= -V^{-1} \partial p[S, V, M] / \partial V)^{(8)} \quad (3.3.16)$$

a également le signe de la température absolue T :

$$(T^{-1}a_{(S)})(\vec{x}) \geq 0. \quad (3.3.17)$$

Cette condition est d'ailleurs valable également pour la *module élastique de compressibilité isotherme $a_{(T)}$* .

⁽⁷⁾Pour un $d\Sigma(\vec{x})$, on a en effet :

$$dV(\vec{x})\delta u[s, m] = dV(\vec{x})u_s \delta s = (dV(T/T_s)[s, m]\delta T)(\vec{x}) \equiv (dVc)(\vec{x})\delta T(\vec{x}).$$

⁽⁸⁾Le troisième membre provient de l'équilibre statique :

$$s = S/V, \quad m = M/V, \quad U[S, V, M] = Vu[s, m], \quad p[S, V, M] = -\partial U[S, V, M] / \partial V$$

et

$$-V^{-1} \partial p[S, V, M] / \partial (V = (s^2 u_{ss} + 2sm u_{sm} + m^2 u_{mm})[S, V, M]).$$

En effet, en conséquence du principe d'équilibre, puisque la température $T = -\vartheta^{-1}$ est constante dans le système, on peut utiliser le formalisme de *l'énergie libre* F (voir section 1.9).

Cela revient à poser une nouvelle fonctionnelle $\Phi[v, m]$ dans laquelle seules les $d + 1$ fonctions $\{v(\vec{x}), m(\vec{x})\}$ sont à varier

$$\begin{aligned}\Phi[T, v(\cdot), m(\cdot)] &= \left(H_{(cin)} + F - \zeta^i \Pi_i - \frac{1}{2} \omega^{ik} M_{ik} - \beta M \right) [T, v(\cdot), m(\cdot)] \\ &= \int_V (dV \phi)(\vec{x}) \\ &= \int_V dV \left(m \frac{v^2}{2} + f[T, m] - m(\zeta^i - \omega^{ik} x_k) - \beta m \right) (\vec{x}) \\ &\stackrel{\text{doit}}{=} \begin{cases} \text{Min} & \text{si } T < 0, \\ \text{Max} & \text{si } T > 0. \end{cases}\end{aligned}\tag{3.3.18}$$

La première variation redonne les équations (3.3.3 \vec{v} et m), avec

$$f[T, m](\vec{x}) = \mu[T, m](\vec{x})$$

La deuxième variation donne alors, en particulier, une condition sur le module de compressibilité isotherme $a_{(T)}$, défini par

$$(a_{(T)} = m^2 f_{mm})(\vec{x}) \left(\equiv -V^{-1} (\partial p[T, V, M] / \partial V)(\vec{x}) \right)^{(9)}.\tag{3.3.19}$$

De la forme quadratique, on tire donc

$$(T^{-1} a_{(T)})(\vec{x}) \geq 0\tag{3.3.20}$$

condition identique à (3.3.17). Ainsi *les deux modules de compressibilité ont-ils le signe de la température absolue T .*

3.4 Approximation linéaire des équations de mouvement

Considérons notre système isolé Σ_{00} à l'équilibre. Si nous l'étendons à l'espace tout entier, ce que nous indiquerons par la notation Σ_{00}^∞ , cet équilibre est forcément *l'équilibre statique*.

Nous indexerons alors avec l'indice (0) les valeurs à l'équilibre statique aussi bien des *variables d'état*

$$v_{i(0)} = 0, \quad s_{(0)}, \quad m_{(0)}\tag{3.4.1}$$

⁽⁹⁾Voir la note précédente.

que des *fonctions d'état*, par exemple :

$$u_{s(0)} = u_s[s(0), m(0)] = T_{(0)}.$$

Ces valeurs sont des constantes.

L'*approximation linéaire* consiste à considérer des *états voisins limites de cet équilibre*, en donnant aux variables d'état une valeur « infiniment » proche de celle de l'équilibre :

$$v_i(\vec{x}, t) \longrightarrow 0, \quad s(\vec{x}, t) - s_{(0)} \longrightarrow 0, \quad m(\vec{x}, t) - m_{(0)} \longrightarrow 0, \quad (3.4.2)$$

ce qui implique que les fonctions d'état prennent aussi une valeur « infiniment » proche de celle à l'équilibre. Par exemple $T(\vec{x}, t) - T_{(0)} \longrightarrow 0$ également.

Dans les équations de mouvement, on négligera alors tout produit d'écart, aussi bien des variables que des fonctions d'état (qui sont développées en série de Taylor), comme un « infiniment petit » du deuxième ordre. Ainsi :

$$\begin{aligned} v^k s &= v^k (s_{(0)} + (s - s_{(0)})) \longrightarrow v^k s_{(0)}, \\ v^k m &= v^k (m_{(0)} + (m - m_{(0)})) \longrightarrow v^k m_{(0)}, \\ (v^\ell)^2 &\longrightarrow 0; \quad v^k \partial_i v_k \longrightarrow 0; \quad v^{ik(0)} v_{ik(0)} \longrightarrow 0, \\ (T^{-1} \kappa) \overrightarrow{\text{grad}} (T - T_{(0)}) &\longrightarrow (T^{-1} \kappa)_{(0)} \overrightarrow{\text{grad}} (T - T_{(0)}). \end{aligned}$$

Dans ces conditions, les équations de mouvement (3.2.43) deviennent

$$\partial_t s + \partial_k (v^k s_{(0)} - (T^{-1} \kappa)_{(0)} \partial^k T) = 0, \quad (3.4.3 \text{ s})$$

$$\partial_t m + m_{(0)} \text{div } \vec{v} = 0, \quad (3.4.3 \text{ m})$$

$$m_{(0)} \partial_t v_i + \partial_i p - 2\eta_{(0)} \partial_k v_i^k - \xi_{(0)} \partial_i \text{div } \vec{v} = k_i^{(ext)}. \quad (3.4.3 \text{ v}_i)$$

Dans (3.4.3 s), le second membre est en fait la densité d'irréversibilité $i \geq 0$. Mais si on se reporte à la forme (3.2.35) de i , on voit qu'elle est *essentiellement quadratique dans les écarts*, et par conséquent *nulle au premier ordre*.

Nous allons remanier les équations (3.4.3), de façon qu'elles ne contiennent que les $d+2$ variables indépendantes sous forme de leurs écarts. On peut en effet toujours ajouter les constantes, valeurs d'équilibre, sous les opérateurs différentiels. Cette manière de faire présente l'avantage d'avoir *seulement des quantités « infinitésimales » à traiter*.

On a d'abord, toujours dans l'approximation linéaire

$$\overrightarrow{\text{grad}} T = u_{ss(0)} \overrightarrow{\text{grad}} s + u_{sm(0)} \overrightarrow{\text{grad}} m, \quad (3.4.4)$$

$$\overrightarrow{\text{grad}} p = (su_{ss} + mu_{sm})_{(0)} \overrightarrow{\text{grad}} s + (su_{sm} + mu_{mm})_{(0)} \overrightarrow{\text{grad}} m. \quad (3.4.5)$$

Alors, l'équation de mouvement pour $s - s_{(0)}$ s'écrit

$$\begin{aligned} \partial_t (s - s_{(0)}) + s_{(0)} \text{div } \vec{v} \\ - \left(\frac{\kappa}{c} \right)_{(0)} \Delta (s - s_{(0)}) - (T^{-1} \kappa u_{sm})_{(0)} \Delta (m - m_{(0)}) = 0. \end{aligned} \quad (3.4.6 \text{ s})$$

compte tenu de la définition de c en (3.3.14) et des formules suivantes (φ : scalaire, \vec{a} : vecteur) :

$$\Delta\varphi \equiv \operatorname{div} \overrightarrow{\operatorname{grad}} \varphi, \quad \Delta\vec{a} \equiv \overrightarrow{\operatorname{grad}} \operatorname{div} \vec{a} - \overrightarrow{\operatorname{rot}} \overleftarrow{\operatorname{rot}} \vec{a}.$$

Celle de $m - m_{(0)}$ a déjà la forme voulue :

$$\partial_t(m - m_{(0)}) + m_{(0)} \operatorname{div} \vec{v} = 0. \quad (3.4.6 m)$$

Avant d'écrire celle pour \vec{v} , nous remarquons que ces deux premières équations sont couplées (s, m, \vec{v} pour la première ; m et \vec{v} pour la seconde). Cependant le couplage avec \vec{v} ne se présente que par la divergence de \vec{v} .

Or on sait que dans l'espace métrique on peut toujours décomposer un vecteur \vec{v} en une *partie longitudinale* \vec{v}_{\parallel} et une *partie transversale* \vec{v}_{\perp} . Cette décomposition est *unique* et par conséquent *irréductible par rapport aux groupes* $\{O\}$ et $\{G\}$ ⁽¹⁰⁾ :

$$\begin{aligned} \vec{v} &= \vec{v}_{\parallel} + \vec{v}_{\perp} = -\overrightarrow{\operatorname{grad}} \varphi + \overrightarrow{\operatorname{rot}} \vec{a}, \\ \operatorname{div} \vec{v}_{\parallel} &\neq 0, \quad \overleftarrow{\operatorname{rot}} \vec{v}_{\parallel} = \vec{0}, \quad \Delta\vec{v}_{\parallel} = \overrightarrow{\operatorname{grad}} \operatorname{div} \vec{v}_{\parallel}, \\ \operatorname{div} \vec{v}_{\perp} &= 0, \quad \overleftarrow{\operatorname{rot}} \vec{v}_{\perp} \neq \vec{0}, \quad \Delta\vec{v}_{\perp} = -\overrightarrow{\operatorname{rot}} \overleftarrow{\operatorname{rot}} \vec{v}_{\perp}. \end{aligned} \quad (3.4.6*)$$

Ainsi, \vec{v} ne se couple à s et m que par sa partie longitudinale \vec{v}_{\parallel} .

Cette décomposition permet de plus d'obtenir une équation découplée pour l'équation de mouvement de \vec{v}_{\perp} :

$$\partial_t \vec{v}_{\perp} - (\eta/m)_{(0)} \Delta \vec{v}_{\perp} = \vec{k}_{\perp}^{(ext)(11)}. \quad (3.4.6 \vec{v}_{\perp})$$

Pour la partie longitudinale, on obtient

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\operatorname{grad}} \left(-m_{(0)} \partial_t \varphi + (su_{ss} + mu_{sm})_{(0)} s + (su_{sm} + mu_{mm})_{(0)} m \right. \\ \left. + (\xi + 2\eta)_{(0)} \Delta \varphi \right) = \vec{k}_{\parallel}^{(ext)} = -\overrightarrow{\operatorname{grad}} \chi. \end{aligned} \quad (3.4.6 \vec{v}_{\parallel})$$

Notre système des $d+2$ équations de mouvement, couplées, sauf pour (3.4.6 \vec{v}_{\perp}), est maintenant donné en termes de $d+2$ *variables indépendantes* $\{s, m, \vec{v}_{\perp}, \varphi\}$. En effet, $\operatorname{div} \vec{v}_{\perp} = 0$ entraîne que seules $d-1$ des $v_{i\perp}$ sont indépendantes. Nous prenons φ comme dernière variable. Cela implique la même condition pour φ que pour les autres variables : c'est-à-dire présenter un écart « infiniment » petit par rapport à la

⁽¹⁰⁾Pour $d \neq 3$, $v_{i\parallel} = -\partial_i \varphi$ et $v_{i\perp} = -\partial_k a^k_i$ avec $a^{ik} = a^{[ik]}$.

⁽¹¹⁾Nous avons décomposé $\vec{k}^{(ext)}$ en

$$\vec{k}^{(ext)} = \vec{k}_{\parallel}^{(ext)} + \vec{k}_{\perp}^{(ext)} = -\overrightarrow{\operatorname{grad}} \chi + \overrightarrow{\operatorname{rot}} b,$$

comme nous l'avons fait pour \vec{v} ; voir aussi la note précédente.

valeur d'équilibre $\varphi_{(0)}$. C'est possible, puisque en fait φ est donnée par son gradient, donc définie à une constante arbitraire $\varphi_{(0)}$ près.

Nous nous intéressons maintenant à l'obtention des *équations différentielles dé-couplées*, aux fins de leur résolution.

1. — Comme déjà remarqué, l'équation (3.4.6 \vec{v}_\perp) pour des *ondes transversales infinitésimales* \vec{v}_\perp présente déjà ce type. Elle est de la forme

$$(\partial_t - \alpha \Delta) f_\perp(\vec{x}, t) = \rho(\vec{x}, t), \quad \alpha \geq 0 \quad (3.4.7)$$

avec $\alpha = (\eta/m)_{(0)} \geq 0$ et $f_\perp(\vec{x}, t)$ un champ infinitésimal représentant n'importe quelle composante $v_{i\perp}(\vec{x}, t)$.

Sous cette forme c'est *l'équation de conduction de chaleur à variables géométriques constantes*. C'est bien celle-ci, en effet, que l'on va dériver à partir de l'équation de mouvement pour $(s - s_{(0)})$, dans le cas où on laisse les variables géométriques constantes.

Alors $\vec{v}_\parallel = \vec{0}$ et $m = m_{(0)}$, ce qui entraîne que (3.4.6 s) prend bien la forme (3.4.7) homogène, avec $\alpha = (\kappa/c)_{(0)} \geq 0$ et $f_\perp(\vec{x}, t)$ représentant $(s(\vec{x}, t) - s_{(0)})$.

Mais dans ce cas, l'énergie intérieure u ne dépend plus que de s : $u = u[s]$, ce qui conduit à la relation de proportionnalité

$$T - T_{(0)} = T_{s_{(0)}}(s - s_{(0)}). \quad (3.4.8)$$

On obtient donc bien « l'équation de conduction de chaleur à variables géométriques constantes »

$$c_{(0)} \partial_t (T - T_{(0)}) - \kappa_{(0)} \Delta (T - T_{(0)}) = 0 \quad (3.4.9)$$

qu'on écrit sous cette forme parce qu'on a l'habitude de la dériver de la relation

$$\partial_t u + \operatorname{div} \vec{q} = 0 \quad (3.4.10)$$

qui exprime *la continuité pour l'énergie, à variable géométriques tenues constantes*.

2. — Un autre cas de découplage se présente lorsqu'on a affaire à des *ondes longitudinales* \vec{v}_\parallel *isentropiques*, c'est-à-dire dans le cas limite où la conductibilité de chaleur tend vers zéro ($\kappa \rightarrow 0$, cas isentrope).

En effet, dérivons par rapport au temps t l'équation de mouvement (3.4.6 \vec{v}_\parallel) et omettons le gradient (nous rappelons que $\varphi - \varphi_{(0)}$ est aussi un infiniment petit). Il vient :

$$\begin{aligned} -m_{(0)} \partial_t^2 (\varphi - \varphi_{(0)}) + (su_{ss} + mu_{sm})_{(0)} \partial_t (s - s_{(0)}) \\ + (su_{ms} + mu_{mm})_{(0)} \partial_t (m - m_{(0)}) \\ + (\xi + 2\eta)_{(0)} \Delta \partial_t (\varphi - \varphi_{(0)}) = \partial_t (\chi - \chi_{(0)}). \end{aligned} \quad (3.4.11)$$

Mais dans ces conditions,

$$\partial_t(s - s_{(0)}) = s_{(0)}\Delta(\varphi - \varphi_{(0)}).$$

De même,

$$\partial_t(m - m_{(0)}) = m_{(0)}\Delta(\varphi - \varphi_{(0)}).$$

Tenant compte également de la définition du module de compressibilité isentropique $a_{(S)}$ donnée en (3.3.16) (avec la remarque que $(su_{ss} + \dots)_{(0)S(0)} = (s^2u_{ss} + \dots)_{(0)}$) on obtient :

$$(\partial_t^2 - c_{\parallel(S)}^2\Delta - (c_{\parallel t_0}^2)_{(S)}\Delta\partial_t)f_{\parallel}(\vec{x}, t) = \partial_t(\chi - \chi_{(0)}), \quad (3.4.12)$$

$f_{\parallel}(\vec{x}, t)$ représentant $\varphi(\vec{x}, t) - \varphi_{(0)}$. Mais comme on peut opérer avec $-\overrightarrow{\text{grad}}$ sur (3.4.12), vu sa linéarité, $f_{\parallel}(\vec{x}, t)$ représente aussi n'importe quelle composante $v_{i\parallel}(\vec{x}, t)$.

Dans cette équation, les *constantes sont non négatives*, puisque données par les relations :

$$\begin{aligned} c_{\parallel(S)}^2 &= (a_{(S)}/m)_{(0)} \geq 0, \\ (c_{\parallel t_0}^2)_{(S)} &= ((\xi + 2\eta)/m)_{(0)} \geq 0, \end{aligned} \quad (3.4.13)$$

avec, pour dimension, celle d'une vitesse au carré, d'une vitesse au carré fois un temps respectivement.

3. — Dans le *cas isotherme* ($\kappa \rightarrow \infty$), les ondes transversales \vec{v}_{\perp} suivent les *mêmes équations* que dans le cas isentrope ($\eta_{(0)(T)}$ au lieu de $\eta_{(0)(S)}$). Mais des *ondes de chaleur ne peuvent pas exister*, puisque $T(\vec{x}) = T = \text{constante}$!

Un calcul simple, utilisant les mêmes procédés, nous donne *l'équation d'ondes longitudinales* \vec{v}_{\parallel} ($a_{(0)(T)}$ au lieu de $a_{(0)(S)}$). Vu (3.4.13) pour (S) et pour (T), on a la relation suivante entre les carrés des vitesses isentrope et isotherme :

$$c_{\parallel(S)}^2 = (a_{(S)}/a_{(T)})_{(0)}c_{\parallel(T)}^2. \quad (3.4.14)$$

3.5 La flèche du temps

Comme dans les exemples du premier chapitre, ce sont les deux parties : évolution et équilibre du deuxième principe qui déterminent le signe des constantes dans les équations de mouvement linéarisées. Comme celles-ci contiennent des dérivées d'ordre impair par rapport au temps (∂_t), elles ne sont pas covariantes par rapport à l'inversion du temps \mathbf{T} , définie en (1.2.2). Les solutions qu'elles admettent, en général, n'existent que pour le futur ($t > 0$). C'est le phénomène de la *flèche du temps*.

Pour la résolution, nous prenons la métrique euclidienne $g_{ik} = \delta_k^i$ ce qui entraîne

$$\Delta \equiv \sum_i (\partial_i)^2 = (\vec{\partial}, \vec{\partial}). \quad (3.5.1)$$

1. — Ondes transversales (3.4.6 f_{\perp}).

Une *solution particulière* de (3.4.6 f_{\perp}) est obtenue en posant (nous négligeons l'indice \perp) :

$$f(\vec{x}, t) = \Re\left(f_0 e^{i[(\vec{k}, \vec{x}) - \hat{\omega}(\vec{k})t]}\right) \quad (12) \quad (3.5.2)$$

qui devient avec ($k^2 = \sum_i k_i^2$) :

$$-i\hat{\omega}(\vec{k}) = -i\omega(k^2) \equiv -\gamma(k^2) = -\alpha k^2 \leq 0, \quad (3.5.3)$$

soit

$$f(\vec{x}, t) = f_0 e^{-\alpha k^2 t} \cos\left((\vec{k}, \vec{x}) + \delta\right). \quad (3.5.4)$$

Les « ondes de chaleurs » sont donc des *ondes stationnaires*, avec un *amortissement dans le futur* d'autant plus grand que « la longueur d'onde » $\lambda = (2\pi)^{-1}(k^2)^{-1/2}$ est plus courte.

Nous cherchons maintenant la solution générale pour la *condition initiale* $f(\vec{x}, 0)$ donnée. Vu la linéarité, elle doit avoir la forme

$$f(\vec{x}, t) = \int_V dV(\vec{y}) K_d(\vec{x} - \vec{y}, t) f(\vec{y}, 0), \quad (3.5.5)$$

où le noyau $K_d(\vec{x}, t)$ satisfait à l'équation (3.4.6 f_{\perp}) et à la condition initiale

$$\lim_{t \rightarrow 0} K_d(\vec{x}, t) \equiv K_d(\vec{x}, 0) = \delta(\vec{x}), \quad (3.5.6)$$

$\delta(\vec{x})$ étant la distribution de Dirac.

Nous trouvons ce noyau en recourant à la *transformation de Fourier* (T.F.). Pour commencer, nous nous restreignons au cas $d = 1$ ($\vec{x} = x$, $\vec{k} = k$). Alors la T.F. $\psi(k)$ d'une fonction $\phi(x)$ d'une certaine classe est donnée par

$$\psi(k) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ikx} \phi(x). \quad (3.5.7)$$

La transformée inverse est donnée par la relation

$$\phi(x) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ikx} \psi(k). \quad (3.5.8)$$

Nous avons alors :

$$f(x, t) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ikx - \alpha k^2 t} g(k), \quad (3.5.9)$$

et

$$g(k) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-iky} f(y, 0). \quad (3.5.10)$$

⁽¹²⁾ \Re signifie « partie réelle de ».

En substituant $g(k)$ dans (3.5.9), on obtient :

$$\begin{aligned} f(x, t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dy \left((2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ik(x-y) - \alpha k^2 t} \right) f(y, 0) \\ &\equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dy K_1(x-y, t) f(y, 0) \end{aligned} \quad (3.5.11)$$

dans laquelle on a changé l'ordre des intégrations. Par identification, on détermine le noyau :

$$K_1(x, t) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ikx - \alpha k^2 t}$$

qui a bien pour limite, $t \rightarrow +0$, la distribution de Dirac $\delta(x)$. Pour $t \rightarrow \infty$ on trouve $f(x, t \rightarrow \infty) \rightarrow 0$. Comme $\alpha > 0$, cette intégrale ne converge que pour $t > 0$. Ainsi, *étant donnée la condition initiale, les solutions n'existent que pour le futur.*

Pour évaluer cette intégrale, on peut procéder de la façon suivante ; on pose :

$$-\alpha k^2 t + ikx = -\alpha k'^2 t - x^2 (4\alpha t)^{-1} \quad \text{avec} \quad k' = k - i(\alpha t)^{-1} x$$

et on intègre sur dk' de $\infty - i\eta$ à $+\infty - i\eta$. La contribution du parcours à $\pm\infty$ de 0 à $i\eta$ est nulle.

On obtient alors pour $K_1(x, t)$

$$\begin{aligned} K_1(x, t) &= e^{-x^2/4\alpha t} \int_{-\infty - i\eta}^{+\infty - i\eta} dk' (2\pi)^{-1} e^{-\alpha t k'^2} \\ &= \begin{cases} (4\pi\alpha t)^{-1/2} e^{-x^2/4\alpha t} & \text{pour } t > 0 \\ \delta(x) & \text{pour } t = +0. \end{cases} \end{aligned} \quad (3.5.12)$$

C'est une fonction de Gauss, dont la largeur $2(\alpha t)^{1/2}$ croît proportionnellement à $t^{1/2}$. Elle est normalisée à 1 :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx K_1(x, t) = 1 \quad \text{pour } t > 0 \quad (3.5.13)$$

de façon à représenter une distribution $\delta(x)$ à $t = +0$.

Pour $d > 1$, les transformées de Fourier se factorisent et les noyaux aussi. Comme

$$\begin{aligned} dV(\vec{x}) &= d^d x = \prod_k dx^k, & d^d k &= \prod_k dk^k, \\ e^{i(\vec{k}, \vec{x})} &= \prod_k e^{ik_k x_k}, & e^{-\alpha k^2} &= \prod_j e^{-\alpha k_j^2}, \\ \psi(\vec{k}) &= (2\pi)^{-d/2} \int_{-\infty}^{+\infty} d^d x e^{-i(\vec{k}, \vec{x})} \phi(\vec{x}), \\ \phi(\vec{x}) &= (2\pi)^{-d/2} \int_{-\infty}^{+\infty} d^d k e^{i(\vec{k}, \vec{x})} \psi(\vec{k}). \end{aligned} \quad (3.5.14)$$

Alors

$$f(\vec{x}, t) = (2\pi)^{-d/2} \int_{-\infty}^{+\infty} d^d k e^{i(\vec{k}, \vec{x}) - \alpha k^2 t} g(\vec{k}), \quad (3.5.15)$$

$$g(\vec{k}) = (2\pi)^{-d/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dV(\vec{y}) e^{-i(\vec{k}, \vec{y})} f(\vec{y}, 0), \quad (3.5.16)$$

et

$$\begin{aligned} K_d(\vec{x}, t) &= \prod_k K_1(x^k, t) \\ &= \begin{cases} (4\pi\alpha t)^{-d/2} e^{-|\vec{x}|^2/4\alpha t} & \text{pour } t > 0 \\ \delta(\vec{x}) & \text{pour } t = +0. \end{cases} \end{aligned} \quad (3.5.17)$$

2. — Ondes longitudinales (3.4.6 f_{\parallel}).

Nous nous occupons de l'équation *homogène* $\chi(\vec{x}, t) - \chi_{(0)} = 0$.

La solution particulière contient deux termes :

$$f(\vec{x}, t) = \sum_{\alpha=1}^2 \Re \left(f_{\alpha} e^{i[(\vec{k}, \vec{x}) - \hat{\omega}(\vec{k})t]} \right) \quad (3.5.18)$$

car, substituée en (3.4.6 f_{\parallel}), elle donne une équation quadratique pour $\hat{\omega}$:

$$-\hat{\omega}^2 - i(c_{\parallel}^2 t_0 k^2) \hat{\omega} + c_{\parallel}^2 k^2 = 0 \quad (3.5.19)$$

dont les deux solutions $\hat{\omega}_1$ et $\hat{\omega}_2$ sont

$$\hat{\omega}_{\alpha}(\vec{k}) = \hat{\omega}_{\alpha}(k^2) = -i \left(c_{\parallel}^2 t_0 \frac{k^2}{2} \pm \left(c_{\parallel}^2 k^2 - c_{\parallel}^4 \frac{t_0^2 k^4}{4} \right)^{1/2} \right). \quad (3.5.20)$$

Nous avons donc à traiter deux cas, selon que k^2 est inférieur (amortissement faible) ou supérieur (amortissement fort) à la valeur $k_{max}^2 = 4(c_{\parallel}^2 t_0)^{-1}$.

a) Amortissement faible. C'est la cas où :

$$k^2 < k_{max}^2 = 4(c_{\parallel}^2 t_0)^{-1}. \quad (3.5.21)$$

Les racines $\hat{\omega}_{\alpha}$ sont complexes :

$$\hat{\omega}_{\alpha} = \pm \omega(k^2) - i\gamma(k^2) \quad (3.5.22)$$

avec

$$\omega(k^2) = (c_{\parallel}^2 (k^2 - k^4/k_{max}^2))^{1/2} = \gamma(k^2) \left(\frac{k_{max}^2}{k^2} - 1 \right)^{1/2} \geq 0, \quad (3.5.23)$$

$$\gamma(k^2) = \frac{1}{2} c_{\parallel}^2 t_0 k^2 = c_{\parallel} \frac{k^2}{k_{max}} \geq 0. \quad (3.5.24)$$

Les deux termes de la solution particulière sont donc

$$\begin{aligned} f_{\frac{1}{2}}(\vec{x}, t) &= \Re\left(f_{\frac{1}{2}} e^{i[(\vec{k}, \vec{x}) \mp \omega(k^2)t + i\gamma(k^2)t]}\right) \\ &= f_{\frac{1}{2}} e^{-\gamma(k^2)t} \cos(\pm(\vec{k}, \vec{x}) - \omega(k^2)t). \end{aligned} \quad (3.5.25)$$

Ils représentent des *ondes progressives*, avec une vitesse de phase² $\leq c_{\parallel}^2$, qui avancent dans la direction $\pm\vec{k}$, et présentent un *amortissement*.

b) Amortissement fort. C'est le cas où :

$$k^2 > k_{max}^2 = 4(c_{\parallel}^2 t_0^2)^{-1}. \quad (3.5.26)$$

Les $-i\hat{\omega}_{\frac{1}{2}}$ sont réels, car $\omega(k^2) = i\gamma(k^2)(1 - k_{max}^2/k^2)^{1/2}$:

$$-i\hat{\omega}_{\frac{1}{2}}(k^2) = -\gamma(k^2) \equiv -\gamma_{\frac{1}{2}}(k^2) \left(1 \mp \left(1 - \frac{k_{max}^2}{k^2}\right)^{1/2}\right) \xrightarrow{k^2 \rightarrow \infty} \begin{cases} -cte \\ -\infty. \end{cases} \quad (3.5.27)$$

Les deux termes de la solution particulière sont alors :

$$f_{\frac{1}{2}}(\vec{x}, t) = \Re\left(f_{\frac{1}{2}} e^{i(\vec{k}, \vec{x})}\right) e^{-\gamma_{\frac{1}{2}}(k^2)t} = f_{\frac{1}{2}} e^{-\gamma_{\frac{1}{2}}(k^2)t} \cos((\vec{k}, \vec{x}) - \delta_{\frac{1}{2}}). \quad (3.5.28)$$

Ils représentent des *ondes stationnaires amorties* du type des ondes transversales ou des ondes de chaleur.

Pour construire la *solution générale*, comme nous avons un opérateur ∂_t^2 en (3.4.6 f_{\parallel}), nous devons donner comme conditions initiales les valeurs $f(\vec{x}, 0)$ et $\partial_t f(\vec{x}, 0)$.

La solution se présente donc sous la forme :

$$f(\vec{x}, t) = \int_V dV(\vec{y}) (D_{(t)}(|\vec{x} - \vec{y}|, t) f(\vec{y}, 0) + D(|\vec{x} - \vec{y}|, t) \partial_t f(\vec{y}, 0)), \quad (3.5.29)$$

où les deux noyaux $D_{(t)}(\vec{x}, t)$ et $D(\vec{x}, t)$ satisfont à l'équation d'onde (3.4.6 f_{\parallel}) et aux conditions initiales :

$$\begin{aligned} D_{(t)}(\vec{x}, 0) &= \delta(\vec{x}), \quad \partial_t D_{(t)}(\vec{x}, 0) = 0, \\ \text{avec } D(\vec{x}, 0) &= 0 \text{ et } \partial_t D(\vec{x}, 0) = \delta(\vec{x}). \end{aligned} \quad (3.5.30)$$

Ces noyaux peuvent être facilement construits si on décompose, dans le développement de Fourier, l'intégrale sur k en deux parties

$$\int_0^{\infty} d^d k = \int_0^{k_{max}} d^d k + \int_{k_{max}}^{+\infty} d^d k, \quad (3.5.31)$$

la première s'étendant sur tout k soumis à (3.5.21), et la seconde sur tout k satisfaisant (3.5.26). On procède symétriquement sur l'intervalle $(-\infty, 0)$.

Les noyaux se présentent alors sous la forme⁽¹³⁾ :

$$\begin{aligned}
 D_{(t)}(\vec{x}, t) &= D_{(t)}(|\vec{x}|^2, t) \\
 &= (2\pi)^{-d} \left(\int_0^{k_{max}} d^d k \frac{1}{2} \left(e^{i[(\vec{k} \cdot \vec{x}) - \omega(k^2)t] - \gamma(k^2)t} (1 + i\gamma\omega^{-1})(k^2) - \text{c.c.} \right) \right. \\
 &\quad \left. + \int_{k_{max}}^{+\infty} d^d k \left((\gamma_2 - \gamma_1)^{-1} (k^2) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x})} (\gamma_2 e^{-\gamma_1 t} - \gamma_1 e^{-\gamma_2 t})(k^2) \right) \right), \text{ pour } t \geq 0,
 \end{aligned} \tag{3.5.32}$$

et

$$\begin{aligned}
 D(\vec{x}, t) &= D(|\vec{x}|^2, t) \\
 &= (2\pi)^{-d} \left(\int_0^{k_{max}} d^d k (-2i\omega(k^2))^{-1} \left(e^{i[(\vec{k} \cdot \vec{x}) - \omega(k^2)t] - \gamma(k^2)t} - \text{c.c.} \right) \right. \\
 &\quad \left. + \int_{k_{max}}^{+\infty} d^d k \left((\gamma_2 - \gamma_1)^{-1} (k^2) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x})} (e^{-\gamma_1 t} - e^{-\gamma_2 t})(k^2) \right) \right), \text{ pour } t \geq 0.
 \end{aligned} \tag{3.5.33}$$

Ils satisfont l'un et l'autre à l'équation d'onde (3.4.12) puisqu'ils sont construits comme des sommes sur toutes les solutions particulières. En plus, posant $t = 0$ après que l'opération ∂_t a été faite, ils satisfont bien les conditions initiales, dans la limite $t \rightarrow +0$. En effet, vu (3.5.27), ces *intégrales de Fourier ne convergent que pour* $t > 0$. Pour $t = 0$, seule donc existe la limite $t = +0$.

Nous voyons ainsi que dès qu'il y a conduction de chaleur ou frottement, une fois données les conditions initiales $f(\vec{x}, 0)$ pour (3.4.6 f_{\perp}) ; $f(\vec{x}, 0)$ et $\partial_t f(\vec{x}, 0)$ pour (3.5.6 f_{\parallel}), les solutions $f(\vec{x}, t)$ n'existent que pour le futur $t > 0$. Les solutions pour le passé $t < 0$, en général, n'existent pas.

Cela reste vrai pour les équations couplées inhomogènes (3.4.3).

Ce fait capital est dû aux signes des constantes dans les équations linéaires, conséquence du deuxième principe 2a) évolution et 2b) équilibre.

Nous appelons ce phénomène la flèche du temps.

On vérifie qu'en absence du frottement ($c_{\parallel}^2 t_0 = 0$), on a

$$D_{(t)}(\vec{x}, t) = \partial_t D(\vec{x}, t)$$

et, pour $d = 3$,

$$D(|\vec{x}|, t) = \frac{1}{4\pi|\vec{x}|} (\delta(|\vec{x}| - c_{\parallel}t) - \delta(|\vec{x}| + c_{\parallel}t)) \tag{3.5.34}$$

qui représente deux ondes sans dispersion $\omega(k^2) = c_{\parallel}|\vec{k}|$: une onde sphérique incidente sur l'origine et y étant réfléchi comme onde sphérique émergente. Alors, dès qu'il n'y a pas de frottement, le passé existe. Mais ceci représente un cas limite, qui n'est réalisé que pour la substance qu'on appelle le *fluide parfait*.

⁽¹³⁾c.c. désigne le terme conjugué complexe ($i \rightarrow -i$)

Thermostatique du fluide à une seule composante chimique

Présentation

Enfermons le fluide dans une boîte rigide, de volume fixé. Nous détruisons de ce fait l'homogénéité et l'isotropie de l'espace : les contraintes sur $\vec{\Pi}$ et sur \vec{M} disparaissent, remplacées par une contrainte nouvelle sur le volume V . L'équilibre étant statique, seule l'énergie interne U intervient, non plus comme fonctionnelle, mais comme *fonction d'état* : c'est un potentiel thermodynamique. Toute une série d'autres potentiels est alors obtenue par applications répétées de la transformation de Legendre. En particulier, le potentiel de Gibbs donne lieu au théorème de Gibbs : sa valeur spécifique est égale au potentiel chimique (section 1). Les dérivées partielles secondes de ces potentiels font l'objet des relations de Maxwell, importantes dans la pratique (section 2). La section 3 reprend l'équilibre en présence de plusieurs *phases* et présente la règle de phases tandis que la section 4 enchaîne sur l'étude des courbes de coexistence entre deux phases. On passe alors aux relations entre les deux capacités de chaleur C_V et C_p (section 5) et entre les deux modules élastiques de compressibilité $a_{(S)}$ et $a_{(T)}$ (section 6).

En faisant exécuter au fluide un cycle de Carnot, on en fait un thermomètre qui réalise une échelle empirique de la température, à partir de laquelle on peut créer l'échelle des températures absolues (section 7). Cette dernière est aussi approchée par les gaz lorsque la pression devient très faible. On arrive ainsi au *modèle* fort important du *gaz parfait*, dont l'énergie interne ne dépend que de la température absolue (section 8).

L'inaccessibilité de la température absolue $T = \pm 0$ fait l'objet de la section 9, en relation avec ce qu'on appelle principe de Nernst ou *troisième principe* de la thermodynamique : les isentropes, qui doivent chacune couper toutes les isothermes, admettent pour enveloppe l'isotherme $T = \pm 0$, parce que, pour un système substantiel, la densité de masse doit avoir le signe de T d'après le principe 2b). Nous donnons ensuite à la section 10 le potentiel de Gibbs pour une phase condensée.

Enfin, la section 11 traite de la pression de vapeur.

4.1 Les quatre formes d'équilibre et les quatre potentiels thermodynamiques

Théorème de Gibbs

En thermostatique, nous considérons le système Σ , composé d'un seul fluide, enfermé dans un récipient fixe d'enceinte $C(\vec{y}) = 0$ à volume donné $V = V'$. Par conséquent, il ne peut plus y avoir ni homogénéité ($\Pi_i = \Pi'_i$) ni isotropie ($M_{ik} = M'_{ik}$) de l'espace. Aussi le principe d'équilibre 2b) prend-il la forme simplifiée

$$S = \text{Max avec les contraintes } H = H', M = M', V = V'. \quad (4.1.1)$$

Soit la fonctionnelle

$$\begin{aligned} \Psi[v(\cdot), s(\cdot), m(\cdot)] &= \int_{V'} (dV\psi)(\vec{x}) = (S + \vartheta H - \beta' M - \gamma' V)[\dots] \\ &= \text{Max.} \end{aligned} \quad (4.1.2)$$

Comparant avec (3.3.3 \vec{v}) on trouve d'abord que

$$\vec{v}(\vec{x}) = \vec{0}. \quad (4.1.3)$$

Par conséquent, on peut remplacer l'énergie H par la seule énergie interne U . Comme (3.3.3 s) reste valable, c'est-à-dire que $-\vartheta^{-1} = T$ garde sa signification de température (constante), il est avantageux de multiplier (4.1.2) par ϑ^{-1} pour obtenir la nouvelle fonctionnelle des deux seules fonctions $s(\vec{x})$ et $m(\vec{x})$:

$$\begin{aligned} \Phi[s(\cdot), m(\cdot)] &= \int_{V'} (dV\varphi)(\vec{x}) \\ &= (U + \vartheta^{-1}S - \beta M - \gamma V)[\dots] \\ &= \begin{cases} \text{Min} & \text{pour } T > 0 \\ \text{Max} & \text{pour } T < 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (4.1.4)$$

dont on a à prendre le minimum ou le maximum suivant le signe de T .

1. — Première forme du principe d'équilibre : énergie interne U .

On peut d'abord interpréter cette condition par la suivante :

$$U[s(\cdot), m(\cdot)] = \begin{cases} \text{Min} & \text{si } T > 0 \\ \text{Max} & \text{si } T < 0 \end{cases} \quad \text{avec les contraintes } S = S', M = M', V = V'. \quad (4.1.5)$$

On fait ainsi de l'énergie interne U le *premier potentiel thermodynamique*. De l'intégrand $\varphi(\vec{x})$ en (4.1.4), on tire :

$$\varphi[s, m](\vec{x}) = (u[s, m] + \vartheta^{-1}s - \beta m - \gamma)(\vec{x}), \quad (4.1.6)$$

et la condition de stationnarité $\delta^{(1)}\Phi[\dots] = 0$ redonne :

$$\varphi_s = u_s + \vartheta^{-1} = T(\vec{x}) + \vartheta^{-1} \stackrel{\text{doit}}{=} 0 \quad (4.2.7 \text{ s})$$

$$\varphi_m = u_m - \beta = \mu(\vec{x}) - \beta \stackrel{\text{doit}}{=} 0, \quad (4.1.7 \text{ m})$$

relations qui expriment que la température T et le potentiel chimique $\mu^{(1)}$ sont des constantes.

On en déduit que les deux variables $s = s[T, \mu] = S/V$ et $m = m[T, \mu] = M/V$ sont aussi des *constantes*. On peut donc les éliminer et écrire U comme fonction d'état (puisque $u[s, m]$ est aussi constante) :

$$U[S, V, M] = Vu[S/V, M/V] \quad (4.1.8)$$

dont la première variation donne

$$\begin{aligned} \delta U[S, V, M] &= u_s \delta S + (u - su_s - mu_m) \delta V + u_m \delta M \\ &\equiv T \delta S - p \delta V + \mu \delta M. \end{aligned} \quad (4.1.9)$$

On a utilisé la relation (3.2.11) pour la pression p , qui est également une constante :

$$p = \vartheta^{-1} \gamma.$$

A l'équilibre, on a donc les relations :

$$\partial U[S, V, M] / \partial S \equiv (\partial U / \partial S)_{VM} = T[S, V, M], \quad (4.1.10 \text{ S})$$

$$\partial U[S, V, M] / \partial V \equiv (\partial U / \partial V)_{SM} = -p[S, V, M], \quad (4.1.10 \text{ V})$$

$$\partial U[S, V, M] / \partial M \equiv (\partial U / \partial M)_{SV} = \mu[S, V, M], \quad (4.1.10 \text{ M})$$

où S , V et M sont les *variables naturelles de U* ; T , $-p$ et μ sont les *variables conjuguées de S , V et M* qui, à l'équilibre, sont des constantes.

La condition de Min ou Max sur la seconde variation de Φ donne, d'après (4.1.7 s et m) :

$$\begin{pmatrix} \varphi_{ss} & \varphi_{sm} \\ \varphi_{ms} & \varphi_{mm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{ss} & u_{sm} \\ u_{ms} & u_{mm} \end{pmatrix} \begin{matrix} \geq 0 \\ \leq 0 \end{matrix} \text{ si } T \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} 0. \quad (4.1.11)$$

Il en ressort, comme précédemment, que la *capacité de chaleur à volume constant*

$$C_V \equiv Vc = Vu_s(u_{ss})^{-1} \geq 0 \quad (4.1.12)$$

est *non négative*, et que le *module de compressibilité isentropique*

$$\begin{aligned} a_{(S)} &= a_{(S)}[S, V, M] \equiv -V^{-1} \partial p[S, V, M] / \partial V \\ &= s^2 u_{ss} + 2smu_{sm} + m^2 u_{mm} \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} 0 \text{ si } T \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} 0 \end{aligned} \quad (4.1.13)$$

⁽¹⁾(4.1.7 m) $\implies \mu(\vec{x}) = \beta \equiv \mu_0(\vec{x})$ qui justifie la notation employée en (3.3.3 m).

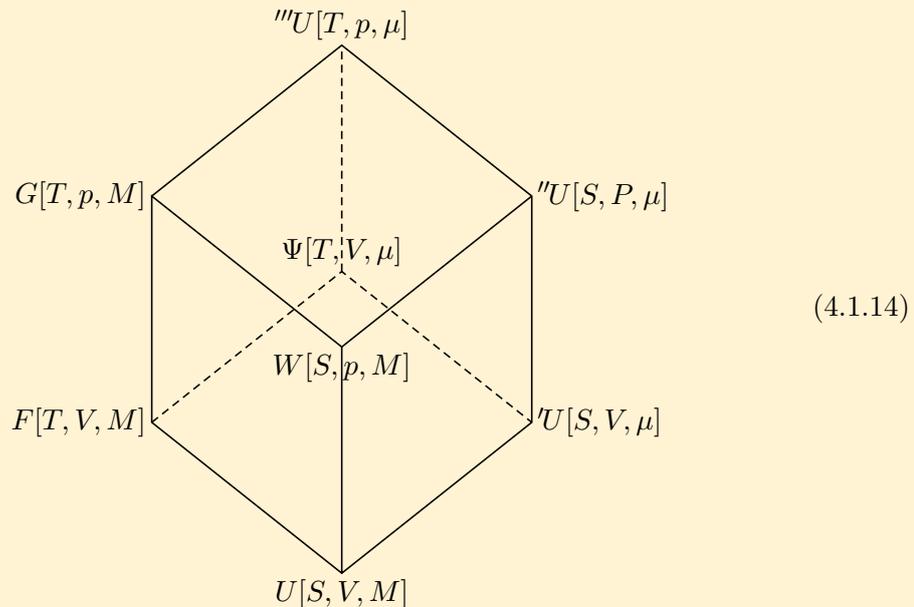
a le signe de T .

2. — Autres formes du principe d'équilibre par transformations de Legendre.

Les conditions sont réunies pour passer de la fonction U des trois variables naturelles S , V et M à d'autres fonctions $'U$, $''U$ etc. dans lesquelles une ou plusieurs transformations de Legendre substituent les variables conjuguées correspondantes, respectivement T , p et μ , qui ne sont d'ailleurs que des (produits de) multiplicateurs de Lagrange.

La condition de minimum sur U avec contraintes sur les variables naturelles se transforme alors en condition de minimum sur $'U$, $''U$, etc. avec contraintes sur les nouvelles variables, aussi bien naturelles que conjuguées. Cela revient à dire que, renonçant à la contrainte sur la variable naturelle, qui est extensive, on la transporte sur la variable conjuguée, qui est intensive.

Il y a huit possibilités d'échanger les trois couples ($8 = 2^3$), qu'on peut arranger selon une structure de treillis de Boole.



De ces huit possibilités, cinq seulement sont retenues dans la pratique. Le potentiel $\Psi[T, V, \mu]$ joue un rôle en thermodynamique statistique (T.S.). Les quatre autres constituent *les quatre potentiels thermodynamiques* habituels sont :

- l'énergie interne $U[S, V, M]$;
- l'énergie libre $F[T, V, M]$; F est mis pour « Freie Energie » (on évitera la confusion avec le même symbole F utilisé pour la fonction extensive en général) ;
- l'enthalpie $W[S, p, M]$; W est mis pour « Wärmefunktion ». En grec, le mot $\acute{\epsilon}\nu\theta\alpha\lambda\pi\epsilon\tilde{\iota}\nu$ signifie réchauffer ;
- l'enthalpie libre $G[T, p, M]$ ou potentiel de Gibbs.

Dans ces quatre cas, on cherche le minimum d'une fonctionnelle soumise à trois

contraintes, que les conditions d'équilibre transforment en une fonction d'état de trois variables. Pour préciser :

$$\text{a) } U[s(\cdot), m(\cdot)] = \begin{matrix} \text{Min} \\ \text{Max} \end{matrix} \quad \text{si } T \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 0$$

avec les conditions d'équilibre : $S = S'$, $V = V'$, $M = M'$

$$\implies U[S, V, M];$$

$$\text{b) } F[T, m(\cdot)] = \begin{matrix} \text{Min} \\ \text{Max} \end{matrix} \quad \text{si } T \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 0$$

obtenue de $U[\dots]$ par transformation de Legendre

$$F[\dots] = U[\dots] + \vartheta^{-1}S[\dots] \equiv (U - TS)[\dots]$$

avec les conditions d'équilibre : $T = \text{cte}$, c'est-à-dire contact avec un réservoir de chaleur, $V = V'$, $M = M'$

$$\implies F[T, V, M];$$

$$\text{c) } W[s(\cdot), p, m(\cdot)] = \begin{matrix} \text{Min} \\ \text{Max} \end{matrix} \quad \text{si } T \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 0$$

obtenue de $U[\dots]$ par transformation de Legendre

$$W[\dots] = U[\dots] - \vartheta^{-1}\gamma V[\dots] \equiv (U + pV)[\dots]$$

avec les conditions d'équilibre : $p = \text{cte}$, c'est-à-dire contact avec un réservoir de travail, $S = S'$, $M = M'$

$$\implies W[S, p, M];$$

$$\text{d) } G[T, p, m(\cdot)] = \begin{matrix} \text{Min} \\ \text{Max} \end{matrix} \quad \text{si } T \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 0$$

obtenue de $U[\dots]$ par double transformation de Legendre

$$\begin{aligned} G[\dots] &= U[\dots] + \vartheta^{-1}S[\dots] - \vartheta^{-1}\gamma V[\dots] \\ &\equiv (U - TS + pV)[\dots] \\ &= (W - TS)[\dots] = (F + pV)[\dots] \end{aligned}$$

avec les conditions d'équilibre $T = \text{cte}$ et $p = \text{cte}$, c'est-à-dire contact avec un réservoir de chaleur et de travail, $M = M'$.

$$\implies G[T, p, M].$$

On remarque que les passages de a) à b) et de c) à d), qui se traduisent par l'adjonction de l'adjectif « libre », diminuent de 2 à 1 le nombre de fonctions dont dépend la fonctionnelle densité.

On remarque aussi la façon de passer de la fonctionnelle à la fonction d'état. Jusqu'ici, pour des fonctionnelles extensives F , nous avons introduit $f = dF/dV$ comme la *densité de F* ($[f] = [F] \text{ cm}^{-d}$). Nous rencontrerons par la suite $\bar{f} = dF/dM$

comme la *valeur spécifique de F* ($[\bar{f}] = [F] \text{ gr}^{-1}$) ou $\bar{f} = dF/dN$ comme *valeur molaire de F* ($[\bar{f}] = [F] \text{ mole}^{-1}$), N étant le nombre de moles (l'utilisation du même symbole \bar{f} ne prête pas à confusion). On se trouve donc devant deux façon d'obtenir la fonction d'état à partir de la fonctionnelle, à savoir :

$$\begin{aligned} U[S, V, M] &= Vu[S/V, M/V] = M\bar{u}[S/M, V/M], \\ F[T, V, M] &= Vf[T, M/V] = M\bar{f}[T, V/M], \\ W[S, p, M] &= Vw[p, S/V, M/V] = M\bar{w}[p, S/M], \\ G[T, p, M] &= Vg[T, p, M/V] = M\bar{g}[T, p]. \end{aligned} \quad (4.1.15)$$

La dernière ligne exprime le théorème de Gibbs (voir ci-dessous).

3. — Deuxième forme du principe d'équilibre : énergie libre F .

Cette forme apparaît dans le cas suivant. On met en contact le système Σ avec un réservoir de chaleur $\Sigma^{(0)}$, de température $T^{(0)}$. A l'équilibre, l'état de Σ est donc conditionné par cette température. La fonctionnelle $\Phi[\dots]$ dont on cherche l'extremum va donc dépendre des variables T, V, M : l'expression (4.1.4) se réécrit :

$$\Phi[T, m(\)] = F - \beta M - \gamma V = \underset{\text{Max}}{\text{Min}} \quad \text{si } T \gtrless 0. \quad (4.1.16)$$

Nous avons donc posé

$$F \equiv U + \vartheta^{-1}S, \quad -\vartheta^{-1} = T^{(0)}. \quad (4.1.17)$$

Mais à l'équilibre $T^{(0)} = T$: la température du système est celle du réservoir. En effet, par transformation de Legendre de la fonction d'état $U[S, V, M]$, on obtient F comme fonction d'état :

$$\begin{aligned} F[T, V, M] &= U[S[T, V, M], V, M] - (\partial U / \partial S)_{VM} S[T, V, M] \\ &= (U - TS)[T, V, M]. \end{aligned} \quad (4.1.18)$$

Par identification avec (4.1.17), on trouve, pour l'équilibre,

$$T = -\vartheta^{-1} = T^{(0)}. \quad (4.1.19)$$

Ainsi, T, V, M sont les variables naturelles de F , tandis que $-S, p, \mu$ en sont les variables conjuguées. Nous pouvons utiliser (4.1.9) pour obtenir immédiatement la première variation de F

$$\delta F = \delta U - \delta(TS) = -S\delta T - p\delta V + \mu\delta M \quad (4.1.20)$$

dont on tire les relations analogues à (4.1.10) :

$$\partial F[T, V, M] / \partial T \equiv (\partial F / \partial T)_{VM} = -S[T, V, M], \quad (4.1.21 T)$$

$$\partial F[T, V, M] / \partial V \equiv (\partial F / \partial V)_{TM} = -p[T, V, M], \quad (4.1.21 V)$$

$$\partial F[T, V, M] / \partial M \equiv (\partial F / \partial M)_{TV} = \mu[T, V, M]. \quad (4.1.21 M)$$

En raisonnant pour F , comme on l'a fait pour U , sur la stationnarité de la fonctionnelle $\Phi[\dots]$, on déduit que, comme $\mu = \beta$, $m[T, M/V] = M/V$ et $f[T, m]$ sont des constantes, et $F[T, V, M]$ est la fonction d'état :

$$F[T, V, M] = V f[T, M/V]. \quad (4.1.22)$$

On tire de là une expression de p compatible avec (3.2.11) :

$$-p = f - m f_m. \quad (4.1.23)$$

Ainsi, à l'équilibre, les trois variables conjuguées sont des *constantes*. De la condition de Min ou Max pour Φ , on tire

$$\varphi_{mm} = f_{mm} \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} 0 \text{ si } T \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} 0, \quad (4.1.24)$$

condition qui permet d'affirmer que le *module élastique de compressibilité thermique* $a_{(T)}$ a le signe de T :

$$\begin{aligned} a_{(T)} &= a_{(T)}[T, V, M] \equiv -V^{-1} \partial p[T, V, M] / \partial V \\ &= m^2 f_{mm} \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} 0 \text{ si } T \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} 0. \end{aligned} \quad (4.1.25)$$

La *signification* de l'énergie libre est la suivante : à T et M constantes, (4.1.20) donne

$$\delta F = -p \delta V = \delta \bar{\mathcal{A}}, \quad (4.1.26)$$

égalité uniquement valable que pour une *transformation réversible*. En effet, le deuxième principe, dans le cas où nous nous sommes placés, nous livre l'inégalité

$$\delta S \geq \frac{\delta Q}{T^{(0)}} \text{ pour } T > 0 \text{ et } \delta t > 0. \quad (4.1.27)$$

D'autre part, le premier principe $\delta H = \delta Q + \delta \mathcal{A}$, à l'équilibre, se réduit à $\delta U = \delta Q + \delta \mathcal{A}$. Par conséquent,

$$\delta U - \delta \mathcal{A} - T^{(0)} \delta S \leq 0 \text{ pour } T > 0 \text{ et } \delta t > 0. \quad (4.1.28)$$

Mais quand l'équilibre est atteint, $T = T^{(0)}$. Ainsi, à T donné :

$$-\delta \mathcal{A} \leq -\delta(U - TS) \equiv -\delta F. \quad (4.1.29)$$

Le travail récupérable $-\delta \mathcal{A}$ ne peut dépasser la diminution d'énergie libre $-\delta F$ du système. Il lui est au mieux égal dans le cas d'une transformation réversible et alors $-\delta \bar{\mathcal{A}} = -\delta F$.

4. — Troisième forme du principe d'équilibre : enthalpie $W^{(2)}$.

On utilise cette forme lorsque l'on met le système Σ en contact avec un *réservoir de travail*, qui exerce une *pression constante* $p^{(0)}$ sur tout ou une partie (par exemple piston) de l'enceinte $C(\vec{y}) = 0$.

Le raisonnement étant similaire à celui des sections 1 et 3, nous nous contenterons de le donner dans ses lignes générales.

Nous écrivons la fonctionnelle comme

$$\Phi[p, s(\cdot), m(\cdot)] = W + \theta^{-1}S - \beta M = \underset{\text{Max}}{\text{Min}} \quad \text{si } T \gtrless 0. \quad (4.1.30)$$

Nous interprétons cette condition comme

$$W[p, s(\cdot), m(\cdot)] = \underset{\text{Max}}{\text{Min}} \quad \text{si } T \gtrless 0 \quad \text{avec les contraintes} \quad s = S' \text{ et } M = M'. \quad (4.1.31)$$

Une comparaison entre (4.1.4) et (4.1.30) montre que nous avons posé

$$W \equiv U - \gamma V \quad \text{avec} \quad -\gamma = p^{(0)}. \quad (4.1.32)$$

Comme fonction d'état, nous obtenons W par transformation de Legendre :

$$\begin{aligned} W[S, p, M] &= U[S, V[S, p, M], M] - (\partial U / \partial V)_{SM} V[S, p, M] \\ &= (U + pV)[S, p, M]. \end{aligned} \quad (4.1.33)$$

Nous obtenons δW directement de δU donnée en (4.1.9) :

$$\delta W = \delta(U + pV) = T\delta S + V\delta p + \mu\delta M. \quad (4.1.34)$$

Les variables naturelles sont donc S , p , M et les variables conjuguées T , V et μ , avec les relations

$$\partial W[S, p, M] / \partial S \equiv (\partial W / \partial S)_{pM} = T[S, p, M], \quad (4.1.35 \text{ } S)$$

$$\partial W[S, p, M] / \partial p \equiv (\partial W / \partial p)_{SM} = V[S, p, M], \quad (4.1.35 \text{ } p)$$

$$\partial W[S, p, M] / \partial M \equiv (\partial W / \partial M)_{Sp} = \mu[S, p, M]. \quad (4.1.35 \text{ } M)$$

A l'équilibre, les trois variables conjuguées sont des constantes.

D'abord, la variation de (4.1.32) impose, avec $\delta S = \delta M = 0$ que

$$p(\vec{x}) = -\gamma = p^{(0)}. \quad (4.1.36)$$

La pression p dans le système est égale à celle du *réservoir de travail* $p^{(0)}$.

⁽²⁾La convention généralement adoptée est de désigner l'enthalpie par H . Comme pour nous, cette lettre note l'énergie, nous conservons l'ancienne notation W des ouvrages allemands.

Ensuite, les conditions de Min ou de Max de la fonctionnelle donnent

$$\varphi_s = w_s + \vartheta^{-1} \stackrel{\text{doit}}{=} 0, \quad (4.1.37 \text{ s})$$

$$\varphi_m = w_m - \beta \stackrel{\text{doit}}{=} 0. \quad (4.1.37 \text{ m})$$

Mais $w_s = u_s = T(\vec{x})$ et $w_m = u_m = \mu(\vec{x})$.

Ainsi T et μ sont des constantes, ce qui implique à nouveau que $s[T, \mu]$ et $m[T, \mu]$ sont également des constantes.

Quant à V , étant une variable extensive, elle a forcément une valeur d'équilibre V' . On peut donc écrire $s = S/V$ et $m = M/V$, et obtenir la fonction d'état sous la forme

$$W[S, p, M] = V' w[S/V', p, M/V']. \quad (4.1.38)$$

On voit que la densité w ne présente pas grand intérêt, puisque V' n'est pas variable naturelle, mais s'obtient comme $V' = V'[S, p, M]$. En revanche la *valeur spécifique* $\bar{w}[S/M, p]$, elle aussi constante dans l'équilibre, prend tout son sens. On écrira de préférence :

$$W[S, p, M] = M \bar{w}[S/M, p]. \quad (4.1.39)$$

5. — Quatrième forme du principe d'équilibre : potentiel de Gibbs ou enthalpie libre G .

Le système Σ est en contact à la fois avec un réservoir de chaleur, de température $T^{(0)}$, et avec un réservoir de travail, de pression (constante) $p^{(0)}$.

Par le même raisonnement que précédemment, nous écrivons notre fonctionnelle sous la forme

$$\Phi[T, p, m(\cdot)] = G - \beta M = \begin{matrix} \text{Min} \\ \text{Max} \end{matrix} \quad \text{si } T \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 0, \quad (4.1.40)$$

condition que nous interprétons comme

$$G[T, p, m(\cdot)] = \begin{matrix} \text{Min} \\ \text{Max} \end{matrix} \quad \text{si } T \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 0, \quad \text{avec la contrainte } M = M'. \quad (4.1.41)$$

La comparaison avec (4.1.4) montre que nous avons posé

$$\begin{aligned} G &\equiv U + \vartheta^{-1} S - \gamma V = F - \gamma V = W + \vartheta^{-1} S \\ &\text{avec } -\vartheta^{-1} = T^{(0)} \text{ et } -\gamma = p^{(0)}. \end{aligned} \quad (4.1.42)$$

Nous obtiendrons la fonction d'état G par transformation de Legendre à partir de U (double), de F ou de W , au choix.

Si nous partons de l'énergie libre F , nous avons alors la condition d'équilibre $T(\vec{x}) = -\vartheta^{-1} = T^{(0)}$; si nous choisissons l'enthalpie W , alors ce sera la condition d'équilibre $p(\vec{x}) = -\gamma = p^{(0)}$.

Par conséquent, par transformation de Legendre,

$$\begin{aligned} G[T, p, M] &= F[T, V[T, p, M], M] + pV[T, p, M] \\ &= W[S[T, p, M], p, M] - TS[T, p, M] \end{aligned} \quad (4.1.43)$$

avec comme différentielle

$$\delta G = -S\delta T + V\delta p + \mu\delta M. \quad (4.1.44)$$

T , p et M sont les trois variables naturelles de G ; $-S$, V et μ en sont les trois variables conjuguées, avec les relations :

$$\partial G[T, p, M]/\partial T \equiv (\partial G/\partial T)_{pM} = -S[T, p, M], \quad (4.1.45 T)$$

$$\partial G[T, p, M]/\partial p \equiv (\partial G/\partial p)_{TM} = V[T, p, M], \quad (4.1.45 p)$$

$$\partial G[T, p, M]/\partial M \equiv (\partial G/\partial M)_{Tp} = \mu[T, p, M]. \quad (4.1.45 M)$$

A l'équilibre, les trois variables conjuguées sont des constantes. Pour S et V , variables extensives, il n'y a rien à démontrer. Pour μ , on utilise la première variation de la fonctionnelle :

$$\varphi_m[T, p, m(\vec{x})] = g_m(\vec{x}) - \beta = u_m(\vec{x}) - \beta \stackrel{\text{doit}}{=} 0. \quad (4.1.46)$$

Par conséquent $m[T, \mu]$ est encore une constante, qu'on peut écrire $m = M/V'$, V' étant la valeur du volume à l'équilibre. Alors $g[T, p, m(\)]$ est une constante, et la fonction d'état s'écrit à nouveau

$$G[T, p, M] = V'g[T, p, M/V']. \quad (4.1.47)$$

Mais pour l'enthalpie W , on préférera la *valeur spécifique* $\bar{g}[T, p]$, elle aussi constante à l'équilibre, et on écrira

$$G[T, p, M] = M\bar{g}[T, p]. \quad (4.1.48)$$

On observe que le potentiel spécifique \bar{g} ne dépend que des deux variables intensives T et p . Ce fait exprime le *théorème de Gibbs*.

En effet, G étant extensive, si on augmente la masse M d'un facteur multiplicatif λ , on peut écrire :

$$G[T, p, \lambda M] = \lambda G[T, p, M]. \quad (4.1.49)$$

Différentions les deux membres par rapport à λ . Il vient

$$\frac{\partial G[T, p, \lambda M]}{\partial(\lambda M)} M \equiv \mu[T, p, \lambda M] M = G[T, p, M]. \quad (4.1.50)$$

Le dernier membre de (4.1.50) ne dépend pas de λ . Il doit donc en être de même pour le premier, si bien que

$$\mu[T, p, M] = \mu[T, p] = \bar{g}[T, p]. \quad (4.1.51)$$

Le potentiel spécifique \bar{g} est égal au potentiel chimique μ (qui est, lui, une grandeur intensive) et ne dépend que des variables intensives T et p (si on choisit les variables naturelles T , p et M de G) :

$$G[T, p, M] = M\mu[T, p] = M\bar{g}[T, p]. \quad (4.1.52)$$

4.2 Les relations de Maxwell

Les relations de Maxwell expriment le fait que les deuxièmes dérivées partielles mixte des potentiels sont symétriques :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}[S, V, M] = \frac{\partial T[S, V, M]}{\partial V} = -\frac{\partial p[S, V, M]}{\partial S}, \quad (4.2.1 V)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}[T, V, M] = -\frac{\partial S[T, V, M]}{\partial V} = -\frac{\partial p[T, V, M]}{\partial T}, \quad (4.2.1 F)$$

$$\frac{\partial^2 W}{\partial S \partial p}[S, p, M] = \frac{\partial T[S, p, M]}{\partial p} = \frac{\partial V[S, p, M]}{\partial S}, \quad (4.2.1 W)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}[T, p, M] = -\frac{\partial S[T, p, M]}{\partial p} = \frac{\partial V[T, p, M]}{\partial T}. \quad (4.2.1 G)$$

Comme dans la plupart des applications nous ne nous occupons pas de M (ou de N), nous avons avantage à écrire ces relations pour *les potentiels spécifiques* $\bar{u}[\bar{s}, \bar{v}]$, $\bar{f}[T, \bar{v}]$, $\bar{w}[\bar{s}, p]$ et $\bar{g}[T, p] = \mu[T, p]$, dans lesquels \bar{s} et \bar{v} sont les densités spécifiques de S et de V :

$$S = M\bar{s} \text{ et } V = M\bar{v} \text{ (avec } \bar{v} = \frac{dV}{dM} = m^{-1} \geq 0 \text{ pour } T \geq +0).$$

Nous avons alors affaire à des relations entre 3 variables seulement, par exemple \bar{u} , \bar{s} et \bar{v} , ou \bar{f} , T et \bar{v} , etc.

Les premières dérivées sont alors :

$$\bar{u}_{\bar{s}}[\bar{s}, \bar{v}] = (\partial \bar{u} / \partial \bar{s})_{\bar{v}} = T[\bar{s}, \bar{v}], \quad (4.2.2 \bar{s})$$

$$\bar{u}_{\bar{v}}[\bar{s}, \bar{v}] = (\partial \bar{u} / \partial \bar{v})_{\bar{s}} = -p[\bar{s}, \bar{v}], \quad (4.2.2 v)$$

$$\bar{f}_T[T, \bar{v}] = (\partial \bar{f} / \partial T)_{\bar{v}} = -\bar{s}[T, \bar{v}], \quad (4.2.3 T)$$

$$\bar{f}_{\bar{v}}[T, \bar{v}] = (\partial \bar{f} / \partial \bar{v})_T = -p[T, \bar{v}], \quad (4.2.3 \bar{v})$$

$$\bar{w}_{\bar{s}}[\bar{s}, p] = (\partial \bar{w} / \partial \bar{s})_p = T[\bar{s}, p], \quad (4.2.4 \bar{s})$$

$$\bar{w}_p[\bar{s}, p] = (\partial \bar{w} / \partial p)_{\bar{s}} = \bar{v}[\bar{s}, p], \quad (4.2.4 p)$$

$$\bar{g}_T[T, p] = (\partial \bar{g} / \partial T)_p = -\bar{s}[T, p], \quad (4.2.5 T)$$

$$\bar{g}_p[T, p] = (\partial \bar{g} / \partial p)_T = \bar{v}[T, p]. \quad (4.2.5 p)$$

De là, on obtient les 4 relations de Maxwell :

$$\partial^2 \bar{u} / \partial \bar{s} \partial \bar{v} = (\partial T / \partial \bar{v})_{\bar{s}} = -(\partial p / \partial \bar{s})_{\bar{v}}, \quad (4.2.6 \bar{s}\bar{v})$$

$$\partial^2 \bar{f} / \partial T \partial \bar{v} = -(\partial \bar{s} / \partial \bar{v})_T = -(\partial p / \partial T)_{\bar{v}}, \quad (4.2.6 T\bar{v})$$

$$\partial^2 \bar{w} / \partial \bar{s} \partial p = (\partial T / \partial p)_{\bar{s}} = (\partial \bar{v} / \partial \bar{s})_p, \quad (4.2.6 \bar{s}p)$$

$$\partial^2 \bar{g} / \partial T \partial p = -(\partial \bar{s} / \partial p)_T = (\partial \bar{v} / \partial T)_p. \quad (4.2.6 Tp)$$

Ce sont des relations entre 4 variables, 2 intensives T et p , et 2 spécifiques \bar{s} et \bar{v} .

4.3 Equilibre entre différentes phases - Règle de phases

Il se peut que l'unique substance A soit composée de plusieurs phases. Par *phase*, il faut entendre un sous-ensemble de Σ , dont les potentiels thermodynamiques sont des fonctions d'état C^∞ différentes de celles des autres phases. Nous désignerons les différentes phases par des lettres grecques minuscules α, β, \dots et leur nombre par ϕ . Ainsi $\alpha, \beta, \dots = 1, 2, \dots, \phi$.

Lorsque le système est à l'équilibre, il est évident que chacune des phases doit également se trouver en état d'équilibre. Nous allons successivement reprendre les 4 formes de potentiels.

1. — *Energie interne U .*

Nous avons la condition

$$U = \sum_{\alpha} U^{\alpha}[S^{\alpha}, V^{\alpha}, M^{\alpha}] = \begin{matrix} \text{Min} \\ \text{Max} \end{matrix} \text{ si } T \gtrless 0 \quad (4.3.1)$$

avec les 3 contraintes (grandeurs extensives)

$$S = \sum_{\alpha} S^{\alpha} = S', \quad V = \sum_{\alpha} V^{\alpha} = V', \quad M = \sum_{\alpha} M^{\alpha} = M'. \quad (4.3.2)$$

Par conséquent, nous n'avons que $3(\phi - 1)$ variables libres. Nous éliminons en effet δS^{ϕ} , δV^{ϕ} et δM^{ϕ} par

$$\delta S^{\phi} = - \sum_{\alpha} ' \delta S^{\alpha}, \quad \delta V^{\phi} = - \sum_{\alpha} ' \delta V^{\alpha}, \quad \delta M^{\phi} = - \sum_{\alpha} ' \delta M^{\alpha}, \quad (4.3.3)$$

où le symbole \sum_{α}' est mis pour $\sum_{\alpha=1}^{\phi-1}$.

La première variation de U nous donne :

$$\delta U = \sum_{\alpha} '(T^{\alpha} - T^{\phi}) \delta S^{\alpha} - \sum_{\alpha} '(p^{\alpha} - p^{\phi}) \delta V^{\alpha} + \sum_{\alpha} '(\mu^{\alpha} - \mu^{\phi}) \delta M^{\alpha} \stackrel{\text{doit}}{=} 0, \quad (4.3.4)$$

ce qui conduit aux $3(\phi - 1)$ équations

$$T^{\alpha} = T^{\phi} \equiv T, \quad p^{\alpha} = p^{\phi} \equiv p, \quad \mu^{\alpha} = \mu^{\phi} \equiv \mu. \quad (4.3.5)$$

Il y a égalité des températures T^{α} , des pressions p^{α} et des potentiels μ^{α} dans les ϕ phases. Le fait que ces grandeurs, en cas de contact, prennent même valeur (même intensité), justifie qu'on les appelle *grandeurs intensives*.

2. — Energie libre F .

Nous avons la condition

$$F = \sum_{\alpha} F^{\alpha}[T, V^{\alpha}, M^{\alpha}] = \begin{matrix} \text{Min} \\ \text{Max} \end{matrix} \quad \text{si } T \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 0 \quad (4.3.6)$$

avec les contraintes

$$T = T', \quad V = \sum_{\alpha} V^{\alpha} = V', \quad M = \sum_{\alpha} M^{\alpha} = M'. \quad (4.3.7)$$

Il n'y a plus que $2(\phi - 1)$ variables libres, puisque les températures sont déjà supposées égales. La variation de F

$$\delta F = - \sum_{\alpha} '(p^{\alpha} - p^{\phi}) \delta V^{\alpha} + \sum_{\alpha} '(\mu^{\alpha} - \mu^{\phi}) \delta M^{\alpha} \stackrel{\text{doit}}{=} 0 \quad (4.3.8)$$

conduit donc aux mêmes relations que (4.3.5).

3. — Enthalpie W .

Il est évident qu'on obtiendra encore les mêmes résultats, mais dans ce cas, c'est la pression qui est donnée, ce qui s'écrit en formules :

$$W = \sum_{\alpha} W^{\alpha}[S^{\alpha}, p, M^{\alpha}] = \begin{matrix} \text{Min} \\ \text{Max} \end{matrix} \quad \text{si } T \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 0, \quad (4.3.9)$$

$$S = \sum_{\alpha} S^{\alpha} = S'; \quad p = p'; \quad M = \sum_{\alpha} M^{\alpha} = M', \quad (4.3.10)$$

$$\delta W = - \sum_{\alpha} '(T^{\alpha} - T^{\phi}) \delta S^{\alpha} + \sum_{\alpha} '(\mu^{\alpha} - \mu^{\phi}) \delta M^{\alpha} \stackrel{\text{doit}}{=} 0. \quad (4.3.11)$$

3. — Enthalpie libre G - Règle de phases.

Comme G est extensive, le nombre de variables arbitraires n'est plus que de $\phi - 1$, ce qui conduit à la règle des phases. En effet :

$$G = \sum_{\alpha} G^{\alpha}[T, p, M^{\alpha}] = \sum_{\alpha} M^{\alpha} \bar{g}[T, p] = \begin{matrix} \text{Min} \\ \text{Max} \end{matrix} \quad \text{si } T \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 0 \quad (4.3.12)$$

avec les contraintes

$$T = T', \quad p = p', \quad M = \sum_{\alpha} M^{\alpha} = M'. \quad (4.3.13)$$

Par conséquent, la variation de G est

$$\delta G = \sum_{\alpha} '(\mu^{\alpha} - \mu^{\phi}) \delta M^{\alpha} = \sum_{\alpha} '(\bar{g}^{\alpha} - \bar{g}^{\phi}) \delta M^{\alpha} = 0. \quad (4.3.14)$$

Nous nous trouvons donc devant $\phi - 1$ équations

$$\mu^\alpha[T, p] = \mu[T, p] \quad (4.3.15)$$

qui ne contiennent que les deux variables intensives T et p . Comme il faut satisfaire à la condition que le nombre d'équations ne peut dépasser celui des variables, on obtient la *règle des phases de Gibbs pour une seule composantes A*

$$\phi - 1 \leq 2 \quad \text{ou} \quad \phi \leq 3. \quad (4.3.16)$$

Il y a donc trois cas à considérer :

- a) $\phi = 1$. Dans une région déterminée du plan Tp , il existe *une seule phase* α . Comme G doit être minimum, la phase réalisée est donc la phase dont le potentiel chimique est le plus bas (pour $T > 0$) :

$$\mu^\alpha[T, p] < \mu^\beta[T, p] \text{ et } \mu^\alpha[T, p] < \mu^\gamma[T, p] \quad \text{pour } T > 0. \quad (4.3.17)$$

- b) $\phi = 2$. Deux phases α et β coexistent. L'équilibre de G exige donc que

$$\mu^\alpha[T, p] = \mu^\beta[T, p] < \mu^\gamma[T, p] \quad \text{pour } T > 0. \quad (4.3.18)$$

Cette égalité donne lieu à une courbe de coexistence : dans le diagramme Tp

$$p = p(T). \quad (4.3.19)$$

Les trois courbes $\mu^\alpha = \mu^\beta$, $\mu^\alpha = \mu^\gamma$ et $\mu^\beta = \mu^\gamma$ coïncident en un point unique, le point triple (T_{tr}, p_{tr}) , voir c) ci-après. Dans le cas de l'eau, on désigne les trois phases α , β et γ par s (pour solide⁽³⁾), ℓ (pour liquide) et g (pour gazeuse) et on parle de courbe de *fusion*, de *sublimation* et de *vaporisation*.

- c) $\phi = 3$. Coexistence des trois phases α , β et γ , en un seul point du diagramme Tp , qui est univoquement déterminé. On l'appelle le *point triple* (T_{tr}, p_{tr}) , cf. figure 4.3.1.

$$(\mu^\alpha = \mu^\beta = \mu^\gamma)[T, p]. \quad (4.3.20)$$

La valeur de T_{tr} pour une substance déterminée A fixe l'échelle des températures. La dixième Conférence des Poids et Mesures (octobre 1954) a fixé comme standard la température du point triple de l'eau naturelle (mélange isotopique) à $T_{tr, eau} = 273,16$ degré Kelvin.

Pour une même substance, il peut y avoir plusieurs phases solides (cristaux différents ou état allotropiques) ou plusieurs phases liquides (cas de l'hélium), ce qui conduit à plusieurs points triples. Mais il n'y a qu'une seule phase gazeuse.

Enfin, sous certaines conditions, la courbe de coexistence de deux phases α et β peut se prolonger au-delà du point triple, dans la région où γ est la phase stable. On parle alors d'*équilibre labile* (par exemple surfusion).

⁽³⁾Pour beaucoup de cas, le solide, soumis à une pression constante p' , peut, en cas d'équilibre, être traité comme un fluide.

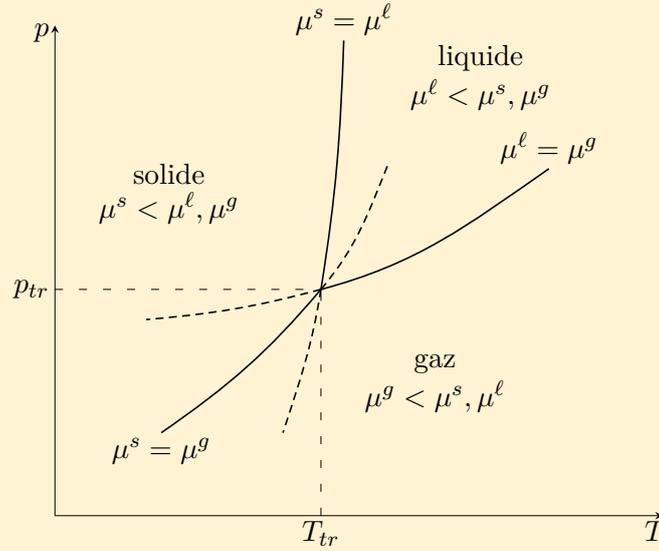


Fig. 4.3.1 Point triple (T_{tr}, p_{tr}) ; courbes de coexistence $p = p[T]$ entre deux des trois phases d'un corps typique et leurs prolongements en équilibre labile.

4.4 Courbe de coexistence entre deux phases et chaleur de transition

Récrivait $\bar{g}^\alpha[T, p]$ au lieu de $\mu^\alpha[T, p]$, nous différencions la relation d'équilibre (4.3.20), compte tenu des relations (4.2.5 T et p)

$$\begin{aligned} ((\partial\bar{g}^\alpha/\partial T)_p - (\partial\bar{g}^\beta/\partial T)_p) dT + ((\partial\bar{g}^\alpha/\partial p)_T - (\partial\bar{g}^\beta/\partial p)_T) dp \\ = -(\bar{s}^\alpha - \bar{s}^\beta)[T, p] dT + (\bar{v}^\alpha - \bar{v}^\beta)[T, p] dp = 0, \end{aligned} \quad (4.4.1)$$

soit encore

$$\frac{dp(T)}{dT} = \frac{(\bar{s}^\beta - \bar{s}^\alpha)}{(\bar{v}^\beta - \bar{v}^\alpha)}[T, p]. \quad (4.4.2)$$

C'est l'équation de *Clapeyron*. En effet, nous pouvons faire apparaître la chaleur de transition $\bar{q}^{\beta\leftarrow\alpha}$, définie comme la chaleur $\delta Q = \delta\bar{Q}$ échangée quand la quantité de substance

$$\delta M^\beta = -\delta M^\alpha \quad (4.4.3)$$

passé de la phase α à la phase β réversiblement.

Du principe d'équilibre pour G , on tire

$$0 = \bar{g}^\alpha - \bar{g}^\beta = (\bar{w}^\alpha - T\bar{s}^\alpha) - (\bar{w}^\beta - T\bar{s}^\beta), \quad (4.4.4)$$

soit

$$\bar{w}^\beta - \bar{w}^\alpha = T(\bar{s}^\beta - \bar{s}^\alpha) \equiv \bar{q}^{\beta\leftarrow\alpha}. \quad (4.4.5)$$

En effet, d'une part à $p = p'$ on a, en tenant compte de (4.4.3),

$$\delta Q = \delta W = \delta(M^\alpha \bar{w}^\alpha + M^\beta \bar{w}^\beta) = \delta M^\beta (\bar{w}^\beta - \bar{w}^\alpha) \equiv \delta M^\beta \bar{q}^{\beta\leftarrow\alpha} \quad (4.4.6)$$

puisque les \bar{w}^α et les \bar{s}^α sont, à l'équilibre, des constantes. D'autre part, à $T = T'$, on obtient

$$\delta\bar{Q} = T\delta S = T\delta(M^\alpha\bar{s}^\alpha + M^\beta\bar{s}^\beta) = T\delta M^\beta(\bar{s}^\beta - \bar{s}^\alpha) \equiv \bar{q}^{\beta\leftarrow\alpha}. \quad (4.4.7)$$

On remarquera que, par la définition donnée, les chaleurs de transition entre trois phases obéissent à la relation

$$(\bar{q}^{\gamma\leftarrow\alpha} = \bar{q}^{\gamma\leftarrow\beta} + \bar{q}^{\beta\leftarrow\alpha})[T, p]. \quad (4.4.8)$$

On peut donc récrire (4.4.2) sous la forme

$$\frac{dp(T)}{dT} = \frac{\bar{q}^{\beta\leftarrow\alpha}}{T(\bar{v}^\beta - \bar{v}^\alpha)}[T, p]. \quad (4.4.9)$$

Cette équation peut être intégrée, si la chaleur de transformation $\bar{q}^{\beta\leftarrow\alpha}$ et les deux volumes spécifiques \bar{v}^α et \bar{v}^β sont connus en fonction de T et de p . Comme c'est une équation différentielle du premier ordre, $p[T]$ dépend donc d'une constante d'intégration qui est liée à la *constante chimique* i_A de la substance A considérée.

Pour les trois phases s , ℓ et g , on trouve en général les pentes indiquées sur la figure 4.3.1, du moment que $\bar{q}^{g\leftarrow s}$ (chaleur de fusion), $\bar{q}^{g\leftarrow s}$ (chaleur de sublimation) et $\bar{q}^{g\leftarrow\ell}$ (chaleur de vaporisation) sont toutes positives et que, d'autre part, $v^g > v^\ell > v^s$.

Il nous reste à déterminer de *quel côté de la courbe* $p = p[T]$ se trouve la *partie stable*. Pour ceci, évaluons $\bar{g}^\alpha - \bar{g}^\beta$ pour un point avoisinant, gardant $p =$ constante et faisant varier T positivement : $\delta T > 0$. On obtient :

$$\begin{aligned} & (\bar{g}^\alpha - \bar{g}^\beta)[T + \delta T, p(T)] \\ &= (\bar{g}^\alpha - \bar{g}^\beta)[T, p(T)] + ((\partial\bar{g}^\alpha/\partial T)_p - (\partial\bar{g}^\beta/\partial T)_p)[T, p(T)] \delta T + \dots \\ &= 0 - (\bar{s}^\beta - \bar{s}^\alpha)[T, p(T)] \delta T + \dots \\ &= -T^{-1}\bar{q}^{\beta\leftarrow\alpha}[T, p(T)] \delta T + \dots < 0 \text{ si } \bar{q}^{\beta\leftarrow\alpha}, T > 0. \end{aligned} \quad (4.4.10)$$

Par conséquent, α est la phase stable à droite (pour $\delta T > 0$) de $p = p(T)$, dans les conditions précisées. Cela détermine les 3 régions de la figure 4.3.1.

4.5 Relation entre les capacités de chaleur C_V et C_p

Nous ne considérerons ici qu'une seule phase en équilibre. Gardant $M =$ cte, deux possibilités se présentent :

1. — Le système Σ est enfermé dans un volume donné $V = V'$. Alors la chaleur réversible $\delta\bar{Q} = \delta\bar{Q}$ fournie à Σ équivaut à une augmentation δU de son énergie interne U :

$$\begin{aligned} \delta\bar{Q} &= \delta U[S, V, M] = T\delta S = T(\partial S[S, V, M]/\partial T)\delta T \equiv C_V\delta T, \\ C_V &\equiv T(\partial S[T, V, M]/\partial T) \geq 0. \end{aligned} \quad (4.5.1)$$

C_V est une grandeur extensive, comme U ou S . C'est la *capacité de chaleur à volume constant*. V et M étant des variables géométriques, on peut appliquer le résultat obtenu en (3.3.14) : *la capacité de chaleur à variables géométriques constantes est non négative*.

L'extensivité de C_V s'exprime aussi bien en volume qu'en masse :

$$C_V = Vc = M\bar{c}_v \geq 0, \quad (4.5.2)$$

où \bar{c}_v est aussi la *chaleur spécifique*

$$\bar{c}_v = T(\partial\bar{s}/\partial T)_{\bar{v}} \geq 0, \quad \bar{s} = \bar{s}[T, \bar{v}]. \quad (4.5.3)$$

2. — L'autre possibilité se présente quand Σ est enfermé à pression donnée $p = p'$. Alors la chaleur réversible $\delta Q = \delta\bar{Q}$ fournie à Σ équivaut à une augmentation δW de son enthalpie W :

$$\begin{aligned} \delta\bar{Q} = \delta W[S, p, M] &= T\delta S = T(\partial S[T, p, M]/\partial T) \delta T \equiv C_p \delta T, \\ C_p &\equiv T(\partial S[T, p, M]/\partial T) \geq 0, \end{aligned} \quad (4.5.4)$$

où C_p est la *capacité de chaleur à pression constante*. Nous allons voir qu'elle est également non négative, toujours plus grande que $C_V \geq 0$. Elle est extensive, mais évidemment seulement selon M . On passe donc à la chaleur spécifique :

$$\begin{aligned} C_p &= M\bar{c}_p \geq 0, \\ \bar{c}_p &= T(\partial\bar{s}/\partial T)_p \geq 0, \quad \bar{s} = \bar{s}[T, p]. \end{aligned} \quad (4.5.5)$$

Procédons maintenant au calcul de la différence entre les deux chaleurs spécifiques $\bar{c}_p - \bar{c}_v$ et montrons que cette différence

$$\bar{c}_p - \bar{c}_v = T((\partial\bar{s}/\partial T)_p - (\partial\bar{s}/\partial T)_{\bar{v}}) \quad (4.5.6)$$

n'est jamais négative. Vu la relation

$$(\partial\bar{s}/\partial T)_p = (\partial\bar{s}/\partial T)_{\bar{v}} + (\partial\bar{s}/\partial\bar{v})_T(\partial\bar{v}/\partial T)_p, \quad (4.5.7)$$

elle prend la forme

$$\bar{c}_p - \bar{c}_v = T(\partial\bar{v}/\partial T)_p (\partial\bar{s}/\partial\bar{v})_T = T(\partial\bar{v}/\partial T)_p (\partial p/\partial T)_{\bar{v}}, \quad (4.5.8)$$

où on a utilisé la relation de Maxwell (4.2.6 $T\vec{v}$). Utilisons la relation entre dérivées partielles de 3 variables $x = x[y, z]$, $y = y[z, x]$ et $z = z[x, y]$. On a d'abord, en posant $\delta x = 0$

$$\delta x[y, z] = (\partial x/\partial y)_z \delta y + (\partial x/\partial z)_y \delta z = 0, \quad (4.5.9)$$

et ensuite, la relation

$$(\partial x/\partial y)_z = -(\partial x/\partial z)_y (\partial z/\partial y)_{\delta x=0} \equiv -(\partial x/\partial z)_y (\partial z/\partial y)_x. \quad (4.5.10)$$

Posant $x = p$, $T = y$ et $\bar{v} = z$, la règle (4.5.10), appliquée à $(\partial p/\partial T)_{\bar{v}}$ dans (4.5.8), donne à la différence $\bar{c}_p - \bar{c}_v$ la forme non négative

$$\bar{c}_p - \bar{c}_v = -T(\partial p/\partial \bar{v})_T (\partial \bar{v}/\partial T)_p^2 \geq 0 \quad (4.5.11)$$

car $(\partial p/\partial \bar{v})_T = -\bar{v}a_{(T)}[s, m]$ est la pente de l'isotherme dans le diagramme $\bar{v}p$, et est, d'après (4.1.29), de signe opposé à T .

Le rapport des chaleurs spécifiques

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_v} = \frac{(\partial \bar{s}/\partial T)_p}{(\partial \bar{s}/\partial T)_{\bar{v}}} \equiv \gamma[\dots] \geq 1 \quad (4.5.12)$$

est donc une fonction d'état de deux variables seulement et est un nombre supérieur ou égal à 1.

4.6 Relation entre les modules élastiques de compressibilité $a_{(T)}$ et $a_{(S)}$

D'après (4.1.13) et (4.1.24), le rapport

$$a_{(S)}/a_{(T)} = (\partial p/\partial \bar{v})_{\bar{s}}/(\partial p/\partial \bar{v})_T \geq 0 \quad (4.6.1)$$

est un nombre positif. Nous allons démontrer qu'il est égal à $\gamma = \bar{c}_p/\bar{c}_v$ et donc ≥ 1 . Utilisant (4.5.10) pour p , \bar{v} , \bar{s} et p , \bar{v} , T respectivement, et la relation, valable pour 3 variables $x = x[y, z]$

$$(\partial x/\partial y)_z = (\partial y/\partial x)_z^{-1}, \quad (4.6.2)$$

nous donnons à (4.6.1) la forme

$$\frac{a_{(S)}}{a_{(T)}} = \frac{(\partial \bar{s}/\partial \bar{v})_p (\partial \bar{v}/\partial T)_p}{(\partial \bar{s}/\partial p)_{\bar{v}} (\partial p/\partial T)_{\bar{v}}} = \frac{(\partial \bar{s}/\partial T)_p}{(\partial \bar{s}/\partial T)_{\bar{v}}} = \frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_v} = \gamma[\dots] \geq 1. \quad (4.6.3)$$

Pour la deuxième équation, on a utilisé la relation suivante valable pour quatre variables x, y, z, u , chacune n'étant fonction que de deux variables : $x = x[y, z]$ ou $x = x[u, z]$, $u = u[y, z]$:

$$\begin{aligned} \partial x[y, z]/\partial y &= (\partial x[u, z]/\partial u) (\partial u[y, z]/\partial y) \\ &= (\partial x/\partial y)_z = (\partial x/\partial u)_z (\partial u/\partial y)_z \end{aligned} \quad (4.6.4)$$

en prenant \bar{s} , T , p , \bar{v} au numérateur et \bar{s} , T , \bar{v} , p au dénominateur.

L'équation (4.6.3) montre donc que, pour $T > 0$, les isentropes $p = p[\bar{s}, \bar{v}]$ sont plus fortement inclinées que les *isothermes* (figure 4.7.1).

4.7 Thermométrie

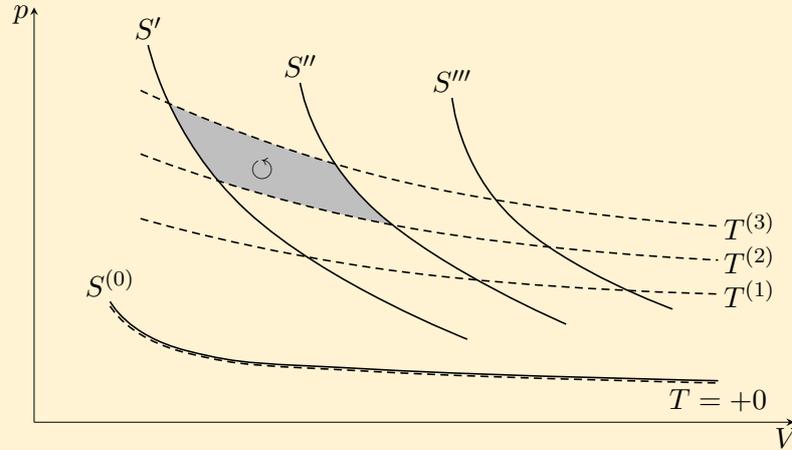


Fig. 4.7.1 Les isentropes $S^{(0)} < S' < S'' < S''' < \dots$ en trait continu et les isothermes $+0 < T^{(1)} < T^{(2)} < T^{(3)} < \dots$ en traitillé pour $M = \text{cte}$. La surface \circ représente le travail $-\bar{\mathcal{A}} > 0$ retiré de Σ par un cycle de Carnot. L'isotherme $T = +0$ coïncide avec l'isentrope à entropie minimale $S^{(0)} > -\infty$ (troisième principe).

Le thermomètre idéal, pour mesurer une température absolue, consiste à effectuer un *cycle de Carnot* (réversible), ce qui donne :

$$\begin{aligned} -\bar{\mathcal{A}} &= \oint p dV = \bar{Q}^{(2)} + \bar{Q}^{(1)} = T^{(2)}(S'' - S') + T^{(1)}(S' - S'') \\ &= (T^{(1)} - T^{(2)})(S'' - S') = \bar{\eta} \bar{Q}^{(1)}, \\ \bar{\eta} &= 1 - (T^{(2)}/T^{(1)}). \end{aligned} \quad (4.7.1)$$

Le standard ancien revenait à fixer l'unité de température par la convention $(T^{\text{bul}} - T^{\text{gel}})_{\text{eau}} = 100^\circ$ centigrades à $p = 1 \text{ atm}$, puis à mesurer $\bar{\eta}$ pour fixer T^{gel} . Le standard nouveau fixe la point triple de l'eau à $T_{\text{tr,eau}} = 273,1600$ degré Kelvin.

Cependant, le cycle de Carnot ne peut être réalisé avec une précision suffisante. En revanche, les isothermes peuvent toujours être réalisées avec une grande précision, si on les suit sur une petite longueur. On les repère alors par un paramètre, une échelle arbitraire, dite thermomètre, qui est une fonction $\vartheta = \vartheta(T)$ monotone croissante de la température T .

$$\vartheta = \vartheta(T) \quad \text{et} \quad \vartheta'(T) \equiv d\vartheta(T)/dT > 0. \quad (4.7.2)$$

C'est la *température empirique du thermomètre réalisé par un fluide*.

Nous allons montrer que la connaissance du coefficient de pression $(\partial p/\partial \vartheta)_{\bar{v}}$ ($p = p[\vartheta, \bar{v}]$) et du rapport $(\delta \bar{q}/\delta \bar{v})_{\vartheta}$ entre la chaleur $\delta \bar{q}$ fournie à Σ et sa variation $\delta \bar{v}$, considérés les deux comme fonctions de ϑ et de \bar{v} , déterminent la dépendance $d\vartheta(T)/dT \equiv \vartheta'(T)$. Pour l'établir, nous écrivons

$$\delta \bar{u}[\vartheta, \bar{v}] = T(\partial \bar{s}/\partial T)_{\bar{v}} \delta T + ((\partial \bar{s}/\partial \bar{v})_T - p) \delta \bar{v}, \quad (4.7.3)$$

d'où on obtient, en utilisant les relations de Maxwell (4.2.6 $T\bar{v}$)

$$\begin{aligned} (\partial\bar{u}/\partial\bar{v})_{\vartheta} &= (T(\partial\bar{s}/\partial\bar{v})_T - p)[\vartheta, \bar{v}] \\ &= (T(\partial p/\partial\vartheta)_{\bar{v}} \vartheta'(T) - p)[\vartheta, \bar{v}]. \end{aligned} \quad (4.7.4)$$

On peut en éliminer $\vartheta'(T)$ en se rappelant que, *sur l'isotherme* θ (ou T) = cte, le premier principe, par unité de substance, détermine le rapport $(\delta\bar{q}/\delta\bar{v})_{\vartheta}[\vartheta, \bar{v}]$ par

$$\delta\bar{q} = \delta\bar{u}[\vartheta, \bar{v}] - \delta\bar{\mathcal{A}} = ((\partial\bar{u}/\partial\bar{v})_{\vartheta} + p)[\vartheta, \bar{v}] \delta\bar{v}. \quad (4.7.5)$$

Le résultat peut être écrit dans la formule différentielle

$$\frac{dT}{T} = d(\log T) = \frac{(\partial p/\partial\vartheta)_{\bar{v}}[\vartheta, \bar{v}]}{(\partial\bar{q}/\delta\bar{v})_{\vartheta}[\vartheta, \bar{v}]} d\vartheta. \quad (4.7.6)$$

Le rapport du troisième membre est indépendant de \bar{v} , vu la définition (4.7.2). On peut donc intégrer numériquement, si les deux coefficients ont été mesurés :

$$\log(T/T_{tr, eau}) = \int_{\vartheta_{tr, eau}}^{\vartheta} d\vartheta \frac{(\partial p/\partial\vartheta)_{\bar{v}}[\vartheta]}{(\delta\bar{q}/\delta\bar{v})_{\vartheta}[\vartheta]} \quad (4.7.7)$$

pour obtenir $T = T[\vartheta]$ à partir du nouveau standard.

Il est remarquable que, vu l'apparition du logarithme, on ne peut calibrer qu'une échelle, soit $T > 0$, soit $T < 0$. Ceci est aussi vrai pour la méthode du cycle de Carnot, vu qu'aucun cycle de ce genre ne peut fonctionner entre deux températures absolues de signe opposé.

4.8 Gaz parfait

Dans la région du diagramme $\bar{v}p$, pour laquelle $p \rightarrow 0$, tous les gaz, quelle que soit la substance A , tendent vers l'approximation suivante, qui *définit le gaz parfait* :

$$p\bar{v} = \vartheta_A(T) \quad \text{et} \quad \bar{u} = \bar{u}[\vartheta_A(T)] \quad (4.8.1)$$

où $\vartheta_A = \vartheta_A(T)$ est la fonction monotone de la température absolue de la section précédente. Pour obtenir une formule valable universellement, c'est-à-dire sans qu'il soit nécessaire de spécifier la substance A , il est préférable d'écrire la première relation de (4.8.1) sous la forme

$$pV = M A^{-1} \vartheta(T). \quad (4.8.2)$$

Dans cette équation, $\vartheta(T)$ est le même pour toute substance A, B, \dots Il suffit dès lors de prendre pour unité de masse non le gramme mais la mole de la substance A . A est donc la masse inerte de la mole de A , définie par $C^{12} = 12$ gr (depuis 1961, C^{12} a remplacé O^{16} comme standard).

Introduisant alors les rapports

$$N = M A^{-1}; \quad n(\vec{x}, t) = m(\vec{x}, t) A^{-1} \quad (4.8.3)$$

nous définissons *le nombre de moles A dans M*, ainsi que la *densité* correspondante. Nous pouvons reprendre tout ce qui précède avec $n(\vec{x}, t)$ au lieu de $m(\vec{x}, t)$. En particulier, la *grandeur spécifique de F*, soit $F = M\bar{f}$, est remplacée *désormais* par la *grandeur molaire de F*, soit $F = N\bar{f}$. On prendra soin de retenir le changement de signification que représente la barre placée sur la densité.

Nous arrivons de la sorte à la définition suivante du gaz parfait :

$$\text{gaz parfait à la limite } p \longrightarrow 0 : pV = N\vartheta(T) \quad \text{et} \quad U[\vartheta(T)] = N\bar{u}[\vartheta(T)]. \quad (4.8.4)$$

De ces relations suit immédiatement une relation pour l'enthalpie :

$$W = U + pV = N(\bar{u}[\vartheta(T)] + \vartheta(T)) = W[\vartheta(T)]. \quad (4.8.5)$$

Pour un gaz parfait, *l'énergie interne U et l'enthalpie W ne dépendent que de la température absolue T*.

Nous pouvons alors procéder aux calculs qui nous permettront d'utiliser (4.7.6) pour évaluer $\vartheta = \vartheta(T)$.

1) Sur l'isotherme ϑ (ou T) = cte, étant donné que $U = N\bar{u}[\vartheta]$, on a

$$\delta U = 0 = \delta\bar{Q} + \delta\bar{A} \Rightarrow \delta\bar{Q} = -\delta\bar{A} = p \delta V \Rightarrow (\delta\bar{Q}/\delta V)_{\vartheta} = p. \quad (4.8.6)$$

2) Pour le numérateur de (4.7.6) on a

$$(\partial p/\partial \vartheta)_V = N V^{-1}. \quad (4.8.7)$$

Par conséquent

$$\frac{dT}{T} = \frac{(\partial p/\partial \vartheta)_V}{(\delta\bar{Q}/\delta V)_{\vartheta}} [\vartheta] d\vartheta = \frac{N}{pV} d\vartheta = \frac{d\vartheta}{\vartheta} \quad (4.8.8)$$

et donc

$$\vartheta = \bar{r}T. \quad (4.8.9)$$

Pour le standard $O^{16} = 16$ gr, $\bar{r} = (8, 31696 \pm 0, 0003)$ erg mole⁻¹ degré⁻¹ (habituellement notée R).

Les relations du gaz parfait sont donc :

$$p\bar{v} = \bar{r}T \quad \text{et} \quad \bar{u} = \bar{u}[T]. \quad (4.8.10)$$

Un autre phénomène des gaz parfaits, qui n'est d'ailleurs réalisé que pour les basses températures, est l'indépendance des chaleurs spécifiques ou molaires par rapport à la température T .

On a en effet

$$\begin{aligned}\bar{c}_v &= \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \quad ; \quad \bar{c}_p = \left(\frac{\partial \bar{w}}{\partial T}\right)_p, \\ \bar{c}_p - \bar{c}_v &= \frac{\partial(\bar{w} - \bar{u})}{\partial T} = \frac{\partial(p\bar{v})}{\partial T} = \vartheta' = \bar{r}.\end{aligned}\tag{4.8.11}$$

(Le même résultat est obtenu en calculant la formule (4.5.11).)

La thermodynamique statistique (T.S.) montre que pour un gaz parfait on a les résultats suivant :

Type de gaz parfait	\bar{c}_v	$\gamma = \bar{c}_p/\bar{c}_v$
monoatomique : 3 degrés de liberté	$(3/2)\bar{r}$	5/3
diatomique : 5 degrés de liberté	$(5/2)\bar{r}$	7/5
polyatomique : 6 degrés de liberté	$3\bar{r}$	8/6

On peut encore calculer les isentropes :

$$\begin{aligned}(\partial p/\partial \bar{v})_{\bar{s}} &= \gamma(\partial p/\partial \bar{v})_T = -\gamma \frac{\bar{r}T}{\bar{v}^2} = -\gamma \frac{p}{\bar{v}}, \\ \frac{dp}{p} &= -\gamma \frac{d\bar{v}}{\bar{v}}, \\ p\bar{v}^\gamma &= \text{const}(\bar{s}).\end{aligned}\tag{4.8.12}$$

On évaluera $\text{const}(\bar{s})$ plus tard.

De même, on obtient pour le module de compressibilité isotherme $a_{(T)}$

$$a_{(T)} = -\bar{v} \frac{\partial p[T, \bar{v}]}{\partial \bar{v}} = -\bar{v} \frac{\partial}{\partial \bar{v}} \left(\frac{\bar{r}T}{\bar{v}} \right) = \frac{\bar{r}T}{\bar{v}} = p[T, \bar{v}].\tag{4.8.13}$$

On obtient $a_{(S)}$ par

$$a_{(S)} = \gamma a_{(T)} > a_{(T)}.\tag{4.8.14}$$

Nous évaluerons enfin, pour application ultérieure, les potentiels molaires \bar{w}^g et \bar{g}^g du gaz parfait en fonction de T et p .

Pour l'enthalpie molaire $\bar{w}^g(T)$, on a la dépendance en T seulement, selon (4.8.4). Vu (4.8.11), dans la région où \bar{c}_p est une constante, on obtient

$$\bar{w}^g[T] = \bar{w}_{(0)}^g + \bar{c}_p T,\tag{4.8.15}$$

où $\bar{w}_{(0)}^g$ est une constante d'intégration, qui n'est pas l'enthalpie à $T = 0$, mais une *valeur extrapolée* pour la région où \bar{c}_p n'est plus une constante (ordonnée de la droite (4.8.15) à $T = 0$).

Pour l'enthalpie libre molaire $\bar{g}^g[T, p]$, il faut passer par la détermination de l'entropie molaire $\bar{s}^g[T, p]$. La relation de Maxwell (4.2.6 Tp), appliquée au gaz parfait, donne

$$\frac{\partial \bar{s}[T, p]}{\partial p} = -\frac{\partial \bar{v}[T, p]}{\partial T} = -\frac{\bar{r}}{p} \Rightarrow \bar{s}[T, p] = -\bar{r} \log p + \bar{\varphi}(T). \quad (4.8.16)$$

La constante d'intégration $\bar{\varphi}(T)$, dépendant de T seulement, peut être déterminée par recours à la chaleur molaire à p constant.

Dans la région où \bar{c}_p reste une constante

$$\begin{aligned} \overline{\text{const}} = \bar{c}_p[T] &= \frac{\partial \bar{w}[\bar{s}, p]}{\partial \bar{s}} \frac{\partial \bar{s}[T, p]}{\partial T} = T \frac{\partial \bar{s}[T, p]}{\partial T} = T \frac{d\bar{\varphi}(T)}{dT} \\ &\Rightarrow \bar{\varphi}(T) = \bar{c}_p \log T + \overline{\text{const}}'. \end{aligned} \quad (4.8.17)$$

La nouvelle constante $\overline{\text{const}}'$ est l'entropie pour $T = 1$ et $p = 1$ et est notée $\bar{s}_{(1)}^g$. Elle dépend donc des unités choisies pour mesurer T et p , ainsi que de la nature de la substance A . A nouveau, c'est une *valeur extrapolée*, et non l'entropie du gaz parfait pour $T = 0$, puisque à cette limite, le modèle du gaz parfait cesse d'être applicable (dégénérescence du gaz).

En définitive, nous obtenons pour $\bar{s}^g[T, p]$

$$\bar{s}^g[T, p] = +\bar{c}_p \log T - \bar{r} \log p + \bar{s}_{(1)}^g \quad [T = 1, p = 1] \quad (4.8.18)$$

et, pour $\bar{g}^g[T, p]$,

$$\begin{aligned} \bar{g}^g[T, p] &= \bar{w}[T] - T\bar{s}[T, p] \\ &= \bar{w}_{(0)}^g + \bar{c}_p T - T \left(\bar{c}_p \log T - \bar{r} \log p + \bar{s}_{(1)}^g \right) \\ &= \bar{w}_{(0)}^g + \bar{r} T \log p - \bar{c}_p T \log T + (\bar{c}_p - \bar{s}_{(1)}^g) T, \end{aligned} \quad (4.8.19)$$

compte tenu de (4.8.11).

4.9 Le troisième principe et sa relation avec le deuxième principe

Nous allons examiner maintenant le comportement du réseau des isentropes et des isothermes lorsqu'on approche la température absolue $T = +0$.

D'abord, que la température absolue $T = +0$ constitue une limite infranchissable pour un système de masse positive découle directement du deuxième principe 2b), du fait de l'inégalité

$$(mT^{-1})(\vec{x}, t) \geq 0, \quad \forall (\vec{x}, t). \quad (4.9.1)$$

Ensuite, la température absolue $T = +0$ ne peut être atteinte qu'*asymptotiquement*. Nous savons en effet qu'elle constitue la borne inférieure des températures naturelles $\tau = -\infty$ et que les températures absolues négatives sont plus chaudes que les positives. Il faudrait donc un nombre infini d'opérations réversibles pour pouvoir l'atteindre.

Dans un réseau d'isentropes/isothermes tel que celui de la figure 4.7.1, la température $T = +0$ constitue donc une borne inférieure de la famille des isothermes. Mais qu'en est-il des isentropes au voisinage de cette isotherme limite ? Nous allons montrer que l'isotherme $T = +0$ se confond avec l'isentrope S^0 qui constitue également une borne inférieure pour la famille de isentropes. Seulement, en phénoménologie non relativiste, rien n'est capable de fixer la valeur de S^0 . Est-ce $S = -\infty$ comme l'indique le modèle du gaz parfait ? L'expérience montre que, précisément, à basse température, tous les corps s'écartent notablement de ce modèle, soit qu'ils se trouvent dans un état condensé, solide pour l'immensité des cas, liquide pour l'hélium II et III, ou encore à l'état de gaz dégénéré (statistiques quantiques). Comme l'a vu *Nernst*, il faut l'introduction d'un *axiome supplémentaire* pour faire de S^0 une *borne inférieure finie* (troisième principe). Comme en phénoménologie non relativiste l'entropie, comme l'énergie, n'est définie qu'à une constante additive près⁽⁴⁾, *Planck* a complété cet axiome par une convention compatible avec la relation de Boltzmann entre entropie et logarithme de la probabilité, en fixant cette borne inférieure finie, physiquement inaccessible, à la valeur zéro : $S^0 = 0$.

Ainsi :

$$0 = S^0 \leq S \leq S_{max}. \quad (4.9.2)$$

Pour montrer que l'isotherme limite $T = +0$ et l'isentrope minimale S^0 sont confondues, nous allons raisonner sur le rapport γ des pentes des isentropes et des isothermes, qui est également celui des chaleurs spécifiques à pression et à volume constants, et celui des modules élastiques de compressibilité isentrope et isotherme. Mais contrairement aux sections 4.5 à 4.8, nous éviterons de nous référer explicitement à un diagramme $(p\bar{v})$, puisque l'on sait que la représentation qu'il permet n'est pas univoque (cas de l'eau et de l'hélium III, qui présentent un maximum de densité dans la phase liquide, et qui passent de la phase liquide à la phase solide avec une augmentation de volume).

D'une part, l'isentrope

$$p = p[\bar{s}, \bar{v}] = -\partial\bar{u}[\bar{s}, \bar{v}]/\partial\bar{v}, \quad (4.9.3)$$

d'autre part, l'isotherme

$$p = p[T, \bar{v}] = -\partial\bar{f}[T, \bar{v}]/\partial\bar{v} \quad (4.9.4)$$

⁽⁴⁾La situation est différente en phénoménologie de la relativité restreinte. Aussi, dans cette théorie, le troisième principe peut s'exprimer comme cas particulier d'une inégalité plus générale obtenue directement à partir des deux premiers principes, voir Annexe B.

s'obtiennent respectivement à partir des fonctions d'état $\bar{u}[\bar{s}, \bar{v}]$ et $\bar{f}[T, \bar{v}]$. Le rapport γ de leurs pentes est une fonction d'état de p et de \bar{v} :

$$\gamma = \gamma[p, \bar{v}] = \frac{\partial p[\bar{s}, \bar{v}]/\partial \bar{v}}{\partial p[T, \bar{v}]/\partial \bar{v}} = \frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_v} = \frac{\bar{a}_S}{\bar{a}_{(T)}} \geq 1 \quad (4.9.5)$$

comme démontré précédemment.

Le point qui importe est que ce rapport reste défini quand on s'approche de l'isotherme limite $T = +0$ et qu'il tend alors vers sa valeur limite 1. Ce point est établi à condition de bien définir la notion de *phase*. Une phase est bien définie par la différentiabilité de ses fonctions d'état, ces dernières ayant des valeurs différentes d'une phase à l'autre. En d'autres termes, une phase α se distingue d'une phase β si $\bar{u}^\alpha[\dots] \neq \bar{u}^\beta[\dots]$, $\bar{f}^\alpha[\dots] \neq \bar{f}^\beta[\dots]$, etc., avec \bar{u}^α , \bar{u}^β , \bar{f}^α , \bar{f}^β , etc. ... différentiables. Cette condition de différentiabilité des fonctions d'état ne constitue d'ailleurs pas une condition supplémentaire. Dès le départ, en effet, on a supposé la C^∞ différentiabilité des fonctionnelles, qui donnent lieu aux fonctions d'état à l'équilibre statique.

Ainsi, $p[\bar{s}, \bar{v}]$ et $p[T, \bar{v}]$ sont l'une et l'autre différentiables dans la phase appropriée : solide, liquide ou gazeuse dégénérée, et le demeurent lorsqu'on approche de $T = +0$. Leur rapport reste donc défini à cette température.

Mais l'inégalité $\gamma[p, \bar{v}] \geq 1$ implique que chaque isentrope coupe toutes les isothermes. Les isentropes ne peuvent cependant couper l'isotherme $T = +0$, car elle passeraient dans une région non physique. Elle ne peuvent non plus y avoir un point d'arrêt, à cause de la différentiabilité, ni un point de rebroussement, puisqu'il faut que les rapports $(\partial p/\partial \bar{v})_{\bar{s}}$ et $(\partial p/\partial \bar{v})_T$ restent négatifs. La seule solution est que cette isotherme se confonde avec une isentrope enveloppe des autres, c'est-à-dire une isentrope S^0 borne inférieure de sa famille.

On a donc la relation limite

$$\lim_{T \rightarrow +0} \gamma[\bar{s}, \bar{v}] = \lim_{T \rightarrow +0} \gamma[T, \bar{v}] = 1. \quad (4.9.6)$$

Comme nous l'avons dit, le troisième principe fixe alors cette isentrope limite à une valeur finie

$$\text{Nernst} \quad : \quad S^0 > -\infty, \quad (4.9.7)$$

à laquelle Planck donne la valeur 0 pour toute substance pure

$$\text{Planck} \quad : \quad S^0 = 0. \quad (4.9.10)$$

Comme toutes les transformations à $T = +0$ sont alors réversibles, on en conclut que cette température ne peut être atteinte qu'asymptotiquement.

En particulier, aucun cycle de Carnot, dont une des isothermes serait précisément $T = +0$, ne peut fonctionner, comme le montre l'argumentation suivante :

Soit un cycle de Carnot, d'isothermes T_1 et T_0 et d'adiabates S' et S'' : le bilan d'énergie s'écrit

$$-\bar{A} = \bar{Q}_1 + \bar{Q}_0 = T_1(S'' - S') + T_0(S' - S''). \quad (4.9.11)$$

Si le réservoir $\Sigma^{(0)}$ se trouve à la température $T(0) = +0$, alors $\bar{Q}_0 = 0$ (car $S'' - S'$ est fini). On se trouve donc placé devant une contradiction : malgré l'absence de courant de chaleur ($\bar{Q}_0 = 0$), le réservoir $\Sigma^{(0)}$ reçoit une entropie $S'' - S'$! Il faut donc admettre, avec Nernst, qu'un processus isotherme à $T = +0$ se fait à entropie constante :

$$\lim_{T \rightarrow +0} S[T, V] = \lim_{T \rightarrow +0} S[T, p] \equiv S^0 > -\infty, \quad (4.9.12)$$

soit encore

$$\lim_{T \rightarrow +0} \frac{\partial S[T, V]}{\partial V} = \lim_{T \rightarrow +0} \frac{\partial S[T, p]}{\partial p} = 0. \quad (4.9.13)$$

Compte tenu des relations de Maxwell,

$$\frac{\partial S[T, V]}{\partial V} = \frac{\partial p[T, V]}{\partial T} \quad \text{et} \quad \frac{\partial S[T, p]}{\partial p} = \frac{\partial V[T, p]}{\partial T}, \quad (4.9.14)$$

on en déduit que les coefficients d'expansion thermique sont nuls :

$$\lim_{T \rightarrow +0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0 \quad \text{et} \quad \lim_{T \rightarrow +0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0. \quad (4.9.15)$$

De même, d'après les relations (4.5.8) ou (4.5.11) pour la différence des chaleurs spécifiques $\bar{c}_p - \bar{c}_v$, on observe que cette différence disparaît à $T = +0$:

$$\lim_{T \rightarrow +0} \bar{c}_p = \lim_{T \rightarrow +0} \bar{c}_v = \lim_{T \rightarrow +0} \bar{c}[T]. \quad (4.9.16)$$

La valeur de cette limite commune est zéro, comme nous allons l'établir dans la section suivante.

4.10 Potentiel de Gibbs pour une phase condensée

Nous calculerons $\bar{g}^c = \bar{w}^c - T\bar{s}^c$, l'indice c étant mis pour « condensé ». Pour une pression p pas trop grande, nous avons

$$\bar{u}^c[T, p] = \bar{u}^c[T] = \bar{u}^c(0) + \int_0^T dT' \bar{c}[T'] \quad (4.10.1)$$

et

$$\bar{w}^c[T, p] = \bar{u}^c(0) + p\bar{v}^c[T, p] + \int_0^T dT' \bar{c}[T']. \quad (4.10.2)$$

Pour l'entropie $\bar{s}^c[T]$, nous utilisons les résultats du paragraphe précédent :

D'une part

$$\frac{\partial \bar{s}[T, p]}{\partial p} \longrightarrow 0, \quad T \longrightarrow +0. \quad (4.10.3)$$

On admet qu'il en est ainsi jusqu'aux températures habituelles, pour des pressions pas trop élevées.

D'autre part, il existe une entropie minimale \bar{s}_0^c , ce qui donne

$$\bar{s}^c[T, p] = \bar{s}^c[T] = \bar{s}_0^c + \int_0^T dT' \frac{\bar{c}[T']}{T'}. \quad (4.10.4)$$

L'intégrale converge, du moment que $\bar{c}[T]$ tend vers 0 au moins comme $T^{1+\epsilon}$, $\epsilon > 0$ ($\epsilon = 2$: indication donnée par la statistique) ; elle converge vers $3\bar{r}$ pour $T \rightarrow +\infty$.

Par conséquent, nous avons pour \bar{g}^c

$$\bar{g}^c[T, p] = \bar{u}^c(o) + p\bar{v}^c[T, p] + \int_0^T dT' \bar{c}[T'] \left(1 - \frac{T}{T'}\right) - T\bar{s}_0^c. \quad (4.10.5)$$

4.11 Pression de vapeur

L'égalité entre les deux potentiels de Gibbs pour la phase gazeuse $\bar{g}^g[T, p]$ et pour une phase condensée $\bar{g}^c[T, p]$ donne la courbe de coexistence des deux phases $p = p[T]$.

Récrivons l'équation de Clapeyron (4.4.9) avec indices c et g :

$$\frac{dp[T]}{T} = \frac{1}{T} \frac{\bar{q}^{g \leftarrow c}[T, p]}{(\bar{v}^g - \bar{v}^c)[T, p]}. \quad (4.11.1)$$

Pour les volumes spécifiques, d'une part, comme $\bar{v}^c \ll \bar{v}^g$, \bar{v}^c peut être négligé en première approximation ; d'autre part \bar{v}^g est donné par la loi des gaz parfaits

$$\bar{v}^g = \bar{r}T p^{-1}. \quad (4.11.2)$$

Par conséquent, nous obtenons la forme

$$\frac{dp[T]}{p} = \frac{\bar{q}^{g \leftarrow c}}{\bar{r}} \frac{dT}{T^2} \quad (4.11.3)$$

connue sous le nom d'*équation de Clausius-Clapeyron*.

Dans une petite région du diagramme Tp , on peut considérer la chaleur de vaporisation ou de sublimation $\bar{q}^{g \leftarrow c} > 0$ comme une constante. On obtient alors l'intégration approximative :

$$\log p = -\frac{1}{T} \frac{\bar{q}^{g \leftarrow c}}{\bar{r}} = \tau \frac{\bar{q}^{g \leftarrow c}}{\bar{r}}. \quad (4.11.4)$$

Ainsi, dans un diagramme $(\tau, \log p)$, la courbe de pression de vapeur, en première approximation, est une *droite* à pente positive (figure 4.11.1).

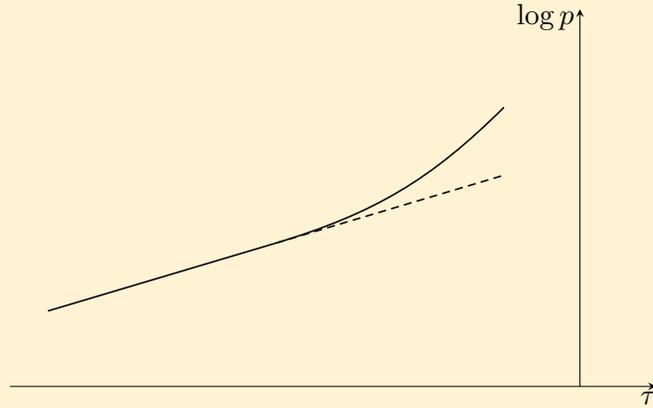


Fig. 4.11.1 Courbe de vapeur $\log p = \log p(\tau)$. La droite est une première approximation.

Une meilleure approximation est obtenue par l'emploi de l'égalité $\bar{g}^g = \mu^g = \mu^c = \bar{g}^c$, c'est-à-dire des formes intégrales obtenues en (4.8.19) et (4.10.5). Dans cette dernière, nous négligerons encore \bar{v}^c et poserons $\bar{u}^c(0) + p\bar{v}^c = \bar{w}^c(0)$.

Nous obtenons alors

$$\begin{aligned} \log p[T] = & -\frac{(\bar{w}^g - \bar{w}^c)(0)}{\bar{r}T} + \frac{\bar{c}_p^g}{\bar{r}} \log T \\ & + \frac{1}{\bar{r}T} \int_0^T dT' \bar{c}^c[T'] \left(1 - \frac{t}{T'}\right) + \frac{\bar{s}_{(1)}^g - \bar{s}_0^c - \bar{c}_p^g}{\bar{r}}. \end{aligned} \quad (4.11.5)$$

Nous définissons la *constante chimique* i par⁽⁵⁾

$$i = \frac{\bar{s}_{(1)}^g - \bar{c}_p^g}{\bar{r}} \quad (4.11.6)$$

en prenant en compte la convention

$$\bar{s}_0^c \equiv 0, \quad (4.11.7)$$

ce qui est toujours possible, puisque l'entropie n'est définie qu'à une constante près et est bornée inférieurement d'après le troisième principe (de Nernst).

Cette *constante chimique* i (ou $\bar{s}_{(1)}^g$) est mesurable, une fois les unités de T et de p fixées, car toutes les grandeurs figurant dans (4.11.5) le sont. Nous rappelons que $\bar{w}(0)$ n'est pas l'enthalpie à $T = +0$, mais une valeur extrapolée. Aussi

$$\bar{q}^{g \leftarrow c}(0) \equiv \bar{w}^g(0) - \bar{w}^c(0) \quad (4.11.8)$$

n'est pas non plus la *chaleur de vaporisation ou de sublimation* à $T = +0$, mais une *valeur extrapolée*.

⁽⁵⁾A ne pas confondre avec la densité d'irréversibilité $i(\vec{x}, t) \geq 0$.

A très basses températures, comme $\bar{c}^c[T] \propto T^3$, l'intégrale peut être négligée et la courbe de pression de vapeur prend la forme (avec passage à la température naturelle $\tau = -1/T$ et $-\tau > 0$) :

$$\log p(\tau) = i + \frac{\bar{q}^{g \leftarrow c}(0)}{\bar{r}} \tau - \frac{\bar{c}_p^g}{\bar{r}} \log(-\tau). \quad (4.11.9)$$

Ainsi, la droite (4.11.4) apparaît comme première approximation de (4.11.9).

Thermocinétique du fluide à plusieurs composantes chimiques

Présentation

Ce chapitre reprend le chapitre 3, mais maintenant la présence de plusieurs composantes chimiques autorise la possibilité de réactions chimiques. L'équilibre doit donc être aussi un équilibre chimique (section 1). Il faut également donner une nouvelle signification à la vitesse \vec{v} : ce sera la vitesse du centre de masse $dm = \sum_A A dn_A$. C'est l'une des conséquences de la conservation forte de substance N_A . L'autre conséquence est l'existence de la loi de Lavoisier : conservation de la masse au cours des réactions chimiques (section 2). Les sections suivantes reprennent le canevas du chapitre correspondant : les $d + 1 + C$ équations de mouvement (section 3), l'équilibre cinétique (section 4) et l'approximation linéaire des équations de mouvement (section 5).

5.1 Fluide à plusieurs composantes chimiques Réactions chimiques

Ce chapitre reprend le chapitre 3, dans le cas maintenant où le fluide est composé de plusieurs substances (composantes chimiques) différentes. Cette pluralité de substances conduit à des résultats nouveaux.

Nous dénombrons les *substances* par la notation

$$A, B, \dots = 1, 2, \dots C \quad (5.1.1)$$

et les différentes *réactions chimiques* qui peuvent se produire entre ces substances par

$$a, b, \dots = 1, 2, \dots r. \quad (5.1.2)$$

Nous introduisons les *quantités de substance* $N_A(t)$, grandeurs extensives, et leurs *densités* $n_A(\vec{x}, t)$. L'équation de continuité correspondante est

$$(\partial_t n_A + \operatorname{div}(\vec{v}n_A + \vec{j}_A) = \rho_A)(\vec{x}, t). \quad (5.1.3)$$

\vec{j}_A est la densité de courant de diffusion de la substance A .

Pour le choix des *variables d'état locales*, procédant par analogie avec la section 3.1, nous prenons l'ensemble des $d + 1 + C$ variables

$$\{v., s, n.\}(\vec{x}, t); \quad d + 1 + C \text{ variables.} \quad (5.1.4)$$

Ce choix conduit à écrire, outre la relation pour la densité d'énergie, cf. (3.1.2),

$$h(\vec{x}) = h[v.(\vec{x}), s(\vec{x}), n.(\vec{x})], \quad (5.1.5)$$

une relation semblable pour la densité de masse :

$$m(\vec{x}) = m[s(\vec{x}), n.(\vec{x})]. \quad (5.1.6)$$

Nous la rendons indépendante des $v.$ afin de lui conserver son caractère de scalaire covariant par rapport au groupe de Galilée $\{G\}$, cf. section 2.5.

5.2 Définition de la vitesse \vec{v} - Loi de Lavoisier

Dans le cas d'une seule composante chimique A , $\vec{v}(\vec{y}, t)$ étant *univoquement définie par la vitesse de l'enceinte* $C(\vec{y}, t) = 0$, ce qui déterminait un *système fermé* par rapport à sa masse $M(t)$. Pour le système contenant $C > 1$ composantes A, B, \dots, C , nous gardons cette *conservation forte de la masse* (conséquence de la covariance par rapport à $\{G\}$) :

$$\dot{m} + m \operatorname{div} \vec{v} = 0. \quad (5.2.1)$$

On se rappelle que dans ce cas, \vec{v} est alors la vitesse de l'élément de masse dm . Mais ici, il faut que cette conservation procède des équations de continuité pour s et pour les C densités n_A, n_B , etc.

$$m = m[s, n.]; \quad \dot{m} = m_s \dot{s} + \sum_A m_{n_A} \dot{n}_A. \quad (5.2.2)$$

Il vient alors, à la place de (5.2.1) :

$$\begin{aligned} & - \left(m_s s + \sum_A m_{n_A} n_A - m \right) \operatorname{div} \vec{v} - m_s \operatorname{div} \vec{j}_s \\ & - \sum_A m_{n_A} \operatorname{div} \vec{j}_A + m_s i + \sum_A m_{n_A} \rho_A = 0^{(1)}. \end{aligned} \quad (5.2.3)$$

⁽¹⁾On devrait écrire, \vec{j}_{n_A} et ρ_{n_A} . Mais, contrairement au cas $m_A \neq m_{n_A}$, il n'y a aucune confusion à simplifier l'indice.

Cette forme implique un certain nombre de résultats importants.

1. — D'abord, il faut poser

$$m_s[s, n.] = 0 \implies m = m[n.]. \quad (5.2.4)$$

En effet, vu que l'expression pour i sortira de l'établissement de l'équation de continuité pour h (section suivante), et que cette expression ne peut d'aucune manière être déduite de (5.2.3), nous sommes obligés de rendre nul son facteur m_s dans cette dernière équation.

2. — D'autre part, \vec{v} étant variable d'état, donc quelconque, il faut que son facteur soit nul également

$$\sum_A m_{n_A} n_A - m = 0. \quad (5.2.5)$$

Il s'ensuit que les m_{n_A} sont des constantes. En effet, dérivons (5.2.5) par rapport à n_B

$$\sum_A m_{n_A n_B} n_A + m_{n_A} \delta_{AB} - m_{n_B} = 0. \quad (5.2.6)$$

Les n_A étant indépendants,

$$m_{n_A n_B} = 0, \quad \forall B, \quad (5.2.7)$$

soit

$$m_{n_A} = \text{cte}_A \equiv A. \quad (5.2.8)$$

Nous attirons l'attention sur la signification nouvelle de A . Alors que jusqu'ici elle désignait la substance (par exemple : H_2 , H_2O , CO_2 , etc), elle représente maintenant la *masse de l'unité de la substance A* et, strictement parlant comme au début de la section 4.8, on devrait la noter A , lorsque l'unité choisie est la mole.

Le choix de ces unités est *arbitraire*. La plupart du temps, on choisit la mole mais pour des raisons qui apparaîtront clairement, nous laisserons, quant à nous, ce choix ouvert.

Remarquons encore que, de même que m , au chapitre 3, est une *variable géométrique*, les n_A le sont dans le cas présent. En effet, supposant que toute substance A présente au moins une phase solide (cristal), on peut en former un cristal correspondant à la masse $1A = A$, puis y découper la partie $n_A A$ (pas de sommation sur l'indice A !), à température T et pression p données. On a bien ainsi une mesure géométrique pour n_A .

3. — Dans (5.2.3), il resterait à annuler

$$\sum_A m_{n_A} (\text{div } \vec{j}_A - \rho_A) = 0. \quad (5.2.9)$$

Ceci n'est pas une condition supplémentaire : on la déduit en effet de (5.2.1) en utilisant la forme (5.2.5) pour m et l'équation de continuité (5.1.3) pour n_A .

Comme les $m_{n_A} \equiv A$ sont indépendantes en théorie phénoménologique, on devrait avoir

$$\operatorname{div} \vec{j}_A = \rho_A, \quad \forall A. \quad (5.2.10)$$

Mais cela réduit alors l'équation de continuité de n_A à

$$\partial_t n_A + \operatorname{div}(\vec{v} n_A) = 0, \quad (5.2.11)$$

c'est-à-dire, dans ce cas, il y a conservation forte pour tout $N_A(t)$ et les réactions chimiques sont, de ce fait, inobservables.

La seule autre possibilité est d'annuler séparément chacun des deux termes entrant dans la somme (5.2.9).

a) D'abord :

$$\sum_A A \rho_A = 0. \quad (5.2.12)$$

C'est la *loi de Lavoisier*, comme le détermine la discussion suivante :

Définissons la réaction chimique a par l'expression



dans laquelle, d'abord, les A' et A'' ne sont que les symboles des substances. Les $\nu_{aA'}$ et les $\nu_{aA''}$ sont des nombres positifs exprimant le nombre d'unités de masse de A *disparus* (pour les $\nu_{aA'}$) et *apparus* (pour les $\nu_{aA''}$) lors de la réaction chimique a .

Quant à la quantité de densité de masse m due à cette même réaction a qui apparaît (en $n_{A''} A''$), elle est donnée par

$$\omega_a(\vec{x}, t) \nu_{aA''} A'', \quad (5.2.14)$$

expression dans laquelle, maintenant, A'' désigne à nouveau la masse de l'unité de la substance apparue A'' , et $\omega_a(\vec{x}, t)$ la *vitesse* au point \vec{x} et à l'instant t de la *réaction chimique* a .

Mais alors, $\omega_a(\vec{x}, t) \nu_{aA''}$ n'est pas autre chose que la partie positive de la densité de source de N_A , soit ρ_A , due à la a -ième réaction.

Récrivant donc (5.2.12), avec A représentant la masse de l'unité de A , il vient :

$$\sum_A A \rho_A = \sum_A A \sum_a \omega_a(\vec{x}, t) \nu_{aA} = 0, \quad (5.2.15)$$

où les ν_{aA} sont comptés positifs, s'il s'agit de « créations » ($\nu_{aA''}$) et négatifs, s'il s'agit d'« annihilations » ($\nu_{aA'}$) dans la a -ième réaction.

Comme les $\omega_a(\vec{x}, t)$ sont des variables d'état locales (dans le sens de « courants thermodynamiques », cf. section 5.3), elles sont donc indépendantes, de sorte que pour chaque a , on est contraint de poser :

$$\sum_A A \nu_{aA} = 0, \quad \text{pour } \nu_{aA} \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} 0 \quad \forall a \quad (5.2.16 A)$$

ou

$$\sum_{A''} A'' \nu_{aA''} = \sum_{A'} A' \nu_{aA'}, \quad \text{pour } \frac{\nu_{aA''}}{\nu_{aA'}} \geq 0, \quad \forall a. \quad (5.2.16 \quad \begin{matrix} A'' \\ A' \end{matrix})$$

C'est la *loi de Lavoisier*, qui exprime la *conservation de la masse dans toute réaction chimique a*.

Cette loi, vérifiée à la précision expérimentale de l'époque de Lavoisier, ne l'est plus aujourd'hui, même dans les réactions de la chimie ordinaire. Les défauts de masse sont une mesure des énergies de liaison, conformément à la loi d'Einstein « Energie = Masse fois (vitesse de la lumière in vacuo) au carré ». Ils sont caractéristiques des *réactions nucléaires*. Ainsi ces réactions « ultra-chimiques » ne peuvent être interprétées qu'en *thermodynamique relativiste*, puisque c'est la *covariance par rapport au groupe de Galilée* qui nous a conduit à la loi de Lavoisier.

b) Ensuite, l'autre terme donne la condition

$$\sum_A A \operatorname{div} \vec{j}_A = 0. \quad (5.2.17)$$

Imposons la condition plus forte

$$\sum_A A \vec{j}_A = \vec{0}. \quad (5.2.18)$$

Elle va nous permettre de donner à \vec{v} une interprétation cohérente.

Nous posons en effet que *tout le courant de n_A est convectif* avec une vitesse \vec{v}_A , soit :

$$\vec{v} n_A + \vec{j}_A \equiv \vec{v}_A n_A. \quad (5.2.19)$$

Alors l'égalité

$$\vec{\pi} = m\vec{v} = \vec{v} \sum_A A n_A = \sum_A \vec{v}_A A n_A \quad (5.2.20)$$

fait de \vec{v} la *vitesse du centre de masse de l'élément de masse $dm(\vec{x}, t)$* .

$$\vec{v}(\vec{x}, t) = \sum_A A(n_A \vec{v}_A)(\vec{x}, t) / \sum_A A n_A(\vec{x}, t). \quad (5.2.21)$$

5.3 Les $d + 1 + C$ équations de mouvement

Nous procédons comme à la section 3.2. Mais à présent il nous faut tenir compte que le système Σ est *chimiquement ouvert*. En effet, à travers l'enceinte $C(\vec{y}, t) = 0$, il y a un *afflux* $-(d^{\leftarrow} \vec{\sigma}, \vec{j}_A)$ des substances A par élément de surface $d^{\leftarrow} \vec{\sigma}(\vec{y}, t)$.

Le *premier principe* fait donc intervenir un *afflux de travail chimique* C ($P_C = \delta C / \delta t$ en est la puissance et \vec{c} la densité de courant) :

$$\begin{aligned} \dot{H}(t) &= (P_Q + P_A + P_C)(t) \\ &= - \oint (d\vec{\sigma}, \vec{q})(\vec{y}, t) \\ &\quad - \oint (d\vec{\sigma}, \vec{a})(\vec{y}, t) + \int_V (dV \rho_A)(\vec{x}, t) \\ &\quad - \oint (d\vec{\sigma}, \vec{c})(\vec{y}, t). \end{aligned} \quad (5.3.1)$$

Comme pour la chaleur, il n'y a pas de source interne de travail chimique : $\rho_C = 0$.

L'équation de continuité pour h correspondant à (3.2.3) s'écrit

$$\partial_t h \stackrel{\text{doit}}{=} -\partial_k (v^k h + q^k + a^k + c^k) + \rho_A. \quad (5.3.2)$$

Quant à la fluxion locale de h , au lieu de (3.2.1), on a

$$\partial_t h = h^i \partial_t v_i + h_s \partial_t s + \sum_A h_{n_A} \partial_t n_A. \quad (5.3.3)$$

De façon correspondante, la pression locale $p(\vec{x}, t)$, voir (3.2.5), se définit par

$$p \equiv s h_s + \sum_A n_A h_{n_A} - h \quad (5.3.4)$$

et son gradient, voir (3.2.6),

$$\partial_k p = s \partial_k h_s + \sum_A n_A \partial_k h_{n_A} - h^i \partial_k v_i. \quad (5.3.5)$$

Enfin, (3.2.7) donne lieu maintenant à

$$\begin{aligned} \partial_t h &= -\partial_k (v^k h + p v^k + h_s j_S^k + \sum_A h_{n_A} j_A^k) \\ &\quad - h^i m^{-1} k_i^{(ext)} + v^k \partial_k p + h^i m^{-1} \partial_k \tau^k_i \\ &\quad + h_s i + \sum_A h_{n_A} \rho_A + j_S^k \partial_k h_s + \sum_A j_A^k \partial_k h_{n_A}. \end{aligned} \quad (5.3.6)$$

L'identification de la source $\rho_A = k_i^{(ext)} v^i$ redonne (3.2.8) et (3.2.9) :

$$h^i = m v^i \quad \text{et} \quad h[v, s, n.] = \frac{1}{2} m g^{ik} v_i v_k + u[s, n.]^{(2)}. \quad (5.3.7)$$

⁽²⁾Nous prenons en fait $m v^2 / 2 = \sum_A A n_A v^2 / 2$. Nous négligeons donc le terme $\sum_A A n_A (v^A - v)^2 / 2$ qui est toujours petit, parce que nous avons pris comme variable indépendante \vec{v} et non les \vec{v}_A . Dans ce dernier cas, il faudrait se donner les dC équations de mouvement supplémentaires $\partial_t v_A^i = \dots$ (cf. de Groot et Mazur, *Non Equilibrium Thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, 1962).

La même conséquence de cette division de l'énergie en une partie cinétique et une partie interne entraîne les expressions pour p et $\text{grad } p$ correspondant à (3.2.11) et (3.2.12)

$$p = su_s + \sum_A n_A u_{n_A} - u \equiv sT + \sum_A n_A \mu_A - u, \quad (5.3.8)$$

$$\partial_i p = s \partial_i u_s + \sum_A n_A \partial_i u_{n_A} = s \partial_i T + \sum_A n_A \partial_i \mu_A, \quad (5.3.9)$$

avec les définitions correspondant à (3.2.13) et (3.2.14)

$$T(\vec{x}, t) \equiv h_s[v., s, n.] = u_s[s, n.], \quad (5.3.10)$$

$$\mu_A(\vec{x}, t) = h_{n_A}[v., s, n.] - \frac{A v^2}{2} = u_{n_A}[s, n.]. \quad (5.3.11)$$

Pour ramener $\partial_t h$ à une divergence on procède comme de (3.2.16) à (3.2.26). On retrouve précisément (3.2.26) pour les densités de courants \vec{q} et \vec{a} . Il s'ajoute celle de \vec{c} donnée par

$$\vec{c}(\vec{x}, t) \stackrel{\text{doit}}{\equiv} \sum_A (h_{n_A} \vec{j}_A)(\vec{x}, t) = \sum_A (\mu_A \vec{j}_A)(\vec{x}, t)^{(3)}, \quad (5.3.12)$$

densité de courant de travail chimique.

Combinant le reste des termes, on trouve, pour l'irréversibilité i , $1 + r$ termes scalaires, $1 + C$ termes vectoriels et 1 terme tensoriel irréductible, cf. (3.2.29) :

$$\begin{aligned} i(\vec{x}, t) = T^{-1}(\vec{x}, t) & \left(\tau_k^{k(fr)} \frac{1}{d} v^\ell + \sum_a \omega_a \mu_a \right. \\ & + (j_S^i, -\partial_i T) + \sum_A (j_A^i, -\partial_i \mu_A) \\ & \left. + \tau^{ik(fr)(0)} v_{ik}^{(0)} \right) (\vec{x}, t) \geq 0^{(4)}, \end{aligned} \quad (5.3.13)$$

avec la définition de l'affinité μ_a de la réaction chimique a

$$\mu_a(\vec{x}, t) \equiv - \sum_A \nu_{aA} \mu_A(\vec{x}, t) = \sum_{A'} \nu_{aA'} \mu_{A'}(\vec{x}, t) - \sum_{A''} \nu_{aA''} \mu_{A''}(\vec{x}, t) \quad (5.3.14)$$

⁽³⁾ On a utilisé la formule

$$\sum_A h_{n_A} \vec{j}_A = \sum_A \left(\mu_A + \frac{A v^2}{2} \right) \vec{j}_A = \sum_A \mu_A \vec{j}_A + \frac{v^2}{2} \sum_A A \vec{j}_A,$$

où le dernier terme est nul d'après (5.2.18).

⁽⁴⁾ Vu la relation $\sum_A \nu_{aA} A = 0$ et (5.2.15), on a

$$\sum_A h_{n_A} \rho_A = \sum_a \omega_a \sum_A \nu_{aA} \left(\mu_A + \frac{A v^2}{2} \right) \equiv - \sum_a \omega_a \mu_a.$$

qui est une « force thermodynamique » correspondant au « courant thermodynamique » ω_a .

Nous introduisons à nouveau des coefficients phénoménologiques $L_{\alpha\beta}$ de façon à obtenir une forme quadratique pour i . Comme nous avons $1 + r$ termes scalaires et $1 + C$ termes vectoriels, nous ferons courir l'indice a de $0, 1, \dots$ à r et l'indice A de S, A, B, \dots à C .

Dans le cas isotrope, où les $L_{\alpha\beta}$, pour ne dépendre que des scalaires s et n , sont eux-mêmes des scalaires, il y a donc impossibilité de compensation des termes de natures tensorielles différentes. On posera donc pour la partie scalaire :

$$\begin{aligned}\tau_k^k (fr) &= L_{00} \frac{1}{d} v_k^k + \sum_b L_{0b} \mu_b \\ \omega_a &= L_{a0} \frac{1}{d} v_k^k + \sum_b L_{ab} \mu_b\end{aligned}\tag{5.3.15}$$

satisfaisant à la condition

$$\begin{pmatrix} T^{-1} L_{00} & T^{-1} L_{0b} \\ T^{-1} L_{a0} & T^{-1} L_{ab} \end{pmatrix} [s, n.] \geq 0.\tag{5.3.16}$$

Pour la partie vectorielle

$$\begin{aligned}j_S^i &= T^{-1} q^i = -L_{SS} \partial^i T - \sum_B L_{SB} \partial^i \mu_B \\ j_A^i &= -L_{AS} \partial^i T - \sum_B L_{AB} \partial^i \mu_B\end{aligned}\tag{5.3.17}$$

qui satisfait à

$$\begin{pmatrix} T^{-1} L_{SS} & T^{-1} L_{SB} \\ T^{-1} L_{AS} & T^{-1} L_{AB} \end{pmatrix} [s, n.] \geq 0.\tag{5.3.18}$$

Vu la condition (5.2.18), on a de plus $1 + C$ contraintes :

$$\begin{aligned}\sum_A A L_{AS} &= 0 \text{ pour } S \\ \sum_A A L_{AB} &= 0 \text{ pour tout } B.\end{aligned}\tag{5.3.19}$$

Les viscosités restent soumises aux conditions (3.2.39), la comparaison de (5.3.15) avec (3.2.34) donnant

$$\xi' = L_{00}/d^2.\tag{5.3.20}$$

Si les termes non diagonaux dans (5.3.15) disparaissent, ou si on a une seule réaction chimique a , on trouve

$$\omega_a(\vec{x}, t) = (L_{aa} \mu_a)(\vec{x}, t).\tag{5.3.21}$$

D'après la condition (5.3.16), pour $T > 0$, la réaction va donc dans le sens $A'' \leftarrow A'$ (d'après la définition de ω_a), c'est-à-dire du potentiel chimique somme le plus haut

vers le plus bas, ce qui justifie le terme de « potentiel chimique ». Remarquons que, en général, la relation entre les ω_a et les μ_a n'est pas linéaire, car les L_{ab} , L_{a0} et L_{0b} peuvent dépendre des $1 + C$ variables d'état scalaires, par exemple des μ_A et de T .

De même, encore, par comparaison, on obtient pour la conductivité de chaleur

$$\kappa(\vec{x}, t) = (T L_{SS})[T, n.] \geq 0, \quad (5.3.22)$$

mais \vec{q} , ainsi que les \vec{j}_A , dépend des gradients des μ_A et de T . On parle alors de *thermodiffusion*.

Le système des $d + 1 + C$ équations de mouvement, univoquement donné en terme des fonctions scalaires, s'écrit maintenant, cf. (3.2.43) :

$$\begin{aligned} & \left(\partial_t s + \operatorname{div} \left(\vec{v}s - L_{SS} \overrightarrow{\operatorname{grad}} T - \sum_B L_{SB} \overrightarrow{\operatorname{grad}} \mu_B \right) \right) (\vec{x}, t) \\ &= i(\vec{x}, t) \\ &= T^{-1}(\vec{x}, t) \left(\left(L_{00}/d^2 (v^\ell)^\ell \right)^2 + 2 \sum_b (L_{0b}/d) v^\ell \mu_b \right. \\ & \quad \left. + \sum_a \sum_b L_{ab} \mu_a \mu_b \right) \\ & \quad + \left(L_{SS} |\overrightarrow{\operatorname{grad}} T|^2 + 2 \sum_B L_{SB} (\overleftarrow{\operatorname{grad}} T, \overrightarrow{\operatorname{grad}} \mu_B) \right. \\ & \quad \left. + \sum_A \sum_B L_{AB} (\overleftarrow{\operatorname{grad}} \mu_A, \overrightarrow{\operatorname{grad}} \mu_B) \right) \\ & \quad \left. + (2\eta v_{ik}^{(0)} v^{ik(0)}) \right) (\vec{x}, t) \geq 0, \end{aligned} \quad (5.3.23 \text{ s})$$

$$\begin{aligned} & \left(\partial_t n_A + \operatorname{div} \left(\vec{v}n_A - L_{AS} \overrightarrow{\operatorname{grad}} T - \sum_B L_{AB} \overrightarrow{\operatorname{grad}} \mu_A \right) \right) (\vec{x}, t) \\ &= \rho_A(\vec{x}, t) \end{aligned} \quad (5.3.23 \text{ n}_A)$$

$$= \sum_a \nu_{aA} A (L_{a0}/d) v^\ell + \sum_a \sum_b L_{ab} \sum_B (-\nu_{bB} \mu_B),$$

$$\begin{aligned} & \left(\partial_t v_i + v^k \partial_k v_i - \partial_i p - \partial_k (\eta (\partial^k v_i + \partial_i v^k)) \right. \\ & \quad \left. - \partial_i (L_{00}/d) \operatorname{div} \vec{v} + \sum_b L_{0b} \sum_B (-\nu_{bB} \mu_B) \right) (\vec{x}, t) \end{aligned} \quad (5.3.23 \text{ v}_i)$$

$$= k_i^{(ext)}(\vec{x}, t).$$

5.4 Deuxième principe 2b) : l'équilibre cinétique.

Cette section est l'analogie de la section 3.3. La fonctionnelle $\Psi[...]$ dépend maintenant de $d + 1 + C$ fonctions, puisqu'on a une contrainte sur la masse :

$$M = \sum_A A N_A = \sum_A A \int (dV n_A)(\vec{x}, t) = M', \quad (5.4.1)$$

soit :

$$\begin{aligned} \Psi[v(\cdot), s(\cdot), n(\cdot)] &= \int_V (dV \psi)(\vec{x}) \\ &= S + \vartheta H - \zeta^i \Pi_i - \frac{1}{2} \omega^{ik} M_{ik} - \beta \sum_A A N_A \\ &= \text{Max pour } T > 0. \end{aligned} \quad (5.4.2)$$

La condition de stationnarité du premier ordre : $\delta\Psi[...] = 0$ redonne (3.3.2 v_i) et (3.4.2 s) sans changement, c'est-à-dire le mouvement du fluide se fait à vitesse linéaire $\vartheta^{-1} \vec{\zeta}$ et angulaire $-\vartheta^{-1} \vec{\omega}$ constantes et la température $T(\vec{x}) = -\vartheta^{-1}$ y est constante.

En revanche, (3.3.2 m) est remplacé par l'expression

$$\begin{aligned} \psi_{n_A}(\vec{x}) &= \left(\vartheta \left(\frac{A v^2}{2} + u_{n_A} \right) - A v_i (\zeta^i - \omega^{ik} x_k) - \beta A \right) (\vec{x}) \stackrel{\text{doit}}{=} 0 \\ &= \vartheta \left(\mu_A - \frac{A v^2}{2} \right) (\vec{x}) - \beta A (\vec{x}) \stackrel{\text{doit}}{=} 0, \end{aligned} \quad (5.4.3)$$

compte tenu de la définition de $\mu_A(\vec{x})$ et de l'expression de la vitesse (3.3.3 \vec{v}). Ainsi (3.3.3 m) est remplacé par les C équations :

$$\mu_A(\vec{x}) = A \left(\vartheta^{-1} \beta + \frac{v^2}{2} \right) (\vec{x}). \quad (5.4.4)$$

Les potentiels chimiques sont donc proportionnels aux unités de masse A . Leurs gradients ne sont pas nuls

$$\partial_i \mu_A(\vec{x}) = A (v^k \partial_i v_k)(\vec{x}) \neq 0. \quad (5.4.5)$$

La loi de Lavoisier (5.2.16 A) entraîne donc l'équilibre chimique pour tout \vec{x} , puisque les affinités de toutes les réactions chimiques sont nulles.

$$\mu_a(\vec{x}) = - \sum_A \nu_{aA} \mu_A(\vec{x}) = 0, \quad \forall a. \quad (5.4.6)$$

Pour les conditions de minimum ou maximum, données par la deuxième variation de Ψ : $\delta^{(2)}\Psi[...] \leq 0$, la forme quadratique s'écrit maintenant, au lieu de (3.3.11) :

$$\left(\begin{array}{c|cc} \psi^{ik} & \psi_s^i & \psi_{n_B}^i \\ \hline \psi_s^k & \psi_{ss} & \psi_{sn_B} \\ \psi_{n_A}^k & \psi_{n_A s} & \psi_{n_A n_B} \end{array} \right) [v, s, n.] \leq 0. \quad (5.4.7)$$

On retrouve comme précédemment (3.3.12 *ss*) et on en tire que la *capacité de chaleur par unité de volume et à densité de substance constante* $c(\vec{x})$ est non négative.

De même, le *module de compressibilité isentrope* $a_{(S)}(\vec{x})$, défini par

$$a_{(S)}(\vec{x}) = \left(s^2 u_{ss} + 2 \sum_B s n_B u_{n_B} + \sum_A \sum_B n_A n_B u_{n_A n_B} \right) (\vec{x}) \quad (5.4.8)$$

$$(\ = V^{-1} \partial p[S, V, N.] / \partial V(\vec{x}),$$

en remplacement de (3.3.16), se trouve vérifier également (3.3.17), c'est-à-dire avoir le même signe que la température $T(\vec{x})$.

Quant à la condition sur ψ^{ik} , (3.3.12 *ik*), elle s'écrit

$$\{\psi^{ik} = \vartheta^{-1} m g^{ik} = -g^{ik} \sum_A n_A(\vec{x}) / T(\vec{x})\} \leq 0. \quad (5.4.9)$$

On en tire à nouveau que la métrique est définie et que la densité de masse $m(\vec{x})$ a le même signe que la température (3.3.13). Si l'on choisit le cas euclidien $\{g^{ik}\} > 0$, alors *de plus* A et n_A doivent avoir le même signe. On ne perd donc pas en généralité en choisissant les unités de masse toutes positives :

$$A, B, \dots, C \geq 0, \quad (5.4.10)$$

ce qui implique alors

$$n_A(\vec{x}, t), n_B(\vec{x}, t), \dots, n_C(\vec{x}, t) \geq 0. \quad (5.4.11)$$

Quant à la *vérification des équations de mouvement* (5.3.23), contrairement au cas précédent, elle *n'est pas automatiquement réalisée*.

On a encore la nullité de l'irréversibilité $i(\vec{x}, t) = 0$, avec $\tau^{ik(fr)} = 0$ et $\vec{j}_S = \vec{0}$, mais il faut de plus que $\vec{j}_A = \vec{0}$ également. Si on se reporte à l'expression de ces courants donnés par (5.3.17), la non-nullité des $\partial_i \mu_B$ (5.4.5) impose $1+C$ contraintes nouvelles :

$$\begin{aligned} \sum_A L_{SA} A &= 0 \text{ pour } S, \\ \sum_A L_{BA} A &= 0 \text{ pour tous les } B, \end{aligned} \quad (5.4.12)$$

qui sont à rapprocher des contraintes déjà obtenues en (5.3.19).

On constate alors que (5.3.19) et (5.4.12) sont *compatibles avec les relations d'Onsager* sur la symétrie des coefficients phénoménologiques ; elles ne suffisent cependant pas à dériver ces dernières.

5.5 Approximation linéaire des équations de mouvement

Cette section est l'analogie des sections 3.4 et 3.5.

Nous nous plaçons à nouveau à l'équilibre statique $\vec{v}(\vec{x}, t) = \vec{0}$. Comme c'est également un équilibre chimique, puisque $\omega_a(\vec{x}, t) = 0$, donc $\rho_A(\vec{x}, t) = 0$, nous faisons abstraction des réactions chimiques.

Alors la conduction de chaleur $\vec{q} = T\vec{j}_S$ est couplée avec les C courants de diffusion \vec{j}_A . Nous poserons, de ce fait, $s \equiv n_s$, ce qui fera courir l'indice A de 1 à $C + 1$: $A, B, \dots = 1, 2, \dots, C, C + 1$.

Les $C + 1$ équations de mouvement (5.3.23 s et n_A) peuvent être écrites sous la forme

$$\partial_t n_A(\vec{x}, t) = \sum_B \alpha_{AB} \Delta n_B(\vec{x}, t) \quad A, B, \dots = 1, 2, \dots, C + 1, \quad (5.5.1)$$

où α_{AB} est la matrice

$$\left\{ \alpha_{AB} = \sum_{D=1}^{C+1} L_{AD(0)} u_{n_D n_B(0)} \right\} \geq 0 \quad (5.5.2)$$

avec l'indice (0) représentant la valeur d'équilibre, comme à la section 3.4.

La forme est *non négative*, puisque l'on a (5.4.7) et (5.3.16) :

$$\begin{pmatrix} T^{-1} u_{ss} & T^{-1} u_{s n_B} \\ T^{-1} u_{n_A s} & T^{-1} u_{n_A n_B} \end{pmatrix} \geq 0. \quad (5.5.3)$$

Elle est de plus symétrique, $\alpha_{AB} = \alpha_{(AB)}$, si on impose la symétrie des relations d'Onsager. Par une transformation orthogonale, $O_{AB} = O_{BA}^{-1}$, on peut alors diagonaliser (5.5.1) :

$$'n_A = \sum_B O_{AB} m_B, \quad (5.5.4)$$

$$'\alpha_{A'B} = \sum_A \sum_B O_{AA} \alpha_{AB} O_{B'B}^{-1} = \delta_{A'B} \acute{\alpha}_A \geq 0, \quad (5.5.5)$$

de façon à obtenir $1 + C$ coefficients non négatifs $\acute{\alpha}_A$. On obtient donc $1 + C \geq 3$ équations du type de l'équation de conduction de chaleur :

$$(\partial_t - \acute{\alpha}_A \Delta)'n_A(\vec{x}, t) = 0, \quad \acute{\alpha}_A \geq 0, \quad (5.5.6)$$

dont les solutions n'existent, pour le cas général et quand les conditions initiales $n_A(\vec{x}, 0)$ sont données, que pour le futur $t \geq +0$. L'équilibre statique n'est atteint que d'une manière asymptotique $n_A(\vec{x}, t \rightarrow \infty) = n_A(0)$.

Quant aux équations pour $\vec{v}(\vec{x}, t) = (\vec{v}_\perp + \vec{v}_\parallel)(\vec{x}, t)$ elles se réduisent au cas $C = 1$ si on pose $L_{AB} = 0$ et si on néglige les réactions chimiques.

Thermostatique du fluide à plusieurs composantes chimiques

Présentation

C'est la reprise de la thermostatique du chapitre 4, avec en plus l'équilibre chimique : à la section 1, les potentiels thermodynamiques et le théorème de Gibbs, avec introduction des *concentrations molaires* et, à la section 2, l'équilibre entre les phases et la règle des phases.

L'équilibre chimique est étudié ensuite dans le gaz parfait (section 3) et dans les solutions diluées (section 4) : il y conduit à la loi *d'action de masse*. Enfin (section 5) certaines propriétés remarquables des solutions diluées sont présentées : pression osmotique, tonométrie, ébullioscopie et cryoscopie.

6.1 Les quatre formes d'équilibre et les quatre potentiels thermodynamiques Théorème de Gibbs

Cette section reprend intégralement la section correspondante 4.1 du fluide à une seule composante chimique. La seule différence provient du fait que la contrainte sur la masse s'écrit maintenant sous forme de C termes

$$M = \sum_A AN_A = M'. \quad (6.1.1)$$

Par conséquent, il faut remplacer systématiquement M par N_A , m par n_A et μ par μ_A . Par exemple, dans la définition de la pression, le terme mu_m est remplacé par la somme $\sum_A n_A u_{n_A}$

$$p[S, V, N.] = \left(su_s + \sum_A n_A u_{n_A} - u \right) [S/V, N./V]. \quad (6.1.2)$$

Aussi, nous n'allons réécrire explicitement que les relations principales et mettre l'accent sur les relations nouvelles qu'implique la possibilité de réactions chimiques entre les C composantes du fluide.

Pour une seule phase, la fonctionnelle s'écrit :

$$\begin{aligned}\Phi[s(\cdot), n(\cdot)] &= \int_V (dV \varphi)(\vec{x}) \\ &= \left(U + \vartheta^{-1} S - \beta \sum_A A n_A - \gamma V \right) [\dots] \\ &= \begin{cases} \text{Min} & \text{si } T \geq 0 \\ \text{Max} & \text{si } T < 0 \end{cases}\end{aligned}\quad (6.1.3)$$

avec la densité

$$\varphi[s(\cdot), n(\cdot)](\vec{x}) = \left(u[s, n] + \vartheta^{-1} s - \beta \sum_A A n_A - \gamma \right)(\vec{x}). \quad (6.1.4)$$

1. — *Energie interne U*

φ_s a la même valeur qu'en (4.1.7 s). Mais

$$\varphi_s = u_{n_A} - \beta A = \mu_A(\vec{x}) - \beta A \stackrel{\text{doit}}{=} 0, \quad \forall A. \quad (6.1.5)$$

D'après la loi de Lavoisier (5.2.16 A), on a, à l'équilibre, les relations supplémentaires

$$\mu_a = - \sum_A \nu_{aA} \mu_A \stackrel{\text{doit}}{=} 0 \quad (6.1.6)$$

données par la nullité des affinités de toutes les réactions chimiques, cf. (5.4.6).

La température T et les C potentiels chimiques μ_A étant constants à l'équilibre, on peut à nouveau exprimer les $C + 1$ variables densités qui sont aussi constantes :

$$s = s[T, \mu.] = S/V, \quad n_A = n_A[T, \mu.] = N_A/V.$$

En les éliminant, on réobtient U comme *fonction d'état* :

$$U[S, V, N.] = V u[S/V, N./V]. \quad (6.1.7)$$

Les $C + 2$ variables naturelles S , V et N_A ont pour conjuguées les variables T , $-p$ et μ_A .

Les relations (4.1.12) sur la capacité de chaleur C_V et (4.1.13) sur le module de compressibilité isentropique $a_{(S)}$ restent valables.

2. — *Energie libre F*

On peut répéter ici tout ce qui a été dit au chapitre 4. F est une fonction $F[T, V, N.]$.

La seule relation à modifier est celle du *travail maximal* (si $T > 0$) récupéré, à savoir (4.1.29). Sous cette forme, il faut que l'enceinte $C(\vec{y}, t)$ qui enferme V soit *imperméable* pour toutes les substances, ou alors, il est nécessaire d'ajouter un terme dû au travail chimique δC ; alors :

$$-\delta\mathcal{A} - \delta C \leq -\delta F \quad (\text{si } T > 0). \quad (6.1.8)$$

3. — Enthalpie W

Rien de spécial à signaler. W est encore la fonction

$$W[S, p, N].$$

4. — Enthalpie libre G

La fonction d'état $G = G[T, p, N]$ a pour variables naturelles T , p et les N_A au nombre de C . Le théorème de Gibbs, toujours valable, fait intervenir un concept nouveau, celui des *concentrations molaires* c_A :

$$c_A = N_A/N, \quad N = \sum_A N_A, \quad 1 = \sum_A c_A. \quad (6.1.9)$$

Elles constituent un *système de $C - 1$ variables libres* seulement. On voit immédiatement qu'elles ne sont pas affectées si on multiplie toutes les quantités N_A par un même facteur λ . Mais G étant extensive, on a

$$\lambda G[T, p, N] = G[T, p, \lambda N], \quad (6.1.10)$$

relation qui, dérivée par rapport à λ , conduit à

$$\begin{aligned} G[T, p, N] &= \sum_A \left(\partial G[T, p, \lambda N] / \partial(\lambda N_A) \right) \partial(\lambda N_A) / \partial \lambda \\ &= \sum_A \mu_A[T, p, N] N_A \end{aligned} \quad (6.1.11)$$

qui exprime l'indépendance des μ_A par rapport à λ .

D'autre part :

$$\partial G[T, p, N] / \partial N_A = \mu_A[T, p, N]. \quad (6.1.12)$$

Par conséquent, les μ_A ne dépendent pas de $2 + C$ variables (T , p et les N_A au nombre de C) mais seulement de T , p et des $C - 1$ concentrations libres c_A et donc :

$$G[T, p, N] = \sum_A N_A \mu_A[T, p, c]. \quad (6.1.13)$$

Si nous nous ramenons alors au système des r équations (6.1.6), à T et p données, le nombre des variables libres, les $C - 1$ concentrations c_A (l'une d'elles est éliminée par la relation $\sum_A c_A = 1$), impose la condition suivante au nombre r des réactions chimiques possibles entre C substances A, B, \dots, C :

$$0 \leq r \leq C - 1. \quad (6.1.14)$$

6.2 Equilibre entre différentes phases - Règle de phases

Pour U , F et W , on reprendra tel quel la section 4.3. Dans l'expression de la variation de ces grandeurs, le dernier terme devient

$$\sum_{\alpha} \sum_A (\mu_A^{\alpha} - \mu_A^{\phi}) \delta N_A^{\alpha}.$$

On obtient donc

$$T^{\alpha} = T^{\phi} = T, \quad p^{\alpha} = p^{\phi} = p, \quad \mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\phi} = \mu_A. \quad (6.2.1)$$

Si l'équilibre chimique (6.1.6) est réalisé dans une des phases, il l'est alors dans toutes.

Pour G , on se trouve devant $C(\phi - 1)$ équations

$$\mu_A^{\alpha}[T, p, c^{\alpha}] = \mu_A^{\phi}[T, p, c^{\alpha}] \quad (6.2.2)$$

pour l'équilibre entre les ϕ phases.

Ces équations contiennent, comme signalé en (6.1.13), $(C - 1)\phi + 2$ variables indépendantes : $(C - 1)\phi$ concentrations $c_A^{\alpha} = N_A^{\alpha}/N^{\alpha}$ et p , T . Le nombre d'équations ne pouvant dépasser celui des variables, il vient l'inégalité $(C - 1)\phi + 2 \geq C(\phi - 1)$, soit

$$\phi \leq C + 2. \quad (6.2.3)$$

Si $\phi = C + 2$, on a affaire à un *point multiple*, où les c_A^{α} , p et T sont univoquement déterminés. Par exemple, pour $C = 2$, $\phi = 4$: deux phases solides (cristaux de A et de B), une solution liquide et la vapeur.

6.3 Equilibre chimique dans un gaz parfait

L'équilibre chimique requiert que les $r \leq C - 1$ équations (6.1.6) soient satisfaites. Il nous faut donc calculer les C potentiels chimiques $\mu_A^g[T, p, c^g]$ du gaz parfait.

Pour cela, nous recourons à un « Gedanken-Experiment » (ou expérience idéalisée), celui des *boîtes de Van t'Hoff*.

Considérons C cylindres de même forme et d'égal volume V . Chacun d'eux est entouré d'une enceinte $C_A(\vec{y}) = 0$, l'indice précisant que cette enceinte est *impermeable* à la substance A mais *perméable* à toutes les autres $B \neq A$. Les températures sont toutes égales $T_A = T$, ($A = 1, 2, \dots, C$). La boîte d'enceinte $C_A(\vec{y}) = 0$ contient N_A moles de la substance A ($A = 1, 2, \dots, C$) (cf. figure 6.3.1).

Considérons d'abord les C boîtes séparément. La loi des gaz parfait (4.8.4) et (4.8.5) s'applique alors à chacune d'elles :

$$V p_A = N_A \bar{r} T, \quad W_A = N_A \bar{w}_A^g [T], \quad S_A = N_A \bar{s}_A^g [T, p_A]. \quad (6.3.1)$$

La constante des gaz \bar{r} a partout la même valeur, puisqu'elle définit le nombre de moles N_A pour tout A , selon la section 4.8. Les $\bar{w}_A^g[T]$ et $\bar{s}_A^g[T]$ sont les grandeurs molaires :

$$\bar{w}_A^g[T] = \bar{w}_{g(0)}^A + \bar{c}_{pA}T, \quad \bar{s}_A^g[T, p_A] = \bar{c}_{pA} \log T - \bar{r} \log p_A + \bar{s}_{A(1)}^g. \quad (6.3.2)$$

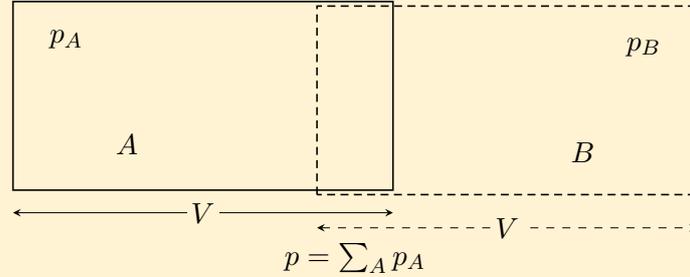


Fig. 6.3.1 Expérience idéale des boîtes de Van t'Hoff.

Par la pensée, superposons maintenant les C boîtes, conformément à la figure 6.3.1. Cette opération est *réversible*, donc l'entropie reste constante :

$$S = \sum_A N_A \bar{s}_A^g[T, p_A]. \quad (6.3.3)$$

En outre, l'opération se fait sans échange de travail \bar{A} ni de chaleur \bar{Q} , ce qui entraîne la constance de W

$$W = \sum_A N_A \bar{w}_A^g[T]. \quad (6.3.4)$$

L'enceinte obtenue par superposition est imperméable à tout A et contient N moles. La pression totale vaut donc :

$$p = V^{-1} \bar{r} T N[T] = \sum_A p_A[T]. \quad (6.3.5)$$

On appelle p_A la *pression partielle due à A* :

$$p_A[T] = \frac{N_A[T]}{N[T]} p = c_A[T] p[T]. \quad (6.3.6)$$

Formant le potentiel de Gibbs, utilisant les relations (6.3.4), (6.3.3) et (6.3.2) et éliminant $\log p_A = \log p + \log c_A$, on trouve

$$\begin{aligned} G &= W - TS = \sum_A N_A (\bar{w}_A^g[T] - T \bar{s}_A^g[T, p] + \bar{r} T \log c_A) \\ &= \sum_A N_A (\bar{g}_A^g[T, p] + \bar{r} T \log c_A) \equiv \sum_A N_A \mu_A^g[T, p, c], \end{aligned} \quad (6.3.7)$$

soit la relation désirée

$$\mu_A^g[T, p, c] = \bar{g}_A^g[T, p] + \bar{r} T \log c_A. \quad (6.3.8)$$

Donc le potentiel chimique de A , à T et p fixés, ne dépend que de la seule concentration c_A .

Notre expérience est idéalisée au moins pour deux raisons. La première est que les parois *semi-perméables* envisagées ne peuvent être réalisées que pour certains mélanges de substances. La seconde est que nous supposons, lors de la superposition, que *les r réactions chimiques ne se produisent pas*.

Nos r équations de l'équilibre chimique s'écrivent à l'aide de (6.3.8)

$$\begin{aligned}\mu_a &= -\sum_A \nu_{aA} \mu_A^g[T, p, c_A] \\ &= -\sum_A \nu_{aA} \bar{g}_A^g[T, p] + \bar{r}T \sum_A \nu_{aA} \log c_A \equiv 0,\end{aligned}\tag{6.3.9}$$

soit encore, cf. (5.2.16) :

$$\begin{aligned}\prod_A c_A^{\nu_{aA}} &= \frac{\prod_{A''} c_{A''}^{\nu_{aA''}}}{\prod_{A'} c_{A'}^{\nu_{aA'}}} = \exp\left(-\sum_A \nu_{aA} \bar{g}_A^g[T, p] / \bar{r}T\right) \\ &\equiv K_a[T, p] \quad a, b, \dots, 1, 2, \dots, r.\end{aligned}\tag{6.3.10}$$

La loi (6.3.9) ou (6.3.10) s'appelle *la loi d'action de masse* (Guldberg et Waage).

À T et p données, les $K_a[T, p]$ sont des constantes d'équilibre. Il est intéressant d'en étudier les variations lorsqu'on déplace l'équilibre en modifiant soit T soit p , l'autre variable restant fixe.

Laissons d'abord p constante. Alors on a

$$\begin{aligned}\partial \log K_a[T, p] / \partial T &= -\sum_A (\nu_{aA} (\partial \bar{g}_A^g[T, p] / \partial T) / \bar{r}T - \bar{g}_A^g / \bar{r}T^2) \\ &= \sum_A \nu_{aA} \bar{w}_A^g[T] / \bar{r}T^2 \equiv \bar{q}_a[T] / \bar{r}T^2.\end{aligned}\tag{6.3.11}$$

On a utilisé la relation (4.2.5 T) et la définition de l'enthalpie molaire $\bar{g}_A = \bar{w}_A - T\bar{s}_A$. $\bar{q}_a[T]$ est ainsi *la chaleur fournie à Σ par la réaction a pour une mole du mélange* ($\delta N_A = \nu_{aA} \geq 0$). Si $\bar{q}_a[T] > 0$ (resp. $T < 0$), on peut énoncer la règle de déplacement suivante :

Si, à $p = \text{cte}$, on augmente la température T , pour une réaction endothermique, le système évolue de façon à augmenter le rapport entre le produit des concentrations finales et le produit des concentrations initiales.

Laissons maintenant $T = \text{cte}$ et faisons varier p ; on a

$$\begin{aligned}\partial \log K_a[T, p] / \partial p &= -\sum_A \nu_{aA} (\partial \bar{g}_A^g[T, p] / \partial p) / \bar{r}T \\ &= -\sum_A \nu_{aA} \bar{v}_A^g / \bar{r}T = -p^{-1} \sum_A \nu_{aA}.\end{aligned}\tag{6.3.12}$$

On a utilisé (4.2.5 p) et l'équation des gaz parfaits. Comme $p > 0$, on peut énoncer la règle suivante :

Si $\sum_A \nu_{aA} = \sum_{A''} \nu_{aA''} - \sum_{A'} \nu_{aA'} > 0$, c'est-à-dire si le nombre de moles $N = \sum_A N_A$ augmente lors de la réaction a , le rapport entre les produits des concentrations finales et des concentrations initiales diminue.

Les deux équations (6.3.11) et (6.3.12) sont facilement intégrables, ce qui introduira une constante d'intégration à déterminer. Mais la connaissance des $\bar{g}_A^g[T, p]$, cf. (4.8.19), nous permet d'éviter cette opération : par substitution dans (6.3.10), on obtient

$$\log K_a[T, p] = -\sum_A \nu_{aA} \left((\bar{w}_{A(0)}^g / \bar{r}T) - (\bar{c}_{pA} / \bar{r}) \log T + \log p \right) + i_a. \quad (6.3.13)$$

La constante d'intégration i_a est reliée aux constantes chimiques i_A de chacune des substances par

$$i_a = -\sum_A \nu_{aA} i_A, \quad i_A = (\bar{s}_{A(1)}^g - \bar{c}_{pA}) / \bar{r}, \quad (6.3.14)$$

si on a introduit la constante de normalisation $\bar{s}_{A(0)}^c = 0$ pour chaque substance.

Si nous reprenons l'expression (6.3.3) de l'entropie pour le mélange, mais comme fonction de la pression p cette fois-ci, nous sommes conduits à une autre expérience avec des boîtes. En effet, l'utilisation de (6.3.6) pour l'entropie molaire (6.3.2) nous donne

$$\bar{s}_A^g[T, p] = \bar{c}_{pA} \log T - \bar{r} \log p + \bar{s}_{A(1)}^g \quad (6.3.15)$$

et par conséquent

$$S_{\text{mélange}}^g[T, p, N.] = \sum_A N_A \bar{s}_A^g[T, p_A] = \sum_A N_A (\bar{s}_A^g[T, p] - \bar{r} \log c_A). \quad (6.3.16)$$

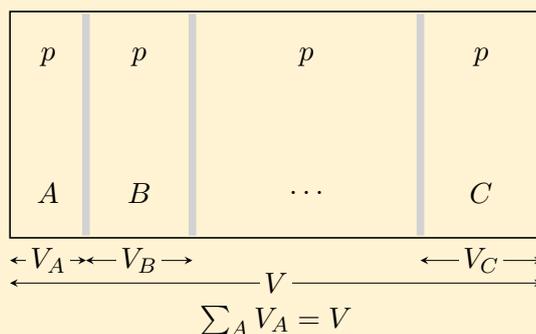


Fig. 6.3.2 La boîte à parois de séparation.

Le premier terme de la dernière expression, soit

$$S_{\text{séparé}}^g[T, p, N.] = \sum_A N_A \bar{s}_A^g[T, p], \quad (6.3.17)$$

est l'expression de l'entropie d'un système de C boîtes étanches, de volume respectif $V_A = c_A V$, dans lesquels règne la même pression p (car $N_A[T] \bar{r}T = pV_A = p_A V$), cf. figure 6.3.1.

On peut alors, à $V = \sum_A V_A = \text{cte}$, retirer $C - 1$ parois de séparation pour obtenir le mélange. Cette opération est *irréversible*, puisqu'elle s'accompagne d'un accroissement d'entropie

$$(S_{\text{mélange}}^g - S_{\text{séparé}}^g)[T, p, N.] = \bar{r} \sum_A N_A \log c_A^{-1} \geq 0. \quad (6.3.18)$$

Cette opération est réalisable. On voit qu'il n'est pas équivalent de réaliser un mélange de gaz soit par superposition de boîtes de même volume V et de pression partielle p_A (expérience idéale, réversible) soit par juxtaposition de boîtes de même pression mais de volume partiel V_A (expérience réalisable, réversible).

6.4 Equilibre chimique dans une solution diluée

A beaucoup d'égards, la solution diluée ressemble au gaz parfait. Elle est réalisée lorsqu'une des composantes chimiques, le *dissolvant* D , est prépondérant par rapport aux autres, dits *solutés* :

$$\text{solution diluée : } N_A/N_D \ll 1 \text{ pour } A, B, \dots \neq D. \quad (6.4.1)$$

On peut alors procéder au développement de Taylor des grandeurs extensives selon les $C - 1$ variables N_A/N_D . Faisons-le pour U et V , ce qui nous permettra de connaître W et la chaleur de dissolution à T , p et N_A ($A \neq D$) constantes (\sum'_A indique la sommation sur $A \neq D$) :

$$\begin{aligned} U[T, p, N.] &= N_D \bar{u}[T, p, N/N_D] \\ &= N_D (\bar{u}[T, p, 0] + \sum'_A \frac{N_A}{N_D} \bar{u}_A[T, p, 0] + \dots) \\ &\stackrel{\text{def}}{=} N_D \bar{u}_D[T, p] + \sum'_A N_A \bar{u}_A[T, p] + \dots \\ &= \sum_A N_A \bar{u}_A[T, p] + \dots \end{aligned} \quad (6.4.2)$$

De la même façon

$$V[T, p, N.] \simeq \sum_A N_A [T] \bar{v}_A[T, p]. \quad (6.4.3)$$

Le critère qui permet de voir si ce cas limite est bien réalisé consiste à augmenter le dissolvant $N_D \rightarrow N_D + 1$ et à comparer les enthalpies W et W' à T , p et $N_A[T]$ ($A \neq D$) constantes.

Comme

$$U' \simeq (N_D + 1) \bar{u}_D[T, p] + \sum'_A N_A \bar{u}_A[T, p], \quad (6.4.4)$$

$$V' \simeq (N_D + 1) \bar{v}_D[T, p] + \sum'_A N_A \bar{v}_A[T, p], \quad (6.4.5)$$

cela revient à vérifier que la chaleur de dissolution

$$Q = W' - (W + 1\bar{w}_D) = 0 \quad (6.4.6)$$

est vraiment nulle.

Connaissant W , nous calculons l'entropie $S[T, p, N.]$ pour pouvoir passer à $G[T, p, N.]$. Or, par définition et à $N_A = \text{constante}$ pour tout A ,

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU + pdV}{T} = \sum_A N_A \left(\frac{d\bar{u}_A + pd\bar{v}_A}{T} \right) [T, p] \\ &\equiv \sum_A N_A d\bar{s}_A [T, p]. \end{aligned} \quad (6.4.7)$$

L'intégration des $d\bar{s}_A [T, p]$ étant toujours possible, on trouve

$$S[T, p, N.] = \sum_A N_A \bar{s}_A [T, p] + \varphi[N]. \quad (6.4.8)$$

$\varphi[N.]$ est la constante d'intégration fonction des N_A seulement. Pour la déterminer, nous allons recourir à un « Gedanken-Experiment » : élevons T et diminuons p jusqu'à ce que la solution devienne un mélange de gaz parfaits, tout en gardant les c_A constantes ! L'entropie est alors donnée par (6.3.16), c'est-à-dire $\bar{s}_A [T, p]$ devient $\bar{s}_A^g [T, p]$, tandis que $\varphi[N.]$ devient $-\bar{r} \sum_A N_A \log c_A$. Revenant à la solution, nous prendrons pour $G[T, p, N.]$ une formule formellement identique à celle valable pour le mélange de gaz parfaits (6.3.7) et (6.3.8) :

$$G[T, p, N.] = \sum_A N_A \mu_A [T, p, c.] = \sum_A N_A (\bar{g}_A [T, p] + \bar{r}T \log c_A). \quad (6.4.9)$$

De même

$$W[T, p, N.] = \sum_A N_A \bar{w}_A [T, p]; \quad \bar{w}_A = \bar{u}_A + p\bar{v}_A. \quad (6.4.10)$$

Il faut remarquer que les $\bar{\mu}_A [T, p, c.]$, $\bar{g}_A [T, p]$ et $\bar{w}_A [T, p]$ sont des potentiels plus généraux que ceux des gaz parfaits (en particulier, \bar{w}_A dépend aussi de p , contrairement à \bar{w}_A^g).

Pour l'équilibre chimique, la loi d'action de masse reste donc valable, cf. (6.3.9) et (6.3.10).

Pour la dépendance de la constante d'équilibre $K_a [T, p]$, la relation (6.3.11) reste valable, avec maintenant $\bar{w}_A [T, p]$ et $\bar{q}_a [T, p]$ fonctions de T et de p . Les relations (6.3.12) et (6.3.13) restent aussi valables. Pour la symétrie, on a avantage à écrire

$$\partial(\log K_a [T, p]) / \partial p = -\bar{v}_a [T, p] / \bar{r}T, \quad (6.4.11)$$

où $\bar{v}_a [T, p] = \sum_A \nu_{aA} \bar{v}_A [T, p]$ est l'augmentation de volume pour la réaction chimique *a par unité de moles* ($\delta N_A = \nu_{aA} \gtrless 0$, analogiquement à $\bar{q}_a [T]$).

Les solutions diluées auxquelles s'appliquent les équations dérivées ci-dessus sont des solutions aussi bien solides, liquides que gazeuses (avec des gaz non parfaits).

6.5 Propriétés des solutions diluées

L'analogie d'une solution diluée avec un gaz parfait se poursuit dans le cas d'un système à deux phases, dont l'une est la solution dans un solvant D d'un ou de plusieurs solutés $A, B, \dots \neq D$.

1. — *Pression osmotique*

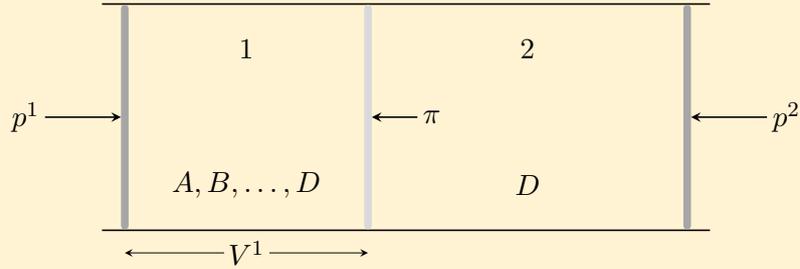


Fig. 6.5.1 Pression osmotique $\pi = p^1 - p^2 > 0$ exercée sur une paroi perméable au solvant D et imperméable aux solutés $A, B, \dots \neq D$.

Considérons d'abord l'équilibre entre deux phases *liquides* 1 et 2 (cf. figure 6.5.1), séparées par un piston *semi-perméable* (c'est-à-dire perméable au solvant D et imperméable aux solutés $A, B, \dots \neq D$). 1 est une solution *diluée* de A, B, \dots ; 2 ne contient que le solvant D .

Par rapport au solvant D , l'équilibre est donné par l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases, soit

$$\mu_D^1[T, p^1] = \mu_D^2[T, p^2]. \quad (6.5.1)$$

Sur le piston s'exerce alors la *pression osmotique* :

$$\pi = p^1 - p^2. \quad (6.5.2)$$

La relation pour l'enthalpie libre (6.4.9) nous permet d'exprimer la condition d'équilibre (6.5.1) en tenant compte de la grande dilution des $A \neq D$ dans D : $N_A/N_D \ll 1$ pour $A \neq D$. On utilise le développement $\log(1+x) \simeq x$ pour $x \ll 1$ et l'on obtient :

$$\begin{aligned} \mu_D^1[T, p^1] &= \bar{g}_D[T, p^1] + \bar{r}T \log c_D \\ &= \bar{g}_D[T, p^1] + \bar{r}T \log \left(N_D / (N_D + \sum'_A N_A) \right) \\ &\simeq \bar{g}_D[T, p^1] - \bar{r}T \left(\sum'_A N_A / N_D \right) \\ &= \bar{g}_D[T, p^2] + 0 = \mu_D^2[T, p^2]. \end{aligned} \quad (6.5.3)$$

En développant, nous obtenons en première approximation, d'après (4.2.5 p) :

$$\begin{aligned} \bar{g}_D[T, p^1] - \bar{g}_D[T, p^2] &\simeq (p^1 - p^2) \partial \bar{g}_D[T, p^1] / \partial p^1 \\ &= \pi \bar{v}_D[T, p^1] = \bar{r}T \left(\sum'_A N_A / N_D \right). \end{aligned} \quad (6.6.4)$$

L'extrême dilution des $A \neq D$ entraîne que $N_D \bar{v}_D \simeq V^1$ est le *volume de la solution en phase 1*. On est ainsi conduit à la relation

$$\pi V^1 = \bar{r}T \sum_A' N_A [T]. \quad (6.5.5)$$

π , V^1 et les N_A ($A \neq D$) satisfont à la même équation qu'un mélange de gaz dans lequel les $N = \sum_A' N_A$ moles seraient enfermées dans un volume V^1 .

2. — Diminution de la pression de vapeur, augmentation de la température d'ébullition et diminution de la température de liquéfaction

Plaçons-nous maintenant dans le cas de l'équilibre entre une phase liquide ℓ , qui est celle de la solution diluée, et une autre phase non liquide β (gazeuse g ou solide s) du seul solvant D .

L'équilibre du solvant pur donne lieu à une courbe de pression $p^*(T^*)$, solution de

$$(\bar{g}_D^\beta - \bar{g}_D^\ell)[T^*, p^*] = 0. \quad (6.5.6)$$

Lorsque l'on dissout dans la phase ℓ N_A moles de A , N_B moles de B , etc ($A, B \dots \neq D$), cette relation se transforme comme (6.5.3) et devient :

$$(\mu_D^\beta - \mu_D^\ell)[T, p, c^\ell] = \left(\bar{g}_D^\beta - \left(\bar{g}_D^\ell - \bar{r}T \left(\sum_A' N_A^\ell / N_D^\ell \right) \right) \right) [T, p] = 0. \quad (6.5.7)$$

Par les mêmes arguments, nous obtenons en première approximation :

$$\begin{aligned} & \left((\partial \bar{g}_D^\beta / \partial T)_p - (\partial \bar{g}_D^\ell / \partial T)_p \right) [T^*, p^*] (T - T^*) \\ & + \left((\partial \bar{g}_D^\beta / \partial p)_T - (\partial \bar{g}_D^\ell / \partial p)_T \right) [T^*, p^*] (p - p^*) \\ & + \bar{r}T \left(\sum_A' N_A^\ell / N_D^\ell \right) \\ & = -(\bar{s}_D^\beta - \bar{s}_D^\ell) [T^*, p^*] (T - T^*) + (\bar{v}_D^\beta - \bar{v}_D^\ell) [T^*, p^*] (p - p^*) \\ & + \bar{r}T \left(\sum_A' N_A^\ell / N_D^\ell \right). \end{aligned} \quad (6.5.8)$$

a) Considérons d'abord la *température comme donnée* $T = T^*$. On observe alors une variation de la pression d'équilibre qui vaut

$$\delta p(T^*) = p(T^*) - p^*(T^*) = -\frac{\bar{r}T^*}{\bar{v}_D^\beta - \bar{v}_D^\ell} [T^*, p^*(T^*)] \frac{1}{N_D^\ell} \sum_A' N_A^\ell. \quad (6.5.9)$$

Si l'autre phase est *gazeuse* ($\beta = g$), on peut négliger \bar{v}_D^ℓ devant $\bar{v}_D^g = \bar{r}T^* p^{*-1}$. On observe alors une variation de la pression de vapeur

$$\delta p[T^*] = -p^*(T^*) \frac{1}{N_D^\ell} \sum_A' N_A^\ell < 0. \quad (6.5.10)$$

La pression de vapeur d'une solution diminue.

La diminution relative $-(\delta p/p^*)(T^*)$ est égale au rapport du nombre de moles dissoutes à celui de moles du solvant.

Si l'autre phase est *solide* ($\beta = s$), la courbe est celle de solidification et la différence dépend du signe de $(\bar{v}_D^s - \bar{v}_D^\ell)[T^*, p^*(T^*)]$.

b) Considérons ensuite la *pression comme donnée* $p = p^*$. On observe alors une variation dans la température d'équilibre :

$$\delta T(p^*) = (T - T^*)(p^*) = \frac{\bar{r}T^{*2}}{\bar{q}_D^{\beta \leftarrow \ell}} [T^*(p^*), p^*] \frac{1}{N_D^\ell} \sum_A 'N_A^\ell. \quad (6.5.11)$$

Pour le *point d'ébullition* (alors $\beta = g$), on a toujours $\bar{q}_D^{g \leftarrow \ell} [T^*, p^*] > 0$, soit une *augmentation* $\delta T(p^*) > 0$ de la température. Pour le *point de liquéfaction* (alors $\beta = s$), on a de même $\bar{q}_D^{s \leftarrow \ell} < 0$, soit une *diminution* de la température. Dans les deux cas, la variation de la température est proportionnelle au rapport du nombre de moles dissoutes à celui de moles du solvant.

Cette proportionnalité d'ailleurs, aussi bien en a) qu'en b), fait de la simple mesure d'un $\delta p(T^*)$ ou d'un $\delta T(p^*)$ le moyen de déterminer la *masse molaire* d'une substance A qu'on ne peut pas obtenir dans l'approximation du gaz parfait : cette détermination sera obtenue en dissolvant une masse mesurée de A dans un solvant D de caractéristiques connues (masse molaire, chaleur de vaporisation et de liquéfaction). Il faut cependant prendre garde que A ne se décompose pas dans la solution, comme dans le cas de la dissociation électrolytique d'un sel : le nombre des particules dans la solution ne serait alors plus donné par celui des moles introduites.

Corps solide déformable à une seule composante chimique

Présentation

Le traitement du système continu fluide à une seule composante chimique qu'on a donné aux chapitre 2 et 3 peut être repris, avec quelques modifications, pour un solide à une seule composante chimique, soumis à de petites déformations. Au lieu de fixer le référentiel à l'espace (point de vue eulerien), on le fixe à une configuration initiale du solide (point de vue lagrangien) (section 1). Il en résulte une disparition du courant de convection et une simplification des équations de continuité. Les variables d'état locales du solide déformable étant choisies, on passe à leurs équations de mouvement (section 2). Parallèlement à la section 3.2, on obtient la même forme quadratique pour la densité d'irréversibilité $i(\vec{x}, t)$ et, pour un solide isotrope, les mêmes conditions de signe pour la conductivité de chaleur κ et les viscosités longitudinale ξ et transversale η . A la section 3, on passe à l'équilibre élastostatique, dont on obtient une condition de signe pour les modules d'élasticité relativement au signe de la température absolue. Cet équilibre est unique. A la section 4, on étudie plus en détail les différents modules d'élasticité : de Lamé, de Young, de Poisson. Enfin, à la section 5, le cas d'un milieu solide, homogène et isotrope conduit à des équations d'ondes élastiques, qui sont de la forme des équations longitudinales de la section 3.4.

7.1 Le solide déformable à une seule composante chimique

Le traitement du fluide à une seule composante chimique présenté aux chapitre 2 et 3 peut être étendu au solide déformable à une seule composante chimique. Il est simplement plus avantageux de renoncer à la description eulerienne pour adopter celle de Lagrange. Par commodité, nous allons reprendre ces deux descriptions en les comparant l'une à l'autre.

Dans la description *eulerienne* qui convient donc bien au *fluide*, le *référentiel* est attaché à l'*espace physique* \mathbb{R}^d . Cet espace est le siège de champs physiques (des densités de grandeurs physiques), de champs de vitesses et de déplacement. Ainsi, les points $\vec{x} \in \mathbb{R}^d$, fixes, appartiennent à des *lignes de courants* $\vec{z}(t) = \vec{x}$, solutions d'équations différentielles. Le système physique est alors donné comme contenu dans une enceinte qui se déplace et se déforme au cours du temps. L'évolution de ce système est donc fixée une fois connues les évolutions des champs et celle de l'enceinte. En particulier, à chaque instant, l'enceinte abandonne certains points et en enferme de nouveaux, tous porteurs des différentes densités, que nous symboliserons ici par la notation générale $f(\vec{x}, t)$. Il en résulte un *courant de convection*, de densité $(\vec{v}f)(\vec{x}, t)$, qui apparaît dans l'équation de continuité

$$(\partial_t f + \partial_k (v^k f + j_F^k)) = \rho_F)(\vec{x}, t). \quad (7.1.1)$$

A côté de la *fluxion locale* de la densité $f(\vec{x}, t)$, soit $\partial_t f(\vec{x}, t)$, on peut définir une *fluxion substantielle* de $f(\vec{x}, t)$, soit $\dot{f}(\vec{x}, t)$. La relation entre ces deux fluxions est la même qui lie dérivée totale et dérivée partielle, soit :

$$\dot{f}(\vec{x}, t) = \partial_t f(\vec{x}, t) + v^k \partial_k f(\vec{x}, t). \quad (7.1.2)$$

Pour la description *lagrangienne*, qui convient au *solide*, le *référentiel* est attaché à une *configuration initiale* du système. Les points \vec{x}_0 appartiennent au système : c'est l'ensemble des *points matériels* dont est constitué le système ; ce sont donc tous des *points remarquables*. L'évolution du système est donnée par l'évolution de cet ensemble de points : les vitesses sont celles de ces points. A tout instant, bien qu'elle se déforme et se déplace, l'enceinte qui délimite le système contient toujours le *même nombre de points*. Par conséquent, *il n'y a pas de courant de convection*. Ainsi la variation d'une grandeur extensive $F(t) = \int_{V_0} (dV f)(\vec{x}_0, t)$ est uniquement donnée par

$$\delta F(t) = \int_{V_0} dV(\vec{x}) \delta f(\vec{x}, t), \quad (7.1.3)$$

ce qui conduit à l'équation de continuité sans convection

$$(\partial_t f + \partial_k j_F^k = \rho_F)(\vec{x}, t). \quad (7.1.4)$$

En particulier, en l'absence d'afflux et de source, l'*équation de conservation forte* se réduit à

$$\partial_t f(\vec{x}, t) = 0, \quad \text{soit } f = f(\vec{x}). \quad (7.1.5)$$

De plus, la notion de fluxion substantielle perd son sens et se confond avec celle de fluxion locale :

$$\dot{f}(\vec{x}, t) = \partial_t f(\vec{x}, t). \quad (7.1.6)$$

Ces deux points de vue diffèrent également en ce qui concerne les *déplacements*.

Avec Lagrange, on donne la position initiale des points matériels du système ; soit un point \vec{x}_0 à $t = 0$. Après une durée $t > 0$, le point matériel s'est déplacé en

une nouvelle position \vec{x} , qu'on repère toujours dans le référentiel initial $\{\vec{x}_0\}$. Au point matériel initialement attaché en \vec{x}_0 , on associe le déplacement $\vec{r}(\vec{x}_0, t)$, soit :

$$\text{Lagrange : } \vec{x}(\vec{x}_0, t) = \vec{x}_0 + \vec{r}(\vec{x}_0, t) \text{ pour } t > 0. \quad (7.1.7 L)$$

Avec Euler, au contraire, le point \vec{x} est un point de l'espace physique \mathbb{R}^d au temps t . Pour exprimer la position initiale par rapport au référentiel $\{\vec{x}\}$ au temps t , il faut remonter dans le passé, c'est-à-dire renverser le sens du déplacement $\vec{r}(\vec{x}, t)$, soit :

$$\text{Euler : } \vec{x}_0(\vec{x}, t) = \vec{x} - \vec{r}(\vec{x}, t) \text{ pour } 0 < t. \quad (7.1.7 E)$$

Cette différence va entraîner celle des *tenseurs de déformations*.

En $t = 0$, soient deux points « infiniment » voisins \vec{x}_0 et $\vec{x}_0 + d\vec{x}_0$. Leurs distance est donnée par $d\ell_0^2 = g_{ik} dx_0^i dx_0^k$. A l'instant $t > 0$, ces deux points se sont déplacés respectivement en \vec{x} et $\vec{x} + d\vec{x}$ (on fait donc l'hypothèse que, dans la déformation, *deux points « infiniment » voisins restent « infiniment » voisins*), dont la distance est donnée par $d\ell^2 = g_{ik} dx^i dx^k$ (voir figure 7.1.1). La déformation est donnée par la différence $d\ell^2 - d\ell_0^2$. C'est une forme quadratique en $d\vec{x}_0$ ou en $d\vec{x}$, suivant le point de vue :

$$d\ell^2 - d\ell_0^2 = \begin{cases} 2 \epsilon_{(ik)}(\vec{x}_0) dx_0^i dx_0^k & \text{Lagrange,} \\ 2 \eta_{(ik)}(\vec{x}) dx^i dx^k & \text{Euler,} \end{cases} \quad (7.1.8 \begin{matrix} L \\ E \end{matrix})$$

où $\epsilon_{(ij)}(\vec{x}_0)$, resp. $\eta_{(ik)}(\vec{x})$, est la *tenseur* (symétrique) *des déformations*.

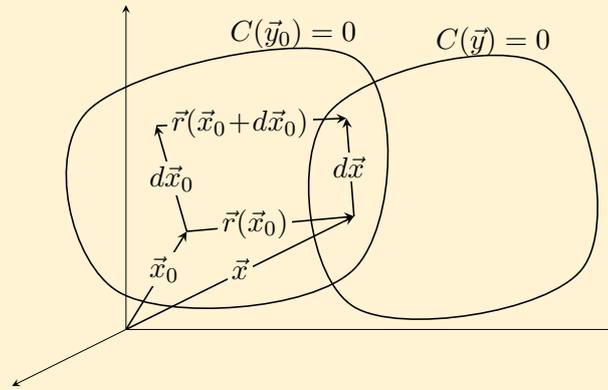


Fig. 7.7.1 Déformation de deux points voisins.

Compte tenu de (7.1.7 L) l'évaluation de $\epsilon_{(ik)}(\vec{x}_0)$ se fait comme suit :

$$dx^i = dx_0^i + \partial_k^0 r^i(\vec{x}_0) dx_0^k = (\delta_k^i + \partial_k^0 r^i)(\vec{x}_0) dx_0^k \text{ avec } \partial_k^0 \equiv \partial / \partial x_0^k, \quad (7.1.9)$$

soit

$$\begin{aligned} d\ell^2 &= g_{ik} dx^i dx^k = d\ell_0^2 + g_{lk} \partial_m^0 r^k dx_0^\ell dx_0^m \\ &\quad + g_{im} \partial_\ell^0 r^i dx_0^\ell dx_0^m + g_{ik} \partial_\ell^0 r^i \partial_m^0 r^k dx_0^\ell dx_0^m, \end{aligned} \quad (7.1.10)$$

ce qui donne

$$\epsilon_{(ik)}(\vec{x}_0) = \frac{1}{2} (\partial_i^0 r_k + \partial_k^0 r_i + \partial_i^0 r^m \partial_k^0 r_m)(\vec{x}_0). \quad (7.1.11)$$

Le même calcul, compte tenu de (7.1.7 E) s'effectue pour $\eta_{(ik)}(\vec{x})$:

$$\eta_{(ik)}(\vec{x}) = \frac{1}{2}(\partial_i r_k + \partial_k r_i - \partial_i r^m \partial_k r_m)(\vec{x}). \quad (7.1.12)$$

Dans l'hypothèse que les déformations sont petites, et donc leurs gradients aussi, les deux tenseurs se ramènent au gradient symétrique de \vec{r} :

$$\gamma_{ik} = \gamma_{(ik)}(\vec{x}) = \frac{1}{2}(\partial_i r_k + \partial_k r_i)(\vec{x}). \quad (7.1.13)$$

Nous abandonnons donc la notation \vec{x}_0 , bien que nous nous attachions désormais exclusivement au point de vue lagrangien.

7.2 Equations de mouvement

L'expérience montre que dans le cas du solide à une seule composante chimique et soumis à de petites déformations, son état local est entièrement décrit par la donnée des variables d'état locales indépendantes suivantes : l'entropie $s(\vec{x}, t)$, la vitesse covariante $\vec{v}(\vec{x}, t)$ des points matériels, et le tenseur des petites déformations $\gamma_{(ik)}(\vec{x}, t)$. Il y a $1 + d + (1/2)d(d + 1)$ variables indépendantes,

$$\text{état du solide pur déformable} \quad : \quad \{s(\vec{x}, t), v(\vec{x}, t), \gamma_{..}(\vec{x}, t)\}. \quad (7.2.1)$$

De même qu'à la section 3.1, les équations de mouvement recherchées pour $s(\vec{x}, t)$ et $\vec{v}(\vec{x}, t)$ proviennent des équations de continuité sans convection, que nous écrivons par commodité :

$$\begin{aligned} \partial_t h + \partial_k (a^k + q^k) &= k_i v^i, \\ \partial_t \pi_i - \partial_k \tau_i^k &= k_i \text{ avec } \tau^{ik} = \tau^{(ik)}, \\ \partial_t m &= 0 \text{ soit } m = m(\vec{x}) \text{ (conservation forte),} \\ \partial_t s + \partial_k j_S^k &= i \geq 0. \end{aligned} \quad (7.2.2)$$

Quant à l'équation de mouvement pour $\gamma_{..}(\vec{x}, t)$, elle est immédiate, compte tenu de (7.1.13) : c'est le gradient symétrique de la vitesse \vec{v}

$$\partial_t \gamma_{(ik)}(\vec{x}, t) = \frac{1}{2}(\partial_i \dot{r}_k + \partial_k \dot{r}_i)(\vec{x}, t) = v_{(ik)}(\vec{x}, t). \quad (7.2.3)$$

Comme à la section 3.1, il faut que ces équations de mouvement soient compatibles avec celles pour la densité d'énergie $h(\vec{x}, t)$, ce qui veut dire encore une fois que, pour un élément de système $d\Sigma(\vec{x})$, h est fonction de l'état local, c'est-à-dire que :

$$h(\vec{x}, t) = h[s(\vec{x}, t), v(\vec{x}, t), \gamma_{..}(\vec{x}, t)]. \quad (7.2.4)$$

Nous procédons comme à la section 3.2.

De (7.2.4), nous tirons que la fluxion locale vaut

$$\partial_t h(\vec{x}, t) = \left(h_s \partial_t s + h^i \partial_t v_i + h^{(ik)} \partial_t \gamma_{(ik)} \right) (\vec{x}, t), \quad (7.2.5)$$

avec la définition

$$h^{(ik)} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial h[\dots]}{\partial \gamma_{(ik)}}. \quad (7.2.6)$$

Compte tenu de (7.2.2) :

$$\partial_t h = h_s (-\partial_k j_S^k + i) + h^i (m^{-1} k_i + m^{-1} \partial_k \tau^k_i) + h^{(ik)} v_{(ik)} \quad (7.2.7)$$

doit être identique à

$$\partial_t h = -\partial_k (a^k + q^k) + k_i v^i. \quad (7.2.8)$$

L'identification des coefficients de k_i redonne $h^i m^{-1} = v^i$ et la séparation de $h[\dots]$ en énergie cinétique et énergie interne u

$$h[s, v., \gamma..] = \frac{1}{2} m g_{ik} v^i v^k + u[s, \gamma..]. \quad (7.2.9)$$

Donc

$$h_s = T = u_s[s, \gamma..], \quad (7.2.10)$$

$$h^{(ik)} = u^{(ik)}[s, \gamma..] \stackrel{\text{def}}{=} \tau^{(ik)(el)}, \quad (7.2.11)$$

où T est la *température absolue locale* $T(\vec{x}, t)$ et où $\tau^{(ik)(el)}(\vec{x}, t)$ est la *partie élastique* du tenseur densité des tensions τ^{ik} , avec la même relation (3.2.17)

$$\tau^{ik} \equiv \tau^{ik(el)} + \tau^{ik(fr)}. \quad (7.2.12)$$

Il n'est alors pas difficile de constater que (7.2.7) n'est pas autre chose que (3.2.25), ce qui redonne (3.2.26) et (3.2.27), soit

$$\begin{aligned} q^k(\vec{x}, t) &= (T j_S^k)(\vec{x}, t) \quad \text{densité de courant thermique,} \\ a^k(\vec{x}, t) &= -(\tau^k_i v^i)(\vec{x}, t) \quad \text{densité de courant mécanique} \end{aligned} \quad (7.2.13)$$

et

$$i(\vec{x}, t) = T^{-1}(\vec{x}, t) \left((1/d) \tau_\ell^{(fr)} v_m^m + (j_S^k, -\partial_k T) + \tau^{(ik)(fr)(0)} v_{(ik)}^{(0)} \right) (\vec{x}, t). \quad (7.2.14)$$

Nous pouvons réintroduire les *coefficients d'Onsager* $L_{\alpha\beta} = L_{\alpha\beta}[s, \gamma..]$ pour faire de $i(\vec{x}, t)$ une forme quadratique dans les forces thermodynamiques X_α (J^α étant les courants thermodynamiques), cf. (3.2.33) :

$$i(\vec{x}, t) = \left(T^{-1} \sum_\alpha \sum_\beta L_{\alpha\beta} X_\alpha X_\beta \right) (\vec{x}, t). \quad (7.2.15)$$

Mais l'identité de traitement s'arrête là. Alors que pour le *fluide*, il avait été possible d'éliminer la dépendance vectorielle des $L_{\alpha\beta}$ pour n'en faire que des scalaires

dépendant des variables scalaires $s(\vec{x}, t)$ et $m(\vec{x}, t)$, ce qui avait permis d'appliquer le principe de Curie et de découpler (7.2.14) en ses trois parties : scalaire, vectorielle et tensorielle, cela ne nous est plus possible, en général, pour le *solide*, puisque les coefficients d'Onsager sont fonctions du tenseur des déformations $\gamma_{ik}(\vec{x}, t)$ et ne sont généralement pas des scalaires.

Dans un cas particulier, cependant, nous sommes formellement ramenés au cas du fluide : celui du *corps isotrope*. Seuls alors peuvent intervenir les *invariants de la déformation* γ^ℓ_ℓ et $\gamma^{ik}\gamma_{ik}$, ce qui refait des coefficients d'Onsager des scalaires $L_{\alpha\beta}[s, \gamma^\ell_\ell, \gamma^{ik}\gamma_{ik}]$.

Toute la fin de la section 3.2 est alors applicable.

7.3 Equilibre élastostatique

Considérons le cas statique, pour lequel la vitesse disparaît : l'énergie cinétique disparaît également. Soit

$$\text{pour } \vec{v} \rightarrow \vec{0} \quad : \quad h[s, v, \gamma..] \rightarrow u[s, \gamma..]. \quad (7.3.1)$$

Admettons encore que les *déformations soient petites*, de sorte qu'on puisse développer $u[s, \gamma..]$ en série des γ_{ik} autour de l'état initial, qui n'est pas forcément d'équilibre : un tel *équilibre*, en effet, exige que les *tensions élastiques* $\tau^{ik(el)}$ soient nulles. Dans ces conditions, on aura

$$u[s, \gamma..] = a[s] + b^{ik}[s]\gamma_{ik} + \frac{1}{2!}c^{ik\ell m}[s]\gamma_{ik}\gamma_{\ell m}. \quad (7.3.2)$$

Nous arrêtons le développement au terme d'ordre deux, puisque alors nous aurons l'approximation linéaire pour la tension élastique

$$u^{ik}[s, \gamma..] = \tau^{ik(el)}[s, \gamma..] = b^{ik}[s] + c^{ik\ell m}[s]\gamma_{\ell m}. \quad (7.3.3)$$

En particulier, si l'état initial (par définition sans déformation) est également l'état d'équilibre, alors

$$\text{état d'équilibre} \quad : \quad b^{ik}[s_0] = 0, \quad (7.3.4)$$

propriété qui reste vraie pour une déformation réversible isentropique.

Si nous voulons considérer une transformation réversible isothermique, nous recourons comme d'habitude à l'énergie libre de densité $f[s, \gamma..]$, de développement en série

$$f[T, \gamma..] = a[T] + b^{ik}[T]\gamma_{ik} + \frac{1}{2!}c^{ik\ell m}[T]\gamma_{ik}\gamma_{\ell m} + \dots, \quad (7.3.5)$$

ce qui donne pour la tension élastique

$$f^{ik}[T, \gamma..] = \tau^{ik(el)}[T, \gamma..] = b^{ik}[T] + c^{ik\ell m}[T]\gamma_{\ell m}. \quad (7.3.6)$$

Du fait de la transformation de Legendre $f = u - sT$, on a une même transformation de Legendre entre f^{ik} et u^{ik} :

$$f^{ik} = u^{ik} - s \frac{\partial u^{ik}}{\partial s} = u^{ik} - s \frac{\partial T}{\partial \gamma_{ik}}. \quad (7.3.7)$$

Dans le cas où l'état initial est également l'état d'équilibre, alors $b^{ik}[T_0] = 0$, propriété qui reste vraie pour une déformation réversible isothermique. Mais comme, en général, $b^{ik}[T_0]$ et $b^{ik}[s_0]$ ne sont pas nuls en même temps, si f^{ik} est nul, u^{ik} ne l'est pas, ce qui entraîne la dépendance des γ_{ik} selon la température,

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ik}[T], \quad (7.3.8)$$

et même, en première approximation, une dépendance selon l'écart $T - T_0$:

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ik}[T - T_0]. \quad (7.3.9)$$

Dans les deux cas, isentropique ou isothermique, si l'état initial est l'état d'équilibre, alors dans le domaine des petites déformations la tension élastique est donnée par la *loi de Hooke* :

$$\tau^{ik(el)}[s \text{ ou } T, \gamma_{..}] = c^{ik\ell m}[s \text{ ou } T] \gamma_{\ell m}. \quad (7.3.10)$$

Le tenseur $c^{ik\ell m}$ est ainsi le tenseur des *modules d'élasticité*. Sa symétrie est donnée immédiatement par la considération du terme quadratique dans les développements (7.3.2) et (7.3.5) :

$$c^{ik\ell m}[s \text{ ou } T] = c^{((ik)(\ell m))}[s \text{ ou } T]. \quad (7.3.11)$$

Dans les systèmes cristallins, d'autres éléments de symétrie viennent s'ajouter, ce qui réduit encore le nombre de composantes indépendantes de ce tenseur. Sur ce point, le lecteur est renvoyé aux traités spécialisés.

Comme on peut s'y attendre, le principe d'équilibre lie le signe de ces composantes à celui de la température absolue T . Puisque l'équilibre élastostatique est également thermique, nous déduirons ce résultat pour $c^{ik\ell m}[T]$.

En effet, l'énergie libre entretient une relation simple avec le travail des forces extérieures :

$$\delta^{(1)}F = \delta\bar{\mathcal{A}} = \oint_V (d^{d-1}K_i \delta r^i)(\vec{y}) + \int_V (d^d K_i \delta r^i)(\vec{x}) \quad (7.3.12)$$

pour une transformation réversible (isotherme) . D'autre part, dans ce cas, la variation de l'énergie libre prend la forme :

$$\begin{aligned} \delta^{(1)}F[T, \gamma_{..}] &= \int_V (dV \delta f[T, \gamma_{..}])(\vec{x}) = \int_V (dV f^{ik}[T, \gamma_{..}] \delta \gamma_{ik})(\vec{x}) \\ &= \int_V (dV f^k_i [T, \gamma_{..}], \partial_k \delta r^i)(\vec{x}) \\ &= \oint_V (d\sigma_k f^k_i [T, \gamma_{..}] \delta r^i)(\vec{y}) - \int_V (dV \partial_k f^k_i [T, \gamma_{..}] \delta r^i)(\vec{x}), \end{aligned} \quad (7.3.13)$$

le dernier membre étant obtenu par intégration par parties et emploi du théorème de Gauss. En identifiant (7.3.12) avec (7.3.13), et en rappelant que $f^{ik}[T, \gamma_{..}] = \tau^{ik(el)}[T, \gamma_{..}]$, on retrouve la propriété des transformations réversibles que les forces extérieures sont des fonctions d'état :

$$(dV k_i)(\vec{x}) \equiv d^d K_i(\vec{x}) = -(dV \partial_k \tau_i^{k(el)})(\vec{x}), \quad \text{soit} \quad (\partial_k \tau_i^{k(el)} + k_i)(\vec{x}) = 0 \quad (7.3.14 d)$$

et

$$d^{d-1} K_i(\vec{y}) = (d\sigma_k \tau_i^{k(el)})(\vec{y}). \quad (7.3.14 d-1)$$

Ainsi, lorsqu'on se donne la température constante T , ainsi que les densités des forces extérieures : superficielle $\tau_i^{k(el)}(\vec{y})$ et volumique $k_i(\vec{x})$, la fonctionnelle de ces fonctions qui assure le minimum (resp. le maximum) de l'énergie pour $T > 0$ (resp. pour $T < 0$) doit être l'*enthalpie libre* $G[T(\vec{x}), \tau_i^{k(el)}(\vec{y}), k_i(\vec{x})] \equiv G[T(\vec{x}), \tau^{ik(el)}(\vec{x})]$. Analoguement, pour le *fluide*, c'est bien $G[T, p]$ qui assure ce minimum ($T > 0$), les fonctions données correspondantes étant la température et la pression.

De même que pour le fluide, la relation entre l'énergie libre et l'enthalpie libre G est donnée par

$$G[...] = F[...] + p[...]V = F[...] + U^{(ext)}[...], \quad (7.3.15)$$

$U^{(ext)}$ représentant l'énergie potentielle des forces extérieures. Ici encore, la relation est toujours valable, mais avec un potentiel donné par

$$\begin{aligned} U^{(ext)}[...] &= - \oint_V (d\sigma_k \tau_i^{k(el)} r^i)(\vec{y}) - \int_V (dV k_i r^i)(\vec{x}) \\ &= - \int_V (dV(\vec{x}) [(\partial_k \tau_i^{k(el)} r^i + \tau_i^{k(el)} \partial_k r^i) - \partial_k \tau_i^{k(el)} r^i])(\vec{x}) \\ &= - \int_V (dV \tau^{ik(el)} \gamma_{ik})(\vec{x}). \end{aligned} \quad (7.3.16)$$

Ainsi, si par les définitions introduites la différentielle de la densité d'énergie libre s'écrit

$$\delta^{(1)} f = -s \delta T + \tau^{ik(el)} \delta \gamma_{ik}, \quad (7.3.17)$$

celle de la densité d'enthalpie libre sera donnée par

$$\delta^{(1)} g = -s \delta T - \gamma_{ik} \delta \tau^{ik(el)}, \quad (7.3.18)$$

qui est évidemment nulle à T et $\tau^{ik(el)}$ constantes. Nous ne calculerons pas la deuxième variation de G pour les conditions de minimum. En effet, ce qui nous intéresse c'est de retrouver une condition de signe entre les modules d'élasticité et la température absolue semblable à celle relative aux modules élastiques de compressibilité $a_{(S)}$ et $a_{(T)}$ dans le cas du fluide. Pour cela, on obtient une réponse immédiate en prenant en compte la deuxième variation de l'énergie libre F à température fixe, soit

$$\delta^{(2)} F \Big|_{T=\text{cte}} = \int_V (dV c^{ik\ell m}[T] \delta \gamma_{ik} \delta \gamma_{\ell m})(\vec{x}) \begin{array}{l} \text{doit} \\ \geq \\ \text{doit} \\ \leq \end{array} 0 \quad \text{si } T \begin{array}{l} \geq \\ < \end{array} 0 \quad (7.3.19)$$

compte tenu de la loi de Hooke (7.3.10).

Ainsi, pour toute l'étendue des températures, la forme quadratique semi-définie n'est jamais négative :

$$\left\{ \frac{c^{((ik)(\ell m))}[T]}{T} \right\} \geq 0. \quad (7.3.20)$$

Par tranformation de Legendre, on obtient de même

$$\left\{ \frac{c^{((ik)(\ell m))}[S]}{T} \right\} \geq 0. \quad (7.3.21)$$

On peut montrer que lorsque les conditions extérieures sont fixées, le champ de déformations à l'équilibre $\gamma_{ik}(\vec{x})$ est *unique*. Par une manipulation semblable à celle employée pour (7.3.13), on obtient facilement

$$\begin{aligned} -U^{(ext)}[\dots] &= \int_V \left(dV \tau^{ik(ell)} \gamma_{ik} \right) (\vec{x}) = \int_V \left(dV c^{((ik)(\ell m))} \gamma_{ik} \gamma_{\ell m} \right) (\vec{x}) \\ &= 2F[T, \gamma_{..}] - 2F[T, 0] \geq 0 \end{aligned} \quad (7.3.22)$$

puisque, à l'équilibre, la densité d'énergie libre est donnée par la *forme quadratique*

$$f[T, \gamma_{..}] = \frac{1}{2} c^{((ik)(\ell m))}[T] \gamma_{ik} \gamma_{\ell m} \quad (7.3.23)$$

qui est donc définie *positive*.

Admettons en effet que l'on a deux solutions distinctes pour le déplacement, soit $\vec{r}_{(1)}(\vec{x})$ et $\vec{r}_{(2)}(\vec{x})$. Formons les différences :

$$\begin{aligned} r^i(\vec{x}) &\equiv (r_{(2)}^i - r_{(1)}^i)(\vec{x}), \\ \gamma_{ik}(\vec{x}) &= (\gamma_{ik(2)} - \gamma_{ik(1)})(\vec{x}), \\ \tau^{ik}(\vec{x}) &= (\tau_{(2)}^{ik} - \tau_{(1)}^{ik})(\vec{x}). \end{aligned} \quad (7.3.24)$$

Puisque $\partial_k \tau_{i(1)}^k(\vec{x}) = \partial_k \tau_{i(2)}^k(\vec{x}) = -k_i(\vec{x})$, alors on a :

$$\partial_k \tau_i^k(\vec{x}) = 0. \quad (7.3.25)$$

De même

$$(d\sigma_k \tau_i^k)(\vec{y}) = (d^{d-1} K_{i(2)} - d^{d-1} K_{i(1)})(\vec{y}) = 0. \quad (7.3.26)$$

Les forces extérieures de surface et de volume sont nulles. Par conséquent

$$-U^{(ext)}[\dots] = \int_V \left(dV c^{((ik)(\ell m))} \gamma_{ik} \gamma_{\ell m} \right) (\vec{x}) = 0. \quad (7.3.27)$$

Comme une forme quadratique définie positive ne prend la valeur zéro que pour l'élément zéro, il faut donc que $\gamma_{ik}(\vec{x})$ soit nul, ce qui est contradictoire avec l'hypothèse de deux déplacements distincts.

7.4 Modules élastiques du solide isotrope et homogène

Dans le cas *isotrope*, l'énergie de déformation ne peut dépendre du champ des déformations que par les invariants scalaires qu'on en peut former. Ainsi, la forme quadratique de l'énergie libre, définie positive

$$f[T, \gamma_{..}] = \frac{1}{2} c^{ik\ell m} [T] \gamma_{ik} \gamma_{\ell m} > 0 \quad (7.4.1)$$

ne peut dépendre que des invariants du deuxième ordre, soit $\gamma_{ik} \gamma^{ik}$ et $(\gamma_{\ell}^{\ell})^2$. On posera donc

$$f[T, \gamma_{..}] = \mu [T] \gamma_{ik} \gamma^{ik} + \frac{\lambda}{d} (\gamma_{\ell}^{\ell})^2, \quad (7.4.2)$$

où $\lambda [T]$ et $\mu [T]$ sont appelés *modules de Lamé*. Le corps est de plus *homogène*, si ces modules ne dépendent pas du point \vec{x} .

En utilisant le formalisme du tenseur à trace nulle, à savoir :

$$\gamma^{ik} \gamma_{ik} = \gamma^{ik(0)} \gamma_{ik}^{(0)} + \frac{1}{d} (\gamma_{\ell}^{\ell})^2, \quad (7.4.3)$$

on peut encore écrire

$$f[T, \gamma_{..}] = \mu [T] \gamma_{ik}^{(0)} \gamma^{ik(0)} + \frac{\lambda'}{2} [T] (\gamma_{\ell}^{\ell})^2 \quad (7.4.4)$$

avec

$$\lambda' = \lambda + \frac{2}{d} \mu. \quad (7.4.5)$$

Pour la tension élastique, on a donc

$$\tau^{ik(el)} = f^{ik} = 2\mu \gamma^{ik} + \lambda g^{ik} \gamma_{\ell}^{\ell}. \quad (7.4.6)$$

D'autre part, on sait (voir la fin de la section 7.2 et la section 3.2) que la tension de frottement est donnée par

$$\tau^{ik(fr)} = 2\eta v^{ik} + \xi g^{ik} v_{\ell}^{\ell}. \quad (7.4.7)$$

Les tensions sont donc complètement connues, et λ (ou λ'), μ , η et ξ ont tous le signe de la température absolue T .

Dans le cas du solide isotrope et homogène, soumis à une compression uniforme, $\lambda' [T$ ou $s]$ n'est pas autre chose que le module élastique de compressibilité $a(T$ ou $s)$. Soit un tel solide sur lequel est exercé la pression uniforme p (cf. figure 7.4.1).

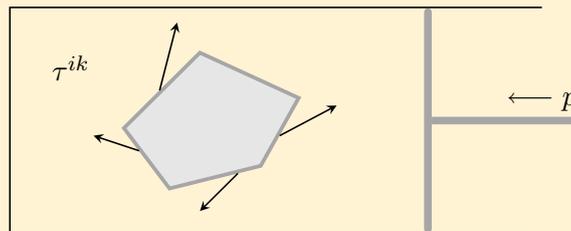


Fig. 7.4.1 Compression uniforme d'un solide sous pression p .

Dans un tel cas, la tension élastique vaut

$$\tau^{ik(el)} = -pg^{ik}. \quad (7.4.8)$$

Portée dans (7.4.6), elle-même multipliée par g^{ik} , elle conduit à une relation entre les traces de τ^{ik} et de γ_{ik} :

$$-dp = \tau^\ell_\ell = (2\mu + \lambda d)\gamma^\ell_\ell. \quad (7.4.9)$$

Mais comme γ^ℓ_ℓ est constante,

$$\begin{aligned} \int_V dV \gamma^\ell_\ell &= V_0 \gamma^\ell_\ell = \int_V dV \partial_\ell r^\ell = \int_V dV \operatorname{div} \vec{r} \\ &= \oint_V (d\vec{\sigma}, \vec{r})(\vec{y}) = V - V_0 = \Delta V \end{aligned} \quad (7.4.10)$$

et vaut précisément l'accroissement relatif du volume

$$\gamma^\ell_\ell = \frac{\Delta V}{V_0}. \quad (7.4.11)$$

Ainsi

$$p = -\left(\lambda + \frac{2}{d}\mu\right) \frac{\Delta V}{V_0} \quad (7.4.12)$$

et l'on obtient le résultat annoncé :

$$a_{(T)} = -V_0 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \lambda + \frac{2}{d}\mu = \lambda'. \quad (7.4.13)$$

On obtiendra le *module de Young* et le *coefficient de Poisson* en pratiquant l'allongement d'un cylindre de révolution, de section uniforme σ_3 (voir figure 7.4.2).

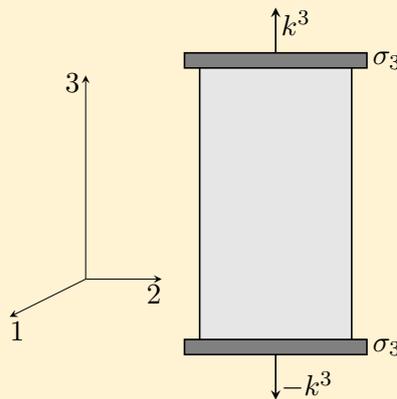


Fig. 7.4.2 Allongement d'un cylindre de révolution.

La seule composante non nulle de $\tau^{ik(el)}$ est τ^{33} , de valeur

$$\tau^{33} = \frac{k^3}{\sigma_3} \quad (7.4.14)$$

et les seules composantes non nulles de γ_{ik} sont sur la diagonale

$$\gamma_{ik} = 0 \text{ pour } i \neq k. \quad (7.4.15)$$

Reportant dans (7.4.6) la relation entre les traces γ^ℓ_ℓ et τ^ℓ_ℓ , on obtient la relation générale :

$$\gamma^{ik} = \frac{1}{2\mu} \tau^{ik} - \frac{\lambda}{2\mu} (2\mu + \lambda d)^{-1} g^{ik} \tau^\ell_\ell. \quad (7.4.16)$$

Dans notre exemple :

$$\gamma_{11} = \gamma_{22} = -\frac{\lambda}{2\mu(2\mu + \lambda d)} \tau^{33} \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\kappa}{E} \tau^{33}, \quad (7.4.17)$$

$$\gamma_{33} = \left(\frac{1}{2\mu} - \frac{\lambda}{2\mu(2\mu + \lambda d)} \right) \tau^{33} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{E} \tau^{33}, \quad (7.4.18)$$

où nous avons introduits les définitions :

$$E = \frac{\mu(2\mu + \lambda d)}{\mu + \lambda \frac{d-1}{2}} : \text{ module de Young }, \quad (7.4.19)$$

$$\kappa = \frac{\lambda}{2\mu + \lambda(d-1)} : \text{ module de Poisson}. \quad (7.4.20)$$

E et κ satisfont à des inégalités :

$$E \geq 0 \text{ si } \lambda, \mu > 0 \quad (7.4.21)$$

et

$$-1 \leq \kappa \leq \frac{1}{2}. \quad (7.4.21)$$

Pour les inégalités de κ , on les calcule de la façon suivante, pour l'espace physique à $d = 3$ dimensions. Comme $\lambda = \lambda' - (2/d)\mu$, on a $\lambda_{min} = -(2/d)\mu$ pour $\lambda' = 0$, ce qui fixe $\kappa_{min} = -1$. Pour $\lambda \rightarrow \infty$, on a $\kappa_{max} = 1/(d-1) = 1/2$. En fait, on n'a jamais trouvé de corps avec $\kappa < 0$.

On peut récrire (7.4.16) avec E et κ

$$\gamma^{ik} = \frac{1 + \kappa}{E} \tau^{ik} - \frac{\kappa}{E} g^{ik} \tau^\ell_\ell. \quad (7.4.23)$$

7.5 Ondes élastiques

Nous nous limiterons encore au solide isotrope et homogène, en absence de toute force extérieure.

Nous avons fait observer, à la section 7.1, que du point de vue lagrangien, il n'y a pas de différence entre $\dot{f}(\vec{x}, t)$ et $\partial_t f(\vec{x}, t)$. Ainsi $\vec{v}(\vec{x}, t) = \partial_t \vec{r}(\vec{x}, t)$ est la

vitesse d'un point matériel du milieu, et $\dot{\vec{v}}(\vec{x}, t) = \partial^2 \vec{r}(\vec{x}, t)$ son accélération. Par conséquent l'équation de continuité pour la quantité de mouvement $\overleftarrow{\pi}(\vec{x}, t)$ s'écrit comme équation aux dérivées partielles secondes

$$(\partial_t^2 r_i - m^{-1} \partial_k \tau^k_i)(\vec{x}) = k_i^{(ext)}(\vec{x}) = 0 \quad (7.5.1)$$

dans laquelle

$$\tau^{ik} = \tau^{ik(el)} + \tau^{ik(fr)} = 2\mu \gamma^{ik} + \lambda g^{ik} \gamma^\ell_\ell + 2\eta v^{ik} + \xi g^{ik} v^\ell_\ell. \quad (7.5.2)$$

Du fait que

$$\begin{aligned} 2\mu \gamma^k_i &= \mu(\partial_i r^k + \partial^k r_i), \\ 2\eta v^k_i &= \eta(\partial_i v^k + \partial^k v_i), \end{aligned} \quad (7.5.3)$$

la divergence de τ^k_i s'écrit :

$$\partial_k \tau^k_i = \mu(\partial_k \partial^k r_i + \partial_i \partial_k r^k) + \lambda \partial_i \text{div } \vec{r} + \eta(\partial_k \partial^k v_i + \partial_i \partial_k v^k) + \xi \partial_i \text{div } \vec{v}. \quad (7.5.4)$$

Utilisant la propriété des opérateurs vectoriels différentiels

$$\partial_k \partial^k = \Delta = \overrightarrow{\text{grad}} \text{div} - \overrightarrow{\text{rot}} \overleftarrow{\text{rot}}, \quad (7.5.5)$$

on regroupe les termes de (7.5.4) pour obtenir :

$$\begin{aligned} \partial_k \tau^k_i &= \mu(-\overrightarrow{\text{rot}} \overleftarrow{\text{rot}} \vec{r})_i + \eta(-\overrightarrow{\text{rot}} \overleftarrow{\text{rot}} \partial_t \vec{r})_i \\ &+ (\lambda + 2\mu)(\overrightarrow{\text{grad}} \text{div } \vec{r})_i + (\xi + 2\eta)(\overrightarrow{\text{grad}} \text{div } \dot{\vec{r}})_i. \end{aligned} \quad (7.5.6)$$

Cela amène à l'équation d'onde couplée :

$$\left(m \partial_t^2 + (\mu + \eta \partial_t) \overrightarrow{\text{rot}} \overleftarrow{\text{rot}} - [(\lambda + 2\mu) + (\xi + 2\eta) \partial_t] \overrightarrow{\text{grad}} \text{div} \right) \vec{r}(\vec{x}, t) = 0. \quad (7.5.7)$$

Pour découpler cette équation, comme en (3.4.7*), on décompose \vec{r} en une partie longitudinale \vec{r}_\parallel et une partie transversale \vec{r}_\perp

$$\vec{r} = \vec{r}_\parallel + \vec{r}_\perp = -\overrightarrow{\text{grad}} \varphi + \overrightarrow{\text{rot}} a \quad (7.5.8)$$

et on obtient une équation d'onde transversale et une équation d'onde longitudinale au sens de la section 3.4, équation (3.4.12). Ces équations sont

$$\left(\partial_t^2 - c_\perp^2 \Delta - (c^2 t_0)_\perp \Delta \partial_t \right) \vec{r}_\perp(\vec{x}, t) = 0, \quad (7.5.9 \vec{r}_\perp)$$

$$\left(\partial_t^2 - c_\parallel^2 \Delta - (c^2 t_0)_\parallel \Delta \partial_t \right) \vec{r}_\parallel(\vec{x}, t) = 0, \quad (7.5.9 \vec{r}_\parallel)$$

dans lesquelles on a posé :

$$\begin{aligned} c_\perp^2 &= \frac{\mu}{m} \geq 0 \quad \text{et} \quad (c^2 t_0)_\perp = \frac{\eta}{m} \geq 0, \\ c_\parallel^2 &= \frac{\lambda + 2\mu}{m} \geq 0 \quad \text{et} \quad (c^2 t_0)_\parallel = \frac{\xi + 2\eta}{m} \geq 0, \end{aligned} \quad (7.5.10)$$

avec l'inégalité évidente

$$c_{\parallel}^2 \geq c_{\perp}^2. \quad (7.5.11)$$

En particulier, si l'on fait de $c_{\perp}^2 \Delta \vec{r}_{\perp}(\vec{x}, t) = (\mu/m) \Delta \vec{r}_{\perp}(\vec{x}, t)$ une densité de source $\rho_{\perp}(\vec{x}, t)$, (7.5.9 \vec{r}_{\perp}) se laisse écrire comme l'équation de conduction de chaleur (3.4.7) :

$$\left(\partial_t - \frac{\eta}{m} \Delta \right) \vec{v}_{\perp}(\vec{x}, t) = \rho_{\perp}(\vec{x}, t). \quad (7.5.12 \vec{v}_{\perp})$$

De même pour (7.5.9 \vec{r}_{\parallel}) :

$$\left(\partial_t - \left(\frac{\xi + 2\eta}{m} \right) \Delta \right) \vec{v}_{\parallel}(\vec{x}, t) = \rho_{\parallel}(\vec{x}, t). \quad (7.5.12 \vec{v}_{\parallel})$$

Bien entendu, les ondes de chaleur n'existent pas pour le cas isotherme $T(\vec{x}) = T = \text{cte}^{(1)}$.

Pour la résolution des équations d'onde longitudinales, on se reportera à la fin de la section 4.5. On retrouve le phénomène de la flèche du temps.

⁽¹⁾Si on avait choisi $s(\vec{x}, t)$ au lieu de $T(\vec{x}, t)$, on aurait des « ondes de chaleur » parfaitement analogues au cas du fluide.

Notations, dimensions, espace affine et espace métrique

A.1 Grandeurs et dimensions

Soit une *grandeur physique* quelconque, à laquelle nous attachons la lettre x . Quand nous voulons désigner la grandeur elle-même, en tant que *réalité concrète*, nous parlons de la *grandeur abstraite*, dans le sens qu'elle est désignée en dehors de tout référentiel, et la notons x . Mais lorsque nous faisons entrer cette grandeur dans une théorie ou un calcul, il nous faut la rapporter à un référentiel, muni d'une *unité de mesure* de cette grandeur, notée $[x]$. Par rapport à cette unité, on attache à cette grandeur un nombre, qui est sa *mesure*, noté x . Ainsi :

$$\begin{aligned} x &= x[x]. \\ (\text{grandeur abstraite}) &= (\text{mesure}) \cdot (\text{unité de mesure}) \end{aligned} \tag{A.1.1}$$

Un autre référentiel est caractérisé par une autre unité de mesure notée $[x']$ (*pour un changement de référentiel, nous plaçons l'indice à gauche*), par rapport à laquelle la même grandeur abstraite x admet une autre mesure x' . Ainsi

$$x = x'[x']. \tag{A.1.2}$$

x et x' étant des nombres, ils sont reliés par un facteur numérique α :

$$x' = \alpha x, \tag{A.1.3}$$

ce qui entraîne, vu les égalités (A.1.1) et (A.1.2), la relation entre les unités de mesure

$$[x'] = \alpha^{-1}[x]. \tag{A.1.4}$$

Nous appelons α la *dimension de x relativement à x'* , et notons

$$\alpha = \dim_x(x). \tag{A.1.5}$$

Exemple : soit une longueur L , de 3 mètres ou 300 centimètres. On a

$$\begin{aligned} [L] &= \text{m} \text{ et } [{}'L] = \text{cm} \\ L &= 3 \text{ et } {}'L = 300 \end{aligned} \quad \text{et} \quad L = 3 \text{ m} = 300 \text{ cm}, \quad (\text{A.1.6})$$

c'est-à-dire

$${}'L = 100 L \quad \text{soit} \quad 100 = \dim_L(L). \quad (\text{A.1.7})$$

La dimension de L est 100 fois celle de ${}'L$.

En résumé, *toute mesure physique s'exprime par un nombre pourvu d'une dimension. Toutes les lettres* qui représentent des grandeurs physiques, comme S pour entropie, H pour énergie, etc., *indiquent en fait les mesures de ces grandeurs dans un référentiel fixé une fois pour toutes* (par exemple : le système CGS, ou le système MKSA, etc.).

C'est pour cette raison que l'on appelle justement *équation aux dimensions* l'équation qui lie la mesure (ou l'unité de mesure) d'une grandeur composée avec celles des grandeurs de base. Par exemple, pour la travail \mathcal{A} , grandeur composée, on a l'équation aux dimensions $\mathcal{A} = M L^2 T^{-2}$ (ou $[\mathcal{A}] = [M] [L]^2 [T]^{-2}$).

Enfin, dans un *même référentiel*, pour désigner plusieurs grandeurs abstraites, mais de même nature, nous recourons à l'*indice placé à droite*. Les diverses grandeurs X , X' , X'' , etc., admettent, relativement à la même unité $[X]$, les mesures X , X' , X'' , etc. Ainsi, contrairement à (A.1.2) qui indique un changement de référentiel, ${}'X$ admet pour relation

$${}'X = X' [X]. \quad (\text{A.1.8})$$

Très souvent, nous employons la *notation de Dirac* :

$$X = X' \quad (\text{A.1.9})$$

pour dire que la grandeur variable X admet une valeur (c'est-à-dire une mesure) constante bien déterminée X' . Ainsi, à la section 1.2, nous désignons par $S = S'$ = S_{\max} la valeur à l'équilibre de l'entropie, tandis que nous désignons par ${}'S = \mathbf{T} S$ le changement de référentiel que représente l'inversion du temps ($\mathbf{T} : t \mapsto -t$; $S \mapsto -S$).

Soulignons pour terminer que ces notations s'appliquent *quelle que soit la grandeur physique* X . Ainsi à la section 1.1, \vec{x} est un vecteur, élément de \mathbb{R}^d , de *composantes contravariantes* (= mesure) x^i dans la base des $[\vec{e}_i]$ (= unité de mesure). Un changement de référentiel est donné par la transformation entre nouvelles et anciennes composantes contravariantes :

$${}'x^i = A^i_j x^j, \quad (\text{A.1.10})$$

où la matrice A relie entre eux les ensembles de nombre $\{{}'x^i\}$ et $\{x^i\}$. C'est la raison pour laquelle l'équation (A.1.10) peut aussi être dite contravariante.

A.2 Espaces affines

Considérons un espace, dont la dimension sera n s'il s'agit d'un espace quelconque (par exemple le continu espace-temps en théorie de la relativité) ou d s'il s'agit de l'espace physique proprement dit.

Selon la section A.1, indépendamment de tout référentiel, les points de cet espace sont des *points abstraits*, que nous symbolisons par x , respectivement \vec{x} . Mais pour les repérer, il nous faut introduire arbitrairement un référentiel, par rapport auquel ils sont représentés par leur *vecteur position* $x = \{x^\alpha\}$ ou $\vec{x} = \{x^i\}$, ensemble de leurs *coordonnées contravariantes* relativement à ce référentiel x^α ou x^i . Comme on passe d'un cas à l'autre en changeant simplement l'indice grec en indice latin et vice-versa, nous nous bornerons pour la suite à l'espace physique.

Le référentiel étant arbitraire, on peut en choisir un autre par transformation du premier. Nous ne traiterons pas des transformations les plus générales (qui peuvent comprendre des passages à des référentiels curvilignes), réservant cette étude à la thermodynamique phénoménologique en relativité générale. Nous nous limiterons ici aux seules transformations affines des référentiels.

Transformation affine.

Une *transformation affine du référentiel* $A = \{A^i_i, A^i\}$ est définie par la donnée de d^2 constantes A^i_i et de d constantes A^i , le déterminant des A^i étant différent de zéro, soit explicitement :

$$A : 'x^i = A^i_i(x^i + A^i) \text{ avec } \det(A^i) \neq 0. \quad (\text{A.2.1})$$

ou symboliquement

$$'\vec{x} = A \vec{x}. \quad (\text{A.2.2})$$

Ces *coordonnées* sont alors dites *rectilignes*⁽¹⁾.

Il est bien connu que la transformation A est sujette à deux interprétations différentes : elle exprime soit un *changement de référentiel*, ce que nous appelons *transformation passive*, soit une *application de l'espace sur lui-même*, ou *transformation active*. Dans la transformation passive, $'\vec{x}$ représente le *même point abstrait* que \vec{x} , ce que, conformément à notre notation, nous exprimons en plaçant le *prime à gauche* $'\vec{x} = A \vec{x}$. Dans la transformation active, au contraire, on passe d'un point \vec{x} à un autre point \vec{x}' dans le même référentiel : on a affaire à des *points abstraits différents*, ce que nous indiquons en plaçant le *prime à droite* $\vec{x}' = A \vec{x}$.

Groupe affine.

La condition sur le déterminant A^i est posée de façon que les *transformations affines constituent un groupe*. Si dans notre espace nous n'admettons que ce groupe-là de transformations, nous parlons de l'*espace affine*.

⁽¹⁾Nous nous sommes inspirés de la notation de J. A. Schouten (mais nous plaçons le prime à gauche plutôt qu'à droite pour indiquer un changement de référentiel).

Explicitons cette propriété de groupe : soit $\{A\}$ l'ensemble des transformations affines :

$$\{A\} = \{A_{(1)}, A_{(2)}, \dots\} \text{ si } A_{(1)} : \vec{x}' = A_{(1)}\vec{x}, \quad A_{(2)} : \vec{x}' = A_{(2)}\vec{x}, \text{ etc.}$$

- La loi de composition est interne :

$$A_{(21)} = A_{(2)}A_{(1)} = \{A_{(2)}^i A_{(1)}^i, A_{(1)}^i + A_{(1)}^{-1i} A_{(2)}^i\}. \quad (\text{A.2.3})$$

- Elle est associative :

$$A_{(3)}(A_{(2)}A_{(1)}) = (A_{(3)}A_{(2)})A_{(1)} = A_{(3)}A_{(2)}A_{(1)}. \quad (\text{A.2.4})$$

- Il existe un élément neutre, l'identité $A_{(id)} \equiv I$:

$$I = \{\delta_i^i, 0^i\} \quad (\text{A.2.5})$$

où

$$\delta_i^i = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq i \\ 1 & \text{si } i = i \end{cases} \text{ est le symbole de Kronecker et où tous les } 0^i \text{ sont nuls,}$$

de telle façon que

$$IA = AI = A \text{ pour tout } A \in \{A\}. \quad (\text{A.2.6})$$

- Chaque élément A a un inverse noté A^{-1} défini par :

$$A^{-1} : x^i = A^{-1i}_i (x'^i + A^{-1i}_i) \text{ soit } \vec{x} = A^{-1} \vec{x}'. \quad (\text{A.2.7})$$

Vu que $\det(A^i) \neq 0$, on a évidemment

$$A^{-1} = \{A^{-1i}_i, A^{-1i}_i\} = \{A^{-1i}_i, -A^i_i A^i\}, \quad (\text{A.2.8})$$

où $\{A^{-1i}_i\}$ est la matrice inverse de la matrice $\{A^i_i\}$. On a donc :

$$AA^{-1} = A^{-1}A = I \quad (\text{A.2.9})$$

soit

$$A^i_i A^{-1i}_k = \delta_k^i \text{ et } A^{-1i}_i A^i_k = \delta_k^i. \quad (\text{A.2.10})$$

Sous-groupes du groupe affine.

On peut déterminer plusieurs sous-groupes du groupe affine $\{A\}$. Nous nous contenterons d'observer que tout élément $A \in \{A\}$ peut s'écrire sous la forme d'un produit de composition

$$A = A^{(hom)} A^{(transl)}, \quad (\text{A.2.11})$$

où

$$A^{(hom)} = \{A^i_i, 0^i\} \quad (\text{A.2.12})$$

$$A^{(transl)} = \{\delta_i^i, A^i\}. \quad (\text{A.2.13})$$

L'ensemble des $A^{(transl)}$, dans l'interprétation passive, constitue la groupe abélien des *translations d'origine du référentiel*

$$A^{(transl)} : x'^i = x^i + A^i. \quad (\text{A.2.14})$$

L'ensemble des $A^{(hom)}$ forme le *groupe homogène affine* (non abélien)

$$A^{(hom)} : x'^i = A^i_i x^i. \quad (\text{A.2.15})$$

A.3 Représentations d'un groupe

Nous rappelons ici quelques notions élémentaires de la théorie des représentations d'un groupe.

Soit un groupe abstrait $\{A\}$. Soit un ensemble de matrices carrées $\{D(A)_{a,b}\}$ d'ordre p

$$D(A) = \{D(A)_{a,b} \mid a \text{ et } b = 1, 2, \dots, p\}, \quad (\text{A.3.1})$$

où A parcourt le groupe A . Si la correspondance

$$D(A) \leftarrow A \quad (\text{A.3.2})$$

est un *homomorphisme* de $\{A\}$ dans $\{D(A)\}$:

$$D(A_2)D(A_1) = D(A_2A_1) \leftarrow A_2A_1, \quad (\text{A.3.3})$$

la multiplication étant celle du *produit matriciel*

$$D(A_2)D(A_1) = \left\{ \sum_c D(A_2)_{ac} D(A_1)_{cb} \right\} = D(A_2A_1)_{ab}, \quad (\text{A.3.4})$$

on dit que le *groupe des matrices* $D(A)$ qui satisfait à (A.3.2), (A.3.3) et (A.3.4) est une *représentation d'ordre p du groupe abstrait $\{A\}$* . Si la correspondance est un *isomorphisme* de $\{A\}$ sur $\{D(A)\}$, la représentation est dite *fidèle*.

Deux représentations sont *équivalentes* si pour tout $A \in \{A\}$, il existe une matrice carrée $M = \{M_{ab}\}$, indépendante de A , telle que

$${}'D(A) = M^{-1}D(A)M. \quad (\text{A.3.5})$$

Une représentation est *complètement réductible* si on peut lui trouver une représentation équivalente de la forme :

$${}'D(A) = M^{-1}D(A)M = \begin{pmatrix} D^{(1)}(A) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & D^{(2)}(A) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & D^{(m)}(A) \end{pmatrix}. \quad (\text{A.3.6})$$

Si le nombre m de sous-matrices carrées $D^{(r)}(A)$ est maximal, chacune de celles-ci, n'étant pas forcément inéquivalentes entre elles, constitue une *représentation irréductible* du groupe $\{A\}$.

Pour en revenir au groupe affine $\{A\}$, on constate que le *groupe des matrices* $\{A^i_i\}$ forme une *représentation irréductible, non fidèle d'ordre d du groupe affine $\{A\}$* . Ainsi la matrice A représente la transformation affine A .

Par *produit direct* $A \otimes A$, formé des matrices d'ordre d^2 avec $a = \{i'k\}$, $b = \{ik\}$ (remarquer la place des indices !),

$$\begin{aligned} D(A) &= \{D(A)_{ab}\} = \{D(A)^{i'k}_{ik} \equiv A \otimes A\} \\ &= \{A^{i'k}_{ik}\} = \{A^i_i A^k_k\}, \end{aligned} \quad (\text{A.3.7})$$

on obtient une représentation non fidèle, réductible et d'ordre d^2 du groupe affine $\{A\}$.

Par itération du produit direct, on obtient des représentations non fidèles, réductibles, d'ordre de plus en plus élevé :

$$\begin{aligned} D(A) &= A \otimes A \otimes A \cdots = \{A^{i_1 k_1 l_1 \dots i_r k_r l_r \dots}\} \\ &= \{A^i_i A^k_k A^l_l \cdots\}. \end{aligned} \quad (\text{A.3.8})$$

A.4 Scalaires, vecteurs et tenseurs

Remarque générale sur le langage mathématique employé.

La géométrie différentielle moderne, avec l'introduction des fibrés tangents et cotangents sur une variété différentiable, permet de présenter le calcul tensoriel sous forme intrinsèque, c'est-à-dire sans recourir aux composantes des tenseurs par rapport à un référentiel. Cependant, ce langage nouveau⁽²⁾, s'il est simple et concis, est encore mal connu des physiciens, et risque malheureusement de le demeurer encore pendant un certain temps. C'est pourquoi nous renonçons à l'employer ici, et nous nous contenterons du langage traditionnel chez les physiciens, dont un bon exemple est fourni par le livre de J. A. Schouten « Tensor Analysis for Physicists, 2nd ed., Oxford (1954) ». L'écriture en composantes implique, certes, une débauche d'indices, pas toujours commode à maîtriser, mais elle a pour elle le poids vénérable de la tradition. Et cette annexe n'a pas pour but de confronter le physicien avec des casse-têtes mathématiques nouveaux, d'autant plus que la géométrie différentielle contemporaine est loin d'avoir uniformisé ses notations.

Tenseurs contravariants

On appelle *tenseur contravariant d'ordre r* un ensemble de d^r nombres $a^{i_1 i_2 \dots i_r}$, déterminés par rapport à un référentiel arbitraire, qui, lors d'un changement de référentiel A , se transforment suivant la loi

$${}^A a^{i_1 i_2 \dots i_r} = A^{i_1 i_2 \dots i_r}_{i_1 i_2 \dots i_r} a^{i_1 i_2 \dots i_r}. \quad (\text{A.4.1})$$

Ils engendrent ainsi une *représentation d'ordre d^r* du groupe $\{A\}$ selon (A.3.8) :

$$D(a)_{ab} = D(A)_{\{i_1 i_2 \dots i_r\} \{i_1 i_2 \dots i_r\}} = A^{i_1 i_2 \dots i_r}_{i_1 i_2 \dots i_r}. \quad (\text{A.4.2})$$

Cas particuliers.

On appelle *scalaire* un tenseur d'ordre 0. Il demeure invariant à tout changement de référentiel : ${}^A a = a$. Ainsi sa représentation est la *représentation triviale* $D(A) = 1$.

⁽²⁾Nouveau à l'époque où ce cours de physique théorique était enseigné. Note de l'éditeur.

On appelle *vecteur contravariant*, et on note $\vec{a} = \{a^i\}$, tout tenseur contravariant d'ordre 1. Leur loi de transformation s'écrit

$$'a^i = A^i_{i'} a^{i'} \text{ ou } \vec{a} = A\vec{a}. \quad (\text{A.4.3})$$

Il faut remarquer que le *vecteur position* \vec{x} n'est vecteur que par rapport au groupe affine homogène $\{A^{(hom)}\}$. Cependant, la *différence* de deux d'entre eux $\vec{x}' - \vec{x} = \{x'^i - x^i\}$ et en particulier leur *différentielle* $d\vec{x} = \{dx^i\}$ sont vecteurs par rapport au groupe affine tout entier⁽³⁾. Ce fait incite à représenter géométriquement le *vecteur contravariant* par une flèche d'origine quelconque (ensemble de deux points avec un sens fixant l'ordre de ces points).

Tenseurs covariants

Définissons la matrice inverse à (A.3.8) par

$$\{A^{-1ikl\dots}_{i'k'l\dots}\} = \{A^{-1i}_{i'} A^{-1k}_{k'} A^{-1l}_{l'} \dots\}. \quad (\text{A.4.4})$$

Nous pouvons alors définir les tenseurs covariants.

On appelle *tenseur covariant d'ordre r* un ensemble de d^r nombres $a_{i_1 i_2 \dots i_r}$, déterminés par rapport à un référentiel arbitraire, qui, lors d'un changement de référentiel A , se transforment suivant la loi

$$'a_{i_1 i_2 \dots i_r} = a_{i_1 i_2 \dots i_r} A^{-1 i_1 i_2 \dots i_r}_{i_1' i_2' \dots i_r'}. \quad (\text{A.4.5})$$

Ces tenseurs engendrent ainsi une autre *représentation d'ordre d'* du groupe $\{A\}$. On prendra garde à la transposition des indices rendue nécessaire par l'inversion des facteurs $(A_{(2)} A_{(1)})^{-1} = A_{(1)}^{-1} A_{(2)}^{-1}$:

$$D(A)_{ab} = D(A)_{\{i_1 i_2 \dots i_r\} \{i_1 i_2 \dots i_r\}} = A^{-1 i_1 i_2 \dots i_r}_{i_1' i_2' \dots i_r'}. \quad (\text{A.4.6})$$

Cas particuliers.

Le tenseur covariant d'ordre 0 définit le même scalaire que précédemment puisque la variable ne joue aucun rôle.

On appelle *vecteurs covariants*, et on note $\overleftarrow{a} = \{a_i\}$, les tenseurs covariants d'ordre 1. Leur loi de transformation s'écrit

$$'a_i = a_i A^{-1 i}_{i'} \text{ ou } \overleftarrow{a} = \overleftarrow{a} A^{-1}. \quad (\text{A.4.7})$$

Leur représentation géométrique donne lieu à l'interprétation suivante : le produit (scalaire) $a_i x^i = \text{const}$ détermine un *plan* (un hyperplan si $d > 3$) *doué d'une orientation*. Nous appelons *côté positif du plan* les points situés sur le côté $a_i(x^i + dx^i) \geq \text{const}$, voir figure A.4.1.

⁽³⁾La distance scalaire entre \vec{x}' et \vec{x} (ou longueur du vecteur) n'a pas de signification pour l'instant, ni non plus l'angle entre deux directions.

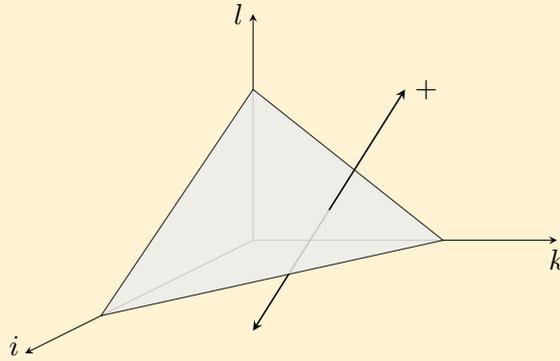


Fig. A.4.1

Tenseurs mixtes

Soit $p + q = r$. On appelle *tenseur mixte d'ordre r , p -fois contravariant et q -fois covariant* un ensemble de d^r nombres $a^{i_1 i_2 \dots i_p}_{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_{p+q}}$, déterminés par rapport à un référentiel, qui, lors d'un changement de référentiel, se transforment suivant la loi

$$\begin{aligned} a^{i_1 i_2 \dots i_p}_{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_{p+q}} &= A^{i_1 i_2 \dots i_p}_{i_1 i_2 \dots i_p} a^{i_1 i_2 \dots i_p}_{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_{p+q}} A^{-1}_{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_{p+q}}_{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_{p+q}}. \end{aligned} \quad (\text{A.4.8})$$

Ils engendrent une nouvelle *représentation d'ordre r* :

$$\begin{aligned} D(A)_{ab} &= D(A)_{\{i_1 i_2 \dots i_p i_{p+1} i_{p+2} \dots i_r\} \{i_1 i_2 \dots i_p i_{p+1} i_{p+2} \dots i_r\}} \\ &= A^{i_1 i_2 \dots i_p}_{i_1 i_2 \dots i_p} A^{-1}_{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_r}_{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_r}. \end{aligned} \quad (\text{A.4.9})$$

L'ordre d'un tenseur mixte ne peut être inférieur à 2. On parle de la position *contragrédiente* des indices. Si un indice apparaît deux fois en position contragrédiente, on l'appelle *indice muet* (voir ci-après l'opération de contraction d'un tenseur mixte).

Symbole de Kronecker.

Le tenseur mixte invariant, ou *symbole de Kronecker*, δ_k^i est défini par

$$\delta_k^i = A^i_i \delta_k^i A^{-1}_k = A^i_k A^{-1}_k = \delta_k^i = \begin{cases} 1 & \text{si } i = k \\ 0 & \text{si } i \neq k. \end{cases} \quad (\text{A.4.10})$$

Les composantes sont les mêmes dans tous les référentiels.

Remarque.

Si l'on veut passer du nouveau référentiel (primé à gauche) à l'ancien (non primé), on vérifiera facilement que, dans les lois de transformation des tenseurs, on remplace simplement les A par leurs inverses A^{-1} et réciproquement. Qu'il nous suffise de donner ici, à titre d'exemple, la loi de transformation du tenseur mixte

$$a^{i \dots}_{k \dots} = A^{-1}_{i \dots} a^{i \dots}_{k \dots} A^{k \dots}. \quad (\text{A.4.11})$$

Opérations sur les tenseurs

Somme de tenseurs.

Cette composition n'a de sens qu'entre *tenseurs de même variance*. Par exemple, soient les tenseurs a^{ik}_l et b_l^{ik} . Par définition, leur somme sera

$$a^{ik}_l + b_l^{ik} \stackrel{\text{déf}}{=} c^{ki}_l \stackrel{\text{déf}}{=} d^{ik}_l \stackrel{\text{déf}}{=} e_l^{ik} \quad \text{etc.} \quad (\text{A.4.12})$$

La place des indices dans la somme, la variance exceptée, est une question de convention. Il est à remarquer que dans l'espace affine, il suffirait d'écrire a_l^{ik} et b_l^{ik} , puisque la position relative d'indices contragrédients n'a pas de sens. Ce sens est donné par l'introduction d'une métrique, qui permet de changer la variance. C'est en vue de cette introduction que nous adoptons l'écriture présente. En outre, $a b c d e$ etc. doivent avoir la même dimension physique.

Produit de tenseurs.

Soit deux tenseurs d'ordre et de variance quelconque. Par produit des deux, on obtient un nouveau tenseur dont l'ordre et la variance sont la somme des ordres et des variances des tenseurs composants. Par exemple, soient a^{ik}_l et b_q^{pr} . Par définition leur produit sera

$$a^{ik}_l b_q^{pr} \stackrel{\text{déf}}{=} c^{kipr}_{lq} \stackrel{\text{déf}}{=} d^{ik}_{lq}{}^{pr} \quad \text{etc.} \quad (\text{A.4.13})$$

On prend la même convention que précédemment. La dimension du produit est le produit des dimensions des composants.

Contraction des tenseurs mixtes.

De tout tenseur mixte, on peut obtenir un autre tenseur d'ordre diminué de deux en rendant muet deux indices contragrédients. C'est l'opération de contraction. Soit par exemple le tenseur a^{ik}_l . Par contraction, on obtient

$$a^{ik}_k \stackrel{\text{déf}}{=} c^i. \quad (\text{A.4.14})$$

D'après (A.2.10), il est facile de vérifier que c^i se transforme comme un vecteur contravariant.

En particulier, la contraction du symbole de Kronecker est un scalaire égal à la dimension de l'espace :

$$\delta_i^i = d. \quad (\text{A.4.15})$$

Un autre cas particulier de contraction est le *produit scalaire* de deux *vecteurs contragrédients* :

$$c = a^i b_i \stackrel{\text{déf}}{=} (\vec{a}, \overleftarrow{b}) = (\overleftarrow{b}, \vec{a}). \quad (\text{A.4.16})$$

La contraction intervient également dans les *produits vectoriels* que nous ne pouvons encore définir pour l'instant.

Critère général de tensorialité.

La *multiplication contractée* (multiplication tensorielle suivie d'une contraction d'une ou plusieurs paires d'indices) est un moyen de s'assurer de la nature tensorielle

d'une grandeur. Soit en effet un système de d^r nombres. Il n'est pas certain a priori qu'il constitue un tenseur. Mais si on le multiplie par un tenseur de variance connue, et qu'après un certain nombre de contractions, on obtienne également un tenseur, il s'en suit nécessairement que cet ensemble de d^r nombres constitue un tenseur de variance déterminée.

Nous nous contenterons de traiter un exemple ; la généralisation est immédiate. Soit un système de d^4 nombres $a(i j k l)$ (nous plaçons les indices dans une position intermédiaire pour indiquer que nous ne savons pas encore s'il s'agit des composantes d'un tenseur).

Multiplions-le par le tenseur $b^m_n{}^p$. Si, après contraction sur les paires d'indices m et i , et n et k nous obtenons un tenseur $c^j{}_l$, alors nécessairement notre ensemble de nombres est un tenseur $a_i{}^{jk}{}_l$. En effet, soit

$$a(i j k l)b^i{}_k{}^p = c^j{}_l, \quad (\text{A.4.17})$$

où i et k doivent être pris comme indices muets.

Nous pouvons alors écrire

$$\begin{aligned} a(i' j' k' l')b^{i'}{}_{k'}{}^{p'} &= c^{j'}{}_{l'} \\ &= A^j{}_j A^p{}_p a(i j k l)b^i{}_k{}^p A^{-1l}{}_l \\ &= A^j{}_j A^p{}_p A^{-1i}{}_i A^{-1p}{}_p a(i j k l)b^i{}_k{}^p A^k{}_k A^{-1l}{}_l. \end{aligned}$$

En identifiant les facteurs de $b^i{}_k{}^p$, on trouve

$$a(i' j' k' l') = A^j{}_j A^k{}_k a(i j k l) A^{-1i}{}_i A^{-1l}{}_l, \quad (\text{A.4.18})$$

ce qui montre que $a(i j k l)$ se transforme comme un tenseur $d_i{}^{jk}{}_l$. Nous pouvons donc écrire

$$a(i j k l) = a_i{}^{jk}{}_l. \quad (\text{A.4.19})$$

Symétrie et antisymétrie

La symétrie et l'antisymétrie d'un tenseur, signalées respectivement par des $()$ et des $[]$ enfermant les indices concernés, n'ont de sens que par rapport à des indices de même variance. Elles peuvent être totales (portant sur tous les indices d'une variance) ou partielles. *Elles sont conservées lors des transformations du groupe affine $\{A\}$.* Par conséquent, elles induisent une *réduction de la représentation* engendrée par le tenseur d'ordre d^r . Chacune d'elles contribue ainsi à une *représentation irréductible d'ordre plus petit*.

Dans ce livre, nous n'envisagerons pas le problème général de la recherche de toutes les représentations irréductibles engendrées de cette façon. Pour l'instant nous nous contenterons d'étudier, de ce point de vue, le seul tenseur d'ordre 2.

Soit a^{ik} un tenseur quelconque induisant une représentation d'ordre d^2 et soit a^{ki} le tenseur obtenu par permutation des indices.

Nous poserons par définition :

$$a^{(ik)} \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{2} (a^{ik} + a^{ki}) \quad \text{partie symétrique} \quad (\text{A.4.20})$$

$$a^{[ik]} \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{2} (a^{ik} - a^{ki}) \quad \text{partie antisymétrique.} \quad (\text{A.4.21})$$

Chacune des parties induit une représentation puisque

$$a^{ik} = a^{(ik)} + a^{[ik]}. \quad (\text{A.4.22})$$

- $a^{(ik)}$ induit une représentation d'ordre $(1/2)d(d+1)$ (qui sera plus tard encore réduite par l'introduction d'une métrique).
- $a^{[ik]}$ induit une représentation irréductible d'ordre $(1/2)d(d-1)$.

Le tenseur a^{ik} est dit *symétrique* si $a^{ik} = a^{ki}$ et alors

$$a^{ik} = a^{(ik)}. \quad (\text{A.4.23})$$

Il sera dit *antisymétrique* si $a^{ik} = -a^{ki}$ et alors

$$a^{ik} = a^{[ik]}. \quad (\text{A.4.24})$$

On a les mêmes propriétés de symétrie pour un tenseur a_{ik} .

La *partie symétrique du tenseur covariant d'ordre 2* $a_{(ik)}$ peut être représentée géométriquement comme une *surface centrée* d'équation

$$a_{ik}x^i x^k = a_{(ik)}x^i x^k = \text{const} \quad (= \pm 1 \text{ par exemple}). \quad (\text{A.4.25})$$

Par une transformation affine homogène appropriée, cette forme quadratique peut se réduire à

$$\sum_i a_{ii}(x^i)^2 = \sum_i \frac{(x^i)^2}{A_{(i)}^2} = \text{const} \quad (= \pm 1 \text{ par exemple}) \quad (\text{A.4.26})$$

forme dans laquelle, si $\text{const} = \pm 1$, les $A_{(i)}$ sont les *axes principaux*. Une nouvelle transformation affine, par choix convenable des unités suivant les axes, permet de réécrire cette forme comme

$$\sum_i (\pm 1)(x^i)^2 = \pm 1. \quad (\text{A.4.27})$$

On appelle *signature du tenseur* $a_{(ik)}$ la suite des d nombres $+1$ et -1 figurant au premier membre de l'équation précédente, soit :

$$\text{signat}(q_{ik}) = (11\dots 1 - 1 - 1\dots 1). \quad (\text{A.4.28})$$

La signature est *définie positive* si elle ne contient que des $+1$. Elle est dite *définie négative* si elle ne contient que des -1 . Dans les autres cas, elle est dite *non définie*.

A.5 Densités tensorielles et pseudotenseurs

Densités tensorielles

On appelle *densité tensorielle de première espèce d'ordre $r = p + q$ et de poids k* un ensemble de d^r nombres $a_{\langle +k \rangle}^{i_1 i_2 \dots i_p}_{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_{p+q}}$, déterminés par rapport à un référentiel arbitraire, qui, lors d'un changement de référentiel A , se transforment comme un tenseur de même ordre et de même variance, à un facteur $|\Delta(A)|^{-k}$ près, où $\Delta(A)$ dénote le déterminant de la transformation A . La loi de transformation est donc

$$a_{\langle +k \rangle}^{i_1 i_2 \dots i_p}_{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_{p+q}} = |\Delta(A)|^{-k} A^{i_1 i_2 \dots i_p}_{i_1 i_2 \dots i_p} a_{\langle +k \rangle}^{i_1 i_2 \dots i_p}_{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_{p+q}} A^{-1 i_{p+1} i_{p+2} \dots i_{p+q}}_{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_{p+q}}. \quad (\text{A.5.1})$$

Le poids est noté entre $\langle \rangle$ afin d'être bien différencié des autres indices inférieurs.

On appelle *densité tensorielle de deuxième espèce d'ordre $r = p + q$ et de poids k* un ensemble de d^r nombres $\tilde{a}_{\langle +k \rangle}^{i_1 i_2 \dots i_p}_{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_{p+q}}$ qui se transforme comme la densité de première espèce, à ceci près que le déterminant est pris sans la valeur absolue. La loi de transformation est donc

$$\tilde{a}_{\langle +k \rangle}^{i_1 i_2 \dots i_p}_{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_{p+q}} = \Delta(A)^{-k} A^{i_1 i_2 \dots i_p}_{i_1 i_2 \dots i_p} \tilde{a}_{\langle +k \rangle}^{i_1 i_2 \dots i_p}_{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_{p+q}} A^{-1 i_{p+1} i_{p+2} \dots i_{p+q}}_{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_{p+q}}. \quad (\text{A.5.2})$$

Cette densité de deuxième espèce est surmontée d'une tilde (\tilde{a}), suivant en cela la notation de Schouten.

Commentaire et remarque.

Les densités de poids négatif sont souvent appelées *capacités*.

Un tenseur est une densité de poids 0.

Puisqu'on a aussi bien

$$\Delta(A_{(1)} A_{(2)}) = \Delta(A_{(1)}) \Delta(A_{(2)}) \quad (\text{A.5.3})$$

que

$$|\Delta(A_{(1)} A_{(2)})| = |\Delta(A_{(1)})| |\Delta(A_{(2)})|, \quad (\text{A.5.4})$$

les densités de chaque espèce induisent une représentation d'ordre r .

Toutes les opérations définies pour les tenseurs le sont également sur les densités. L'addition ne peut se faire qu'entre densités de même espèce, de même ordre et de même poids (et de même dimension physique!).

Les densités s'introduisent tout naturellement à partir des tenseurs antisymétriques.

Considérons d'abord le tenseur d'ordre d complètement antisymétrique $a^{i_1 i_2 \dots i_d} = a^{[i_1 i_2 \dots i_d]}$. Il n'a qu'une seule composante indépendante $a^{1 2 \dots d}$ qui est en fait une

densité scalaire de poids -1 , comme le montre la loi de transformation

$$\begin{aligned} 'a^{1'2\dots'd} &= A^1_{i_1} A^2_{i_2} \cdots A^d_{i_d} a^{i_1 i_2 \dots i_d} \\ &= \left(\sum_p (-1)^p A^1_{i_1} A^2_{i_2} \cdots A^d_{i_d} \right) a^{i_1 i_2 \dots i_d} \\ &= \Delta(A) a^{i_1 i_2 \dots i_d} \end{aligned} \quad (\text{A.5.5})$$

où la somme est à prendre sur toutes les permutations et où $(-1)^p$ vaut $+1$ ou -1 suivant la parité des permutations. Par conséquent, on peut poser

$$a^{1,2\dots,d} = \tilde{a}_{\langle -1 \rangle}. \quad (\text{A.5.6})$$

On aurait de même

$$|a^{1,2\dots,d}| = a_{\langle -1 \rangle}. \quad (\text{A.5.7})$$

Ainsi, densités et tenseurs représentent les mêmes objets, mais dans des notations différentes. Ce qui précède n'est que le cas particulier d'une correspondance biunivoque qui lie une densité d'ordre $p \leq d$ à un tenseur d'ordre $d - p$.

Introduisons les deux densités tensorielles d'ordre d , de deuxième espèce et invariantes :

$$\tilde{e}_{\langle +1 \rangle}^{i_1 i_2 \dots i_d} = \tilde{e}_{\langle +1 \rangle}^{[i_1 i_2 \dots i_d]} = (-1)^p \quad (\text{A.5.8})$$

et

$$\tilde{\eta}_{\langle -1 \rangle i_1 i_2 \dots i_d} = \tilde{\eta}_{\langle -1 \rangle [i_1 i_2 \dots i_d]} = (-1)^p. \quad (\text{A.5.9})$$

Leur invariance résulte de leur complète antisymétrie. En effet, par exemple (avec ' $d = d$)

$$\begin{aligned} \tilde{e}_{\langle +1 \rangle}^{1'2\dots'd} &= \Delta(A)^{-1} A^1_{i_1} A^2_{i_2} \cdots A^d_{i_d} \tilde{e}_{\langle +1 \rangle}^{i_1 i_2 \dots i_d} \\ &= \Delta(A)^{-1} \Delta(A) = 1. \end{aligned} \quad (\text{A.5.10})$$

Avec leur aide, on peut construire des densités de poids $+1$ ou -1 , totalement antisymétrique d'ordre p et duales (contragrédientes) des tenseurs d'ordre $d - p$:

$$\tilde{b}_{\langle +1 \rangle}^{i_1 i_2 \dots i_p} = \frac{1}{(d-p)!} \tilde{e}_{\langle +1 \rangle}^{i_1 i_2 \dots i_p i_{p+1} i_{p+2} \dots i_d} a_{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_d} \quad (\text{A.5.11})$$

et

$$\tilde{b}_{\langle -1 \rangle i_1 i_2 \dots i_p} = \frac{1}{(d-p)!} \tilde{\eta}_{\langle -1 \rangle i_1 i_2 \dots i_p i_{p+1} i_{p+2} \dots i_d} a^{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_d}. \quad (\text{A.5.12})$$

La totale antisymétrie est assurée par la valeur des densités invariantes. On voit que la composante $a_{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_d}$ figure dans la somme avec le signe contraire de $a_{i_{p+2} i_{p+1} \dots i_d}$, ce qui revient à dire qu'on peut écrire l'égalité entre composantes totalement antisymétriques

$$\tilde{b}_{\langle +1 \rangle}^{[i_1 i_2 \dots i_p]} = a_{[i_{p+1} i_{p+2} \dots i_d]} \quad (\text{A.5.13})$$

et

$$\tilde{b}_{\langle -1 \rangle [i_1 i_2 \dots i_p]} = a^{[i_{p+1} i_{p+2} \dots i_d]}. \quad (\text{A.5.14})$$

Dans le cas $d = 3$ et $p = 1$, nous obtenons ainsi des densités vectorielles : cela signifie que tout tenseur antisymétrique d'ordre 2 peut s'exprimer alors comme densité vectorielle :

$$(ikl) \rightsquigarrow (123) \quad \tilde{a}_{\langle +1 \rangle}^i = \frac{1}{2!} \tilde{e}_{\langle +1 \rangle}^{ikl} a_{kl} = \frac{1}{2!} (a_{kl} - a_{lk}) = a_{[kl]}. \quad (\text{A.5.15})$$

Avec les variances échangées, on obtient

$$(ikl) \rightsquigarrow (123) \quad \tilde{a}_{\langle -1 \rangle i} = \frac{1}{2!} \tilde{\eta}_{\langle -1 \rangle ikl} a^{kl} = \frac{1}{2!} (a^{kl} - a^{lk}) = a^{[kl]}. \quad (\text{A.5.16})$$

La notation \rightsquigarrow indique que, par permutation cyclique des indices (ikl) à partir de (123) , on obtient les autres composantes.

Pseudotenseurs

D'une densité vectorielle, comme d'ailleurs d'une densité d'ordre quelconque, on passe à un vrai vecteur, respectivement à un vrai tenseur, par multiplication avec une densité scalaire de poids contraire et de même espèce. Mais si l'espèce est différente, la quantité obtenue va dépendre du signe du déterminant de la transformation lors d'un changement de référentiel : c'est alors ce que nous allons appeler un *pseudotenseur*.

Un pseudotenseur est un objet qui se transforme comme un tenseur lors d'une transformation A , au signe du déterminant de A près. Ses composantes seront notées par une lettre latine surmontée d'un petit cercle. La loi de transformation s'écrit

$$\overset{\circ}{a}{}^{i_1 i_2 \dots i_p}_{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_{p+q}} = \text{sign}(\Delta(A)) A^{i_1 i_2 \dots i_p}_{i_1 i_2 \dots i_p} \overset{\circ}{a}{}^{i_1 i_2 \dots i_p}_{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_{p+q}} A^{-1 i_{p+1} i_{p+2} \dots i_{p+q}}_{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_{p+q}}. \quad (\text{A.5.17})$$

Espace volumétrique.

Nous appellerons *espace volumétrique* un espace affine dans lequel est définie une densité scalaire g de première espèce, de poids +1, constante et positive :

$$g_{\langle +1 \rangle} = \text{const} \geq 0 \quad \overset{\circ}{g}_{\langle +1 \rangle} = |\Delta(A)|^{-1} g_{\langle +1 \rangle}. \quad (\text{A.5.18})$$

Dans un tel espace, à partir d'une densité scalaire, nous pouvons faire un pseudoscalaire :

$$\overset{\circ}{b} = g_{\langle -1 \rangle}^{-1} \tilde{b}_{\langle +1 \rangle}, \quad (\text{A.5.19})$$

c'est-à-dire que tout tenseur complètement antisymétrique d'ordre d y définit un tel pseudoscalaire. Par exemple, si $a_{ik\dots d} = a_{[ik\dots d]}$, il suffit de former la densité

$$\tilde{b}_{\langle +1 \rangle} = \frac{1}{d!} \tilde{e}_{\langle +1 \rangle}^{i_1 i_2 \dots i_d} a_{i_1 i_2 \dots i_d}. \quad (\text{A.5.20})$$

Pseudovecteurs ou vecteurs axiaux.

De même, à partir des densités vectorielles⁽⁴⁾, on obtient des *pseudovecteurs* ou *vecteurs axiaux*, notés $\vec{a} = \{\dot{a}^i\}$ et $\overleftarrow{a} = \{\dot{a}_i\}$ respectivement. Par le même procédé, dans le cas important $d = 3$, tout *tenseur antisymétrique d'ordre 2* définit un *vecteur axial* :

$$\vec{a} = \left\{ \dot{a}^i = (g_{(-1)}^{-1}) \tilde{a}_{(+1)^i} = (g_{(-1)}^{-1}) \frac{1}{2} \tilde{e}_{(+1)^{ikl}} a_{kl} \stackrel{*}{=} a_{[kl]} \right\} \quad (\text{A.5.21})$$

et

$$\overleftarrow{a} = \left\{ \dot{a}_i = (g_{(+1)}) \tilde{a}_{(-1)i} = (g_{(+1)}) \frac{1}{2} \tilde{\eta}_{(+1)ikl} a^{kl} \stackrel{*}{=} a^{[kl]} \right\}, \quad (\text{A.5.22})$$

où $\stackrel{*}{=}$ signifie $=$ si $g_{(+1)} = 1$. En particulier, la *multiplication extérieure* de deux vecteurs de même variance crée un tel *tenseur antisymétrique*

$$c^{ik} = c^{[ik]} \stackrel{\text{déf}}{=} a^i b^k - a^k b^i \quad (\text{A.5.23})$$

qui, dans le cas $d = 3$, définit le *pseudovecteur multiplication vectorielle* de \vec{a} et \vec{b} , c'est-à-dire

$$\vec{c} \stackrel{\text{déf}}{=} [\vec{a} \wedge \vec{b}] = -[\vec{b} \wedge \vec{a}] \stackrel{\text{déf}}{=} g_{(+1)} \{a^i b^k - a^k b^i\} = \{\dot{c}_l\} \quad (\text{A.5.24})$$

et

$$\overleftarrow{c} \stackrel{\text{déf}}{=} [\overleftarrow{a} \wedge \overleftarrow{b}] = -[\overleftarrow{b} \wedge \overleftarrow{a}] \stackrel{\text{déf}}{=} g_{(-1)}^{-1} \{a_i b_k - a_k b_i\} = \{\dot{c}^l\}. \quad (\text{A.5.25})$$

Nous pouvons aussi étendre la notion de produit vectoriel au *produit d'un vecteur par un pseudovecteur* :

$$\begin{aligned} \overleftarrow{c} \stackrel{\text{déf}}{=} [\overleftarrow{\omega} \wedge \vec{a}] &= -[\vec{a} \wedge \overleftarrow{\omega}] = g_{(+1)} \{\dot{\omega}^i a^k - \dot{\omega}^k a^i\} \\ &= g_{(+1)} g_{(-1)}^{-1} (\text{s.s.}) \{\omega_{kl} a^k - \omega_{li} a^i\} = \{\omega_{kl} a^k\} = \{c_l\}, \end{aligned} \quad (\text{A.5.26})$$

où la notation (s.s.) signifie « sans sommation ». De même, on définira

$$\vec{c} \stackrel{\text{déf}}{=} [\vec{\omega} \wedge \overleftarrow{a}] = -[\overleftarrow{a} \wedge \vec{\omega}] = g_{(-1)}^{-1} \{\dot{\omega}_i a^k - \dot{\omega}_i a^i\}. \quad (\text{A.5.27})$$

Nous obtenons ainsi des *vecteurs polaires*.

A.6 Fonctions de tenseurs et champs tensoriels

Un tenseur peut être *fonction d'un autre tenseur*. Si, par exemple, le tenseur f^{ik}_l est *fonction du tenseur* a^p_{qr} , nous écrivons⁽⁵⁾

$$f^{ik}_l = f^{ik}_l[a..], \quad (\text{A.6.1})$$

⁽⁴⁾Par opposition aux vecteurs proprement dits, souvent appelés *vecteurs polaires*.

⁽⁵⁾Nous devrions écrire plus correctement $\{f^{ik}_l\}$ et $\{a^p_{qr}\}$, mais notre notation par points évite toute confusion à omettre les accolades.

notation qui nous permet de distinguer avec une *dépendance de la seule composante* a^p_{qr} , qui, dans ce cas, serait notée

$$f^{ik}_l = f^{ik}_l[a^p_{qr}]. \quad (\text{A.6.2})$$

On peut alors former les *dérivées partielles* du tenseur *par rapport à des composantes données*, soit pour la composante a^p_{qr} :

$$\frac{\partial f^{ik}_l[a..]}{\partial [a^p_{qr}]} = g^{ik}_{lp}{}^{qr}[a..]. \quad (\text{A.6.3})$$

On vérifie en effet facilement que l'ensemble de ces dérivées forme un tenseur (prendre note de la variance!), fonction du tenseur a^p_{qr} .

La loi de transformation d'une fonction de tenseur s'exprime par

$${}'f^{i'k'}_{l'}[a'^{..}] = A^{i'k'}_{ik} f^{ik}_l[a..] A^{-1l'}_l. \quad (\text{A.6.4})$$

Cette relation est une *identité en* $a^{..}$ ou *en* $a'^{..}$ si nous substituons dans l'un des membres la valeur de a^p_{qr} exprimée à partir de l'autre référentiel (c'est-à-dire si nous substituons à $a'^{..}$ sa valeur $A'.a^{..}A^{-1'..}$ ou inversement).

En particulier, bien que le « vecteur position » \vec{x} ne soit vecteur que par rapport au groupe homogène $\{A^{(hom)}\}$, si le tenseur f^{ik}_l (pris pour exemple) est *fonction de l'endroit*, c'est-à-dire fonction du « vecteur position » $\vec{x} = \{x^i\}$, nous dirons que f^{ik}_l est un *champ tensoriel*.

Champs tensoriels

Un tenseur est dit *champ tensoriel* s'il est fonction de l'endroit, celui-ci étant donné par le « vecteur position » contravariant $\vec{x} = \{x^i\}$. On note un champ tensoriel par

$$f^{ik}_l = f^{ik}_l(\vec{x}). \quad (\text{A.6.5})$$

La loi de transformation d'un champ tensoriel s'écrit

$${}'f^{i'k'}_{l'}(\vec{x}') = A^{i'k'}_{ik} f^{ik}_l(\vec{x}) A^{-1l'}_l \quad (\text{A.6.6})$$

C'est une *identité en* \vec{x} ou *en* \vec{x}' , si nous substituons $\vec{x}' = A\vec{x}$, respectivement $\vec{x} = A^{-1}\vec{x}'$, cf. (A.2.2) et (A.2.7).

Les champs tensoriels, en tant que tenseurs, sont susceptibles des *représentations géométriques* déjà indiquées, à cela près que les grandeurs géométriques sont maintenant attachées au point \vec{x} , \vec{x}' parcourant tout l'espace. Ainsi :

- $\vec{a}(\vec{x})$ est représenté par une *flèche orientée* pour tout \vec{x} (fig A.6.1).
- $\overleftarrow{a}(\vec{x})$ est représenté par un *plan orienté*, le côté positif étant défini par l'inégalité $(\overleftarrow{a}(\vec{x}) \cdot d\vec{x}) > 0$ (fig A.6.2).

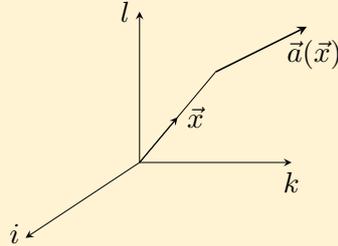


Fig. A.6.1

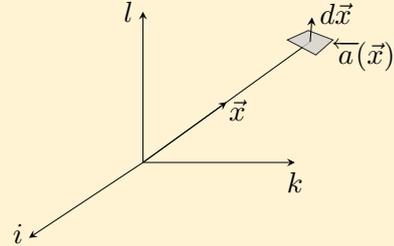


Fig. A.6.2

- La partie symétrique du champ covariant d'ordre 2 $a_{(ik)}(\vec{x})$ détermine, pour tout \vec{x} , une *surface centrée* par la forme quadratique

$$a_{ik}(\vec{x})(x'^i - x^i)(x'^k - x^k) = \text{const.} \tag{A.6.7}$$

Tout ce qui a été dit à ce sujet à la section A.4, de (A.4.20) à (A.4.28), reste valable, en particulier la notion de signature du tenseur.

- Pour $d = 3$, le vecteur axial $\vec{a}(\vec{x})$ définit, en tout \vec{x} , un *axe doté d'un sens de rotation* (fig A.6.3).
- Pour $d = 3$, le vecteur axial $\vec{a}(\vec{x})$ définit, en tout \vec{x} , un *plan doté d'un sens de rotation* (fig A.6.4).

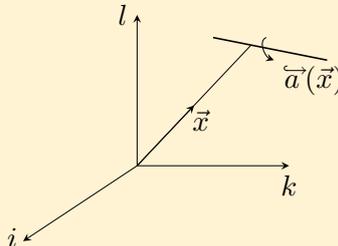


Fig. A.6.3

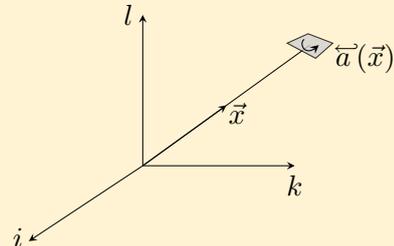


Fig. A.6.4

On voit, par les deux dernières représentations géométriques, que les notions de densité tensorielles et de pseudotenseur s'étendent aussi aux champs.

Il en va de même des opérations sur les tenseurs, à cela près que s'introduisent les notions de *localité* et de *multilocalité*. En effet, les champs composant de la somme ou du produit peuvent être pris au même point \vec{x} , le composé étant alors un *champ local en \vec{x}* , ou pris en des *points différents* du même référentiel $\vec{x}, \vec{x}', \vec{x}''$ etc., auquel cas le composé est un *champ multilocal en $\vec{x}, \vec{x}', \vec{x}''$* etc. Cette dernière possibilité n'existe que parce que les transformations de référentiel envisagées sont des transformations affines, indépendantes du point. Par exemple, voici des exemples de champs bilocaux

$$a_k^i(\vec{x}) + b_k^i(\vec{x}') \stackrel{\text{déf}}{=} c_k^i(\vec{x}, \vec{x}') \tag{A.6.8}$$

$$a_k^i(\vec{x}) b_q^p(\vec{x}') \stackrel{\text{déf}}{=} c_k^{lp}_q(\vec{x}, \vec{x}'). \tag{A.6.9}$$

C'est la multilocalité qui donne un sens à l'opération d'*intégration* (voir la section suivante).

Opérateurs différentiels

Comme pour le cas général d'une fonction de tenseur, les dérivées partielles d'un champ tensoriel par rapport aux coordonnées x^i , constituent un autre champ tensoriel, de covariance d'une unité plus grande :

$$\partial_m f^{ik}{}_l(\vec{x}) = g_m{}^{ik}{}_l(\vec{x}). \quad (\text{A.6.10})$$

Nous faisons usage de la notation

$$\partial_i \stackrel{\text{déf}}{=} \partial/\partial x^i \quad \text{et} \quad \partial'_i \stackrel{\text{déf}}{=} \partial/\partial x'^i \quad (\text{A.6.11})$$

qui exprime le fait que l'opérateur de dérivation partielle $\partial/\partial x^i$ se transforme par changement de référentiel comme un vecteur covariant. Ceci n'est vrai que pour l'espace affine, car la loi de transformation affine (A.2.1) pour \vec{x} assure que le rapport $dx^i/dx'^i = A^{-1}{}^i{}_i$ est indépendant du point \vec{x} , ce qui n'est pas le cas général.

Par différentes applications de cet opérateur, on obtient les champs *gradient*, *divergence* et *rotationnel* de champs d'un type approprié.

Gradient

Si $f(\vec{x})$ est un champ scalaire, on appelle *gradient* de ce champ le vecteur covariant obtenu par l'application de l'opérateur ∂_i , et on le note

$$\overleftarrow{\text{grad}} f(\vec{x}) \stackrel{\text{déf}}{=} \{\partial_i f(\vec{x})\}. \quad (\text{A.6.12})$$

La règle de dérivation d'une fonction de fonction suffit à mettre en évidence la nature tensorielle du gradient. En effet :

$$\partial'_i f'(\vec{x}) = \partial_i f(\vec{x}) \partial x^i / \partial x'^i = \partial_i f(\vec{x}) A^{-1}{}^i{}_i. \quad (\text{A.6.12 bis})$$

Divergences

Si $\vec{f}(\vec{x})$ est un champ vectoriel contravariant, on appelle *divergence* de ce champ le scalaire obtenu par *contraction* après application de l'opérateur ∂_i :

$$\text{div } \vec{f}(\vec{x}) \stackrel{\text{déf}}{=} \partial_i f^i(\vec{x}). \quad (\text{A.6.13})$$

D'un tenseur à plusieurs indices contravariants, on peut obtenir *plusieurs divergences tensorielles*, indépendantes l'une de l'autre si le tenseur ne présente pas de symétrie ; par exemple

$$\partial_i f^{ik}{}_l(\vec{x}) = g^k{}_l(\vec{x}) \neq \partial_i f^{ki}{}_l(\vec{x}) = h^k{}_l(\vec{x}). \quad (\text{A.A.6.14})$$

Rotationnels

Si $\overleftarrow{f}(\vec{x})$ est un champ vectoriel covariant, on appelle *rotationnel* de ce champ le *tenseur antisymétrique covariant d'ordre 2* obtenu de la manière suivante

$$\text{rot}_{ik} \overleftarrow{f}(\vec{x}) \stackrel{\text{déf}}{=} (\partial_i f_k - \partial_k f_i)(\vec{x}). \quad (\text{A.6.15})$$

Par conséquent, dans le cas où $d = 3$, on peut obtenir de ce tenseur le *vecteur axial*

$$\overrightarrow{\text{rot}} \overleftarrow{f}(\vec{x}) \stackrel{\text{déf}}{=} \left(g_{(-1)}^{-1} \right) \{ \partial_i f_k - \partial_k f_i \}(\vec{x}), \quad (\text{A.6.16})$$

selon la notation indiquée en (A.5.21). Pour $d = 3$ toujours, on peut prendre le *rotationnel d'un champ vectoriel axial covariant* $\overrightarrow{f}(\vec{x})$, qui est un *vecteur polaire* défini par

$$\overrightarrow{\text{rot}} \overrightarrow{f}(\vec{x}) \stackrel{\text{déf}}{=} \left\{ - \partial_k \omega^{[ki]} \right\}(\vec{x}), \quad (\text{A.6.17})$$

selon (A.5.22) et (A.5.27).

L'introduction d'une métrique, par les changements de variance qu'elle permet, nous donnera la possibilité de définir des *rotationnels covariants*, polaires et axiaux, toujours pour $d = 3$, ainsi qu'un nouvel opérateur scalaire, le *laplacien* d'un champ scalaire.

A.7 Éléments de volume et de surface – Intégration

Éléments de volume

Dans l'espace à d dimensions, considérons à partir du point \vec{x} , d déplacements élémentaires $d\vec{x}_{(k)}$, $k = 1, 2, \dots, d$, linéairement indépendants, c'est-à-dire tels que

$$d\vec{x}_{(k)} = \{ dx_{(k)}^i \} = \lim_{\vec{x}'_{(k)} \rightarrow \vec{x}} \{ \vec{x}'_{(k)} - \vec{x} \} \quad (\text{A.7.1})$$

et

$$\sum_{k=1}^d c_{(k)} d\vec{x}_{(k)} = 0 \Rightarrow c_{(k)} = 0 \quad \forall k. \quad (\text{A.7.2})$$

Ils déterminent un (*hyper* si $d > 3$)-*parallélépipède élémentaire* au point \vec{x} dont la capacité peut servir à définir l'*élément de volume* au point \vec{x} de la manière suivante.

Mesure positive de l'élément de volume.

On appelle *mesure positive de l'élément de volume en \vec{x}* la densité scalaire $d^d x_{(-1)}^i(\vec{x})$ de poids -1 définie par

$$d^d x_{(-1)}(\vec{x}) = \left| \sum_P (-1)^p dx_{(1)}^{i_1} dx_{(2)}^{i_2} \cdots dx_{(d)}^{i_d} \right| = \left| \det(dx_{(\cdot)}) \right| > 0, \quad (\text{A.7.3})$$

où la somme sur P est à prendre sur toutes les permutations P de $(12\dots d)$, avec $(-1)^p = \pm$ suivant que P est paire ou impaire.

La loi de transformation est bien celle annoncée, puisque, avec $d'\vec{x} = A d\vec{x}$, on a

$$d^d x_{(-1)}(d'\vec{x}) = |\det(d^d x'_{(\cdot)})| = |\det(A' \cdot d^d x_{(\cdot)})| = |\Delta(A)|^{+1} d^d x_{(-1)}(\vec{x}) \quad (\text{A.7.4})$$

Dans un espace volumétrique, qui, rappelons-le, est un espace affine dans lequel est définie la densité scalaire de première espèce $g_{(+1)}$ de poids $+1$ et constante positive, cf. (A.5.18), il est donc possible de former un vrai *scalaire positif* qui permettra de définir l'élément de volume en \vec{x} .

Elément de volume.

Dans l'espace volumétrique, nous appellerons *élément de volume en \vec{x}* le *scalaire positif* défini par

$$dV(\vec{x}) \stackrel{\text{déf}}{=} g_{(+1)} d^d x_{(-1)}(\vec{x}), \quad (\text{A.7.5})$$

$$d'V(\vec{x}) = dV(\vec{x}). \quad (\text{A.7.6})$$

Nous donnerons à $dV(\vec{x})$ presque exclusivement la forme pratique suivante. Par un *choix particulier* des déplacements élémentaires $d\vec{x}_{(k)}(\vec{x})$ en les prenant le long des axes x^k , nous pouvons poser

$$d\vec{x}_{(k)} \stackrel{*}{=} \{0, 0 \dots dx^k \dots 0\}, \quad (\text{A.7.7})$$

ce qui donne à $d^d x_{(-1)}(\vec{x})$ la forme, avec $dx^i > 0$ par définition :

$$d^d x_{(-1)}(\vec{x}) \stackrel{*}{=} dx^1 dx^2 \dots dx^d > 0, \quad (\text{A.7.8})$$

où $\stackrel{*}{=}$ désigne l'égalité lorsque le choix (A.7.7) est adopté. L'élément de volume prend donc la forme

$$dV(\vec{x}) \stackrel{*}{=} g_{(+1)} dx^1 dx^2 \dots dx^d > 0. \quad (\text{A.7.9})$$

Par la suite nous omettrons l'astérisque.

Eléments de surface

C'est à partir de l'élément de volume que nous allons définir l'*élément de surface*.

Considérons une *enceinte fermée* dont la surface est donnée par $C(\vec{y}) = 0$. Nous notons par \vec{y} les points appartenant à cette surface et par \vec{x} les points de son intérieur.

En un point \vec{y} , envisageons un déplacement élémentaire $\delta\vec{r}(\vec{y})$; son orientation est positive s'il est effectué vers l'extérieur de la surface. La notion de normale à une surface n'est pas utilisable ici puisqu'elle n'a de sens que dans un espace métrique. Dans son mouvement, l'élément de surface balaie un élément de volume $\delta dV(\vec{y})$, qui est compté positivement sous ces conditions.

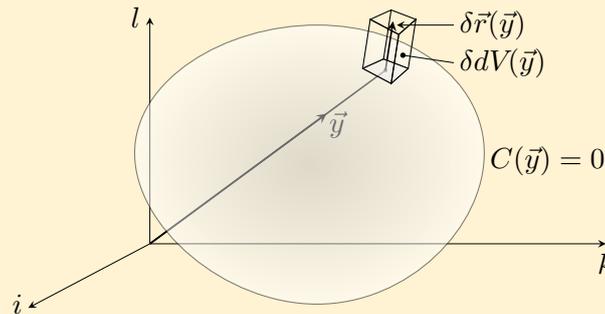


Fig. A.7.1

Ces conventions nous amènent donc à poser

$$\delta dV(\vec{y}) = (d\sigma_i \delta r^i)(\vec{y}), \quad (\text{A.7.10})$$

si $\delta \vec{r}(\vec{y})$ est orienté du côté extérieur de la surface.

Cela entraîne de considérer le *côté extérieur* de l'élément de surface comme *positif* d'une part, et de faire de cet élément de surface un *vecteur covariant* $d^{\overleftarrow{\sigma}}(\vec{y})$ d'autre part, ce qui est bien en accord avec la représentation géométrique d'un tel vecteur.

Lorsque nous utilisons la forme pratique (A.7.9) pour $dV(\vec{x})$, nous pouvons donner à $d^{\overleftarrow{\sigma}}(\vec{x})$ une forme correspondante si nous procédons au choix supplémentaire suivant du déplacement $\delta \vec{r}(\vec{y})$:

$$\delta \vec{r}(\vec{y}) \stackrel{**}{=} \{0, 0 \dots 0, \pm \delta y^i, 0 \dots 0\}, \quad (\text{A.7.11})$$

où le signe plus est pris pour un déplacement vers l'extérieur de la surface et le signe moins pour un déplacement vers l'intérieur. Nous obtenons alors les égalités

$$\begin{aligned} 0 < \delta dV(\vec{y}) \stackrel{**}{=} \pm g_{\langle +1 \rangle} dy^1 dy^2 \dots dy^{i-1} (\pm \delta y^i) dy^{i+1} \dots dy^d \\ = (\text{s.s.}) (d\sigma_i \delta r^i)(\vec{y}). \end{aligned} \quad (\text{A.7.12})$$

Cela revient à dire que, pour la i -ième composante de $d^{\overleftarrow{\sigma}}(\vec{y})$, il faut prendre

$$\begin{aligned} d\sigma_i(\vec{y}) \stackrel{**}{=} \pm g_{\langle +1 \rangle} dy^1 dy^2 \dots dy^{i-1} dy^{i+1} \dots dy^d \\ = g_{\langle -1 \rangle} (d^{d-1}y)_{\langle +1 \rangle i} \quad \text{avec} \quad \delta \vec{r}(\vec{y}) \stackrel{\text{déf}}{=} \{0, 0 \dots 0, \pm \delta y^i, 0 \dots 0\}, \end{aligned} \quad (\text{A.7.13})$$

où le signe plus est à prendre comme précisé pour la formule précédente. Toutes les autres composantes de $d^{\overleftarrow{\sigma}}(\vec{y})$ sont arbitraires du moment qu'elles ne contribuent pas au balayage particulier considéré ; la double astérisque signifie que l'égalité est conditionnée par le choix supplémentaire opéré.

Par la suite nous omettrons aussi la double astérisque.

Tenseur densité et tenseur grandeur extensive

Nous définissons un *élément de tenseur en* \vec{x} , que nous notons $dF^{i\dots l\dots}(\vec{x})$, de la manière suivante :

$$dF^{i\dots l\dots}(\vec{x}) \stackrel{\text{déf}}{=} \left(g_{\langle +1 \rangle} d^d x_{\langle -1 \rangle} f^{i\dots l\dots} \right) (\vec{x}). \quad (\text{A.7.14})$$

Il est facile de vérifier que le membre de droite se transforme, par changement de référentiel, comme un vrai tenseur.

Dans l'espace affine, la *somme* des éléments de tenseurs en plusieurs points \vec{x} , \vec{x}' , $\vec{x}'' \dots$ etc. est encore un tenseur *multilocal*. On peut alors, en particulier, faire la sommation pour tous les points \vec{x} situés à l'intérieur d'une enceinte fermée $C(\vec{y}) = 0$

(qui peut même comprendre tout l'espace). Le tenseur multilocal $F^{i\dots l\dots}$ obtenu est donc, *du point de vue de la thermodynamique, une grandeur extensive* :

$$F^{i\dots l\dots} \stackrel{\text{déf}}{=} \int_{\vec{x} \in C(\vec{y})=0} dF^{i\dots l\dots}(\vec{x}). \quad (\text{A.7.15})$$

Pour souligner ce caractère, nous le désignons par une majuscule.

Mais dans un espace volumétrique, en multipliant et divisant par la densité invariante, il est possible de noter l'élément de tenseur sous la forme

$$dF^{i\dots l\dots}(\vec{x}) = (dV f^{i\dots l\dots})(\vec{x}), \quad (\text{A.7.16})$$

où $f^{i\dots l\dots}(\vec{x})$ est maintenant un vrai tenseur qu'on appelle *tenseur de la densité* de $F^{i\dots l\dots}$ ⁽⁶⁾ et que nous noterons d'une minuscule.

Par définition, le *tenseur densité* en \vec{x} de la grandeur extensive $F^{i\dots l\dots}(\vec{x})$, est donné par le rapport

$$f^{i\dots l\dots}(\vec{x}) \stackrel{\text{déf}}{=} (dF^{i\dots l\dots}/dV)(\vec{x}). \quad (\text{A.7.17})$$

Théorème de Gauss

C'est un cas particulier du théorème mathématique de Stokes qui s'énonce :

L'intégrale de la différentielle d'une forme sur un domaine ⁽⁷⁾ est égale à l'intégrale de cette même forme sur la frontière du domaine.

Ici nous formulons le *théorème de Gauss* de la manière suivante :

$$\int_{\vec{x} \in C(\vec{y})=0} dV(\vec{x}) \partial_k f^{i\dots l\dots}(\vec{x}) = \oint_{C(\vec{y})=0} d\sigma_k(\vec{y}) f^{i\dots l\dots}(\vec{y}). \quad (\text{A.7.18})$$

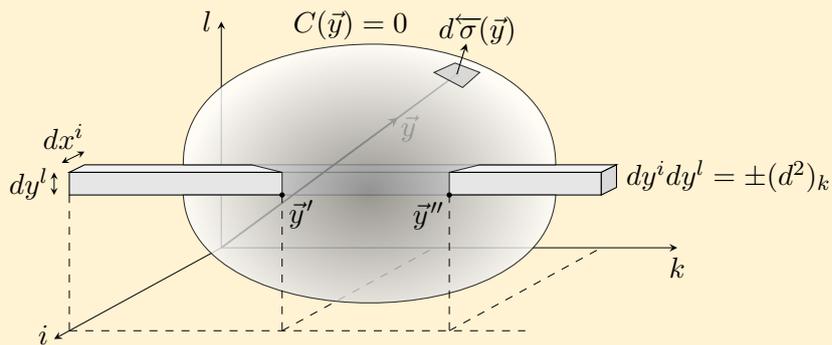


Fig. A.7.2

Démonstration.

⁽⁶⁾On évitera la confusion entre les dénominations *densité tensorielle* $f_{(+1)\dots}^{i\dots}(\vec{x})$ et *tenseur (de la) densité* $f^{i\dots l\dots}(\vec{x})$ de $F^{i\dots l\dots}$.

⁽⁷⁾Plus précisément, sur une chaîne.

On commence par considérer un (*hyper-*)cylindre \mathcal{C} dont la hauteur est parallèle à x_k et de base $dx_1 dx_2 \cdots dx_{k-1} dx_{k+1} \cdots dx_d$. Dans le cas de la figure A.7.2, où il n'y a que deux intersections entre \mathcal{C} et la surface fermée $C(\vec{x}) = 0$, les bases sont nommées \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 . Il vient donc :

$$\begin{aligned} & \int_{\vec{x} \in \mathcal{C}} dV(\vec{x}) \partial_k f^{i \dots l \dots}(\vec{x}) \\ &= \int g_{\langle +1 \rangle} dx^1 dx^2 \cdots dx^{k-1} dx^{k+1} \cdots dx^d \text{ (s.s.)} \int dx^k \partial_k f^{i \dots l \dots}(\vec{x}) \\ &= \int g_{\langle +1 \rangle} dx^1 dx^2 \cdots dx^{k-1} dx^{k+1} \cdots dx^d \text{ (s.s.)} \left\{ \int_{y'}^{y''} \overset{*}{+} \cdots \right\} \left(dx^k \partial_k f^{i \dots l \dots}(\vec{x}) \right) \\ &= \int g_{\langle +1 \rangle} dx^1 dx^2 \cdots dx^{k-1} dx^{k+1} \cdots dx^d \left\{ \left(-f^{i \dots l \dots}(\vec{y}') + f^{i \dots l \dots}(\vec{y}'') \right) \overset{*}{+} \cdots \right\} \\ &= \oint_{\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2 + \dots}^* g_{\langle +1 \rangle} (d^{d-1} y)_k f^{i \dots l \dots}(\vec{y}) = \oint_{\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2 + \dots}^* d\sigma_k(\vec{y}) f^{i \dots l \dots}(\vec{y}) \end{aligned}$$

où la notation $\overset{*}{+}$ est utilisée pour rappeler que le cylindre choisi peut aussi avoir 4, 6, etc. intersections avec la surface.

Le résultat final est obtenu en sommant sur tous les cylindres élémentaires intersectant la surface $C(\vec{y}) = 0$.

A.8 Espaces à métrique constante

Nous parlons d'un *espace à métrique constante* s'il existe un tenseur symétrique 2 fois covariant indépendant de l'endroit \vec{x}

$$g_{ij} = g_{(ji)} \tag{A.8.1}$$

tel que la matrice qui le représente soit inversible, c'est-à-dire tel que

$$\det(g_{..}) \neq 0 \quad \text{et} \quad g^{ik} g_{kl} = \delta_l^i (\equiv g^i_l), \tag{A.8.2}$$

où nous avons posé

$$\{g_{..}\}^{-1} \stackrel{\text{déf}}{=} \{g^{..}\}. \tag{A.8.3}$$

Il suit du critère de tensorialité que g^{ik} est un tenseur (cf. (A.4.6) et suivantes). Ce tenseur est symétrique par sa définition

$$g^{ik} = g^{(ik)}. \tag{A.8.4}$$

Il convient de rappeler qu'on peut toujours ramener un tenseur covariant symétrique à la forme diagonale, les éléments diagonaux prenant les valeurs +1 et -1, cf. (A.4.27), et que la suite des +1 puis des -1 est appelée la signature du tenseur.

Donc, on appelle *signature de la métrique* la signature du tenseur g_{ik} que l'on nomme encore *tenseur fondamental*.

Espace euclidien

On appelle *espace euclidien* un espace dont la signature de la métrique constante g_{ik} est *définie*, soit positive, soit négative

$$\text{espace euclidien} \Leftrightarrow \text{signat}(g..) = \pm(1\ 1 \dots 1). \quad (\text{A.8.5})$$

Si cette signature n'est pas définie, nous parlerons d'espace *pseudo-euclidien*.

Nous appellerons encore *référentiel cartésien* (ou *pseudo-cartésien*) un référentiel dans lequel la métrique g_{ik} apparaît dans la forme diagonale qui définit sa signature. Ainsi :

$$\text{référentiel cartésien} \Leftrightarrow g_{ik} = \delta_k^i. \quad (\text{A.8.6})$$

Dans toute la suite, nous n'envisagerons que des espaces euclidiens à métrique définie positive.

L'introduction du tenseur g_{ik} conduit aux résultats suivants.

Correspondance entre covariance et contravariance

Ce tenseur établit une *correspondance biunivoque* entre vecteurs covariants et contravariants. En effet si

$$a_i = g_{ik} b^k \quad (\text{A.8.7})$$

alors, (A.8.2) impose que

$$b^k = g^{ik} a_k. \quad (\text{A.8.8})$$

Par conséquent, a_i et b^k doivent être considérés comme *deux représentations différentes* (covariante et contravariante) du *même vecteur* que nous sommes incités à désigner de la même lettre a :

$$a_i \stackrel{\text{déf}}{=} g_{ik} a^k \quad \text{et} \quad a^i \stackrel{\text{déf}}{=} g^{ik} a_k. \quad (\text{A.8.9})$$

Ainsi, le tenseur métrique g_{ik} (comme son inverse g^{ik}) permet de passer à volonté d'une représentation à une autre, pour tout tenseur, densité tensorielle ou pseudo-tenseur, simplement par *élévation ou abaissement des indices* de leurs composantes. C'est dire, en fait, qu'*il abolit la distinction entre covariance et contravariance*. Par exemple, d'un tenseur mixte $a^{ik\dots}{}_{lm\dots}$, on peut, entre autres, en donner la forme totalement contravariante

$$a^{ik\dots lm\dots} = g^{l'l'} g^{m'm'} \dots a^{ik\dots}{}_{l'm'\dots} \quad (\text{A.8.10 contravariante})$$

ou la forme totalement covariante

$$a_{ik\dots lm\dots} = g_{i'i'} g_{k'k'} \dots a^{i'k'\dots}{}_{lm\dots} \quad (\text{A.8.10 covariante})$$

C'est de cette façon que nous avons obtenu, en (A.8.2), la forme mixte du tenseur g_{ik} lui-même.

Remarques importantes.

Cette opération donne maintenant un sens à la notion d'*ordre absolu des indices*, sans tenir compte de leur nature puisqu'il est clair, à priori, que⁽⁸⁾

$$a^{ik\dots lm\dots} \neq a^{lm\dots ik\dots}.$$

En particulier, dans le référentiel cartésien, les composantes covariantes et contravariantes de tout tenseur, densité tensorielle ou pseudotenseur sont entièrement confondues. Par exemple, pour $d = 3$:

$$a^i = a_i \quad \text{ou} \quad \overleftarrow{a} = \vec{a}, \quad \text{de même} \quad \overrightarrow{a} = \overleftarrow{a}. \quad (\text{A.8.11})$$

Longueur ou norme d'un vecteur – Distance

Le nom de métrique vient de ce que le tenseur g_{ik} permet de donner un sens à la *longueur d'un vecteur* ou à la *norme d'un vecteur*.

Le carré de longueur d'un vecteur ou de sa norme est défini par

$$\begin{aligned} N^2(\vec{a}) &= (\vec{a} \cdot \vec{a}) = N^2(\overleftarrow{a}) = (\overleftarrow{a} \cdot \overleftarrow{a}) \\ &\stackrel{\text{déf}}{=} (\overleftarrow{a} \cdot \vec{a}) = a_i a^i = g_{ik} a^i a^k = g^{ik} a_i a_k \stackrel{\text{déf}}{=} a^2. \end{aligned} \quad (\text{A.8.12})$$

La norme du vecteur $|\vec{x}' - \vec{x}|$, prise en valeur absolue, est appelée *distance* entre \vec{x}' et \vec{x} .

La norme d'un vecteur, suivant la signature de la métrique, peut être positive, négative ou nulle. Si la signature comporte en effet p fois $+1$ (avec $0 \leq p \leq d$) et d fois -1 , la norme du vecteur \vec{a} s'écrit, dans un référentiel pseudo-cartésien

$$a^2 = \sum_{i=1}^p (a^i)^2 - \sum_{i=p+1}^d (a^i)^2 \stackrel{\leq}{\geq} 0. \quad (\text{A.8.13})$$

Pour $\vec{a} \neq \vec{0}$, il existe donc trois catégories de vecteurs : les *vecteurs positifs* ($a^2 > 0$), les *vecteurs nuls* ($a^2 = 0$) et les *vecteurs négatifs* ($a^2 < 0$). On voit que si la métrique est définie soit positive (alors $p = d$) soit négative (alors $p = 0$), il ne peut exister que des vecteurs positifs respectivement négatifs.

Orthogonalité de deux vecteurs

Dans un espace métrique, nous sommes en mesure de définir la notion d'*orthogonalité de deux vecteurs*⁽⁹⁾.

Deux vecteurs \vec{a} et \vec{b} sont dits mutuellement *orthogonaux* ($\vec{a} \perp \vec{b}$) si leur produit scalaire est nul, soit

$$(\vec{a} \cdot \vec{b}) = g_{ik} a^i b^k = 0. \quad (\text{A.8.14})$$

⁽⁸⁾ Il y a une seule exception : le tenseur de Kronecker δ_k^i . En effet $\delta_k^i = \delta_k^i$, c'est pourquoi nous écrivons δ_k^i .

⁽⁹⁾ Dans un espace métrique, le produit scalaire n'est défini que pour deux vecteurs contragrédiants.

Angle entre deux vecteurs

Du moment que la notion de distance a un sens dans un tel espace, la notion d'angle en prend également un. Nous nous contenterons ici de rappeler une formule de calcul vectoriel élémentaire, valable dans l'espace euclidien.

On définit le cosinus de l'angle ω entre deux vecteurs \vec{a} et \vec{b} par la relation

$$(\vec{a} \cdot \vec{b}) = ab \cos \omega, \quad (\text{A.8.15})$$

où a et b sont respectivement les normes de \vec{a} et de \vec{b} , soit

$$a = +\sqrt{|N^2(\vec{a})|} \quad \text{et} \quad b = +\sqrt{|N^2(\vec{b})|}. \quad (\text{A.8.16})$$

L'espace affine à métrique constante est un espace volumétrique

En conséquence de la métrique constante, on doit avoir :

$$'g_{ik} = g_{ik} A^{-1i} A^{-1k} \quad (\text{A.8.17})$$

soit

$$\det('g_{..}) = \det(g_{..}) \Delta(A)^{-2}. \quad (\text{A.8.18})$$

Il suffit de prendre pour densité scalaire de première espèce et de poids +1

$$g_{\langle+1\rangle} = |\det(g_{..})|^{1/2} = |\det(g^{\cdot})|^{-1/2}. \quad (\text{A.8.19})$$

Dans le cas d'un référentiel cartésien ou pseudo-cartésien, on a donc

$$(\text{pseudo-})\text{cartésien} \Rightarrow g_{\langle+1\rangle} = 1. \quad (\text{A.8.20})$$

Réduction de la représentation symétrique

Une autre propriété du tenseur g_{ik} est de *réduire la représentation symétrique* d'un tenseur. Comme précédemment, nous nous bornerons au cas d'un tenseur d'ordre 2 :

$$a_{ik} = a_{(ik)} + a_{[ik]}. \quad (\text{A.8.21})$$

De $a_{(ik)}$, nous pouvons extraire un scalaire, la *trace* de a_{ik} , par obtention du tenseur mixte puis par sa contraction :

$$g^{il} a_{il} = a^l_l. \quad (\text{A.8.22})$$

Le tenseur symétrique dans lequel les termes diagonaux sont remplacés par 0 est appelé le *tenseur symétrique à trace nulle* $a_{(ik)}^{(0)}$. La représentation de $a_{(ik)}$ dans un espace métrique se décompose ainsi en *trois représentations irréductibles*, de rang $d(d-1)/2!$ pour $a_{[ik]}$, de rang $d(d+1)/2! - 1$ pour $a_{(ik)}^{(0)}$ et de rang 1 pour la trace a^l_l . Nous écrivons :

$$a_{ik} = a_{[ik]} + a_{(ik)}^{(0)} + \frac{1}{d} g_{ik} a^l_l. \quad (\text{A.8.23})$$

Par contraction de cette égalité, nous obtenons bien une identité.

Opérateur différentiel contravariant – Laplacien

Le tenseur métrique g_{ik} permet encore de définir de nouveaux opérateurs différentiels.

a) Jusqu'alors, nous ne disposons que de la composante covariante du gradient $\partial_i = \partial/\partial x^i$. Nous passerons à la composante contravariante de cet opérateur en posant

$$\partial^i = g^{ik} \partial_k. \quad (\text{A.8.24})$$

b) Nous sommes alors en mesure de définir le nouvel opérateur suivant

$$\Delta = \partial^i \partial_i = g^{ik} \partial_i \partial_k = \partial_i \partial^i. \quad (\text{A.8.25})$$

L'opérateur Δ est appelé *laplacien*, noté Δ , si la métrique est définie positive, et *dalembertien*, noté \square , si la signature est $(1\ 1\ \dots\ 1\ -1)$. On voit que Δ et \square sont des *opérateurs scalaires*. Ils peuvent porter sur une grandeur tensorielle de tout ordre.

c) Dans l'espace à 3 dimensions ($d = 3$), muni d'un repère cartésien, on vérifie la relation suivante $[(ikl) \rightsquigarrow (1\ 2\ 3)]$

$$\begin{aligned} (\overrightarrow{\text{rot rot } \vec{a}})^i &= \partial_k (\overrightarrow{\text{rot } \vec{a}})_l - \partial_l (\overrightarrow{\text{rot } \vec{a}})_k \\ &= (\text{s.s.}) \left(\partial_k (\partial^i a^k - \partial^k a^i) - \partial_l (\partial^l a^i - \partial^i a^l) \right) \\ &= (\text{s.s.}) \left(-(\partial_k \partial^k + \partial_l \partial^l + \partial_i \partial^i) a^i + \partial^i (\partial_k a^k + \partial_l a^l + \partial_i a^i) \right) \\ &= -\Delta a^i + \partial^i \text{div } \vec{a}, \\ &\text{soit} \\ \overrightarrow{\text{rot rot } \vec{a}} &= -\Delta \vec{a} + \overrightarrow{\text{grad div } \vec{a}}, \end{aligned} \quad (\text{A.8.26})$$

où (s.s.) signifie « sans sommation ».

Groupe orthogonal

Enfin, l'introduction du tenseur métrique g_{ik} permet de définir un sous-groupe du groupe des transformations affines $\{A\}$: le groupe orthogonal $\{O\}$.

On appelle *transformation orthogonale* O une transformation affine A qui *laisse la métrique invariante*, celle-ci étant *définie* (espace euclidien) :

$${}^i x^i = O^i_{\ i} (x^i + O^i) \quad {}^i \vec{x} = O \vec{x}, \quad (\text{4.8.27})$$

$${}^i g_{ik} = O^i_{\ i} O^k_{\ k} g_{ik}, \quad (\text{4.8.19})$$

$$\text{signat}(g_{ik}) = +(1\ 1\ \dots\ 1). \quad (\text{4.8.29})$$

Dans la *représentation cartésienne* ($g^{ik} = g_{ik} = g^i_k = \delta^i_k$), l'égalité entre les composantes covariantes et contravariantes entraîne l'égalité entre la *matrice transposée* $O^T = \{O^T_{\ i^i}\} = \{O_{ii}\}$ et la *matrice inverse* $O^{-1} = \{O^{-1}_{\ i^i}\}$. En effet, prenant un vecteur \vec{a} arbitraire, nous avons, compte tenu de (8.29) :

$${}^i a^i = O^i_{\ i} a^i = {}^i a_i = a_i O^{-1}_{\ i^i} \quad (\text{A.8.30})$$

ce qu'on peut écrire sous la forme

$${}^l a^i = \sum_i O_{ii} a_i = \sum_i a_i O^{-1}{}^i{}_i. \quad (\text{A.8.31})$$

Le vecteur \vec{a} étant arbitraire, on obtient

$$O^{-1}{}^i{}_i = O_{ii} = O^T{}^i{}_i. \quad (\text{A.8.32})$$

Il est facile de vérifier que l'ensemble des transformations orthogonales forment un groupe, le *groupe orthogonal* $\{O\}$. De même, on vérifie que les *transformations orthogonales et homogènes* (celles où, dans (A.8.27), tous les O^i sont nuls) constituent un sous-groupe de $\{O\}$.

Ce sous-groupe, à son tour, contient le *sous-groupe continu* $\{O^+\}$ qui peut être engendré à partir du *groupe infinitésimal* :

$${}^l x^i = O^i{}_i(\delta\omega^\cdot) x^i = (\delta_i^i + \delta\omega^i{}_i) x^i. \quad (\text{A.8.33})$$

Au premier ordre, (A.8.28) donne

$$\begin{aligned} {}^l g^{i'k} &= \left(\delta_i^i + \delta\omega^i{}_i \right) \left(\delta_k^k + \delta\omega^k{}_k \right) g^{ik} \\ &= g^{i'k} + \delta\omega^{i'k} + \delta\omega^{k'i} \equiv g^{i'k}. \end{aligned} \quad (\text{A.8.34})$$

Les paramètres $\delta\omega^\cdot$ sont donc antisymétriques ; *ainsi, le groupe infinitésimal dépend de $d(d-1)/2$ paramètres $\delta\omega^{ik} = \delta\omega^{[ik]}$.*

Pour obtenir une forme matricielle de la transformation infinitésimale (A.8.33), nous introduisons les $d(d-1)/2$ *matrices antisymétriques*

$$\Sigma_{ik} = \left\{ (\Sigma_{ik})^l{}_l \right\} = \Sigma_{[ik]}$$

définies par

$$(\Sigma_{ik})^l{}_l = \delta_i^l g_{kl} - \delta_k^l g_{il}. \quad (\text{A.8.35})$$

Avec leur aide, (A.8.33) prend la forme :

$${}^l x^l = \left(\delta_l^l + \frac{1}{2} \delta\omega^{ik} (\Sigma_{ik})^l{}_l \right) x^l \quad \text{soit} \quad {}^l \vec{x} = \left(I + \frac{1}{2} \delta\omega^{ik} \Sigma_{ik} \right) \vec{x}. \quad (\text{A.8.36})$$

Nous pouvons intégrer cette relation si nous posons $\delta\omega^{ik} = \lim_{N \rightarrow \infty} (1/N) \omega^{ik}$; alors

$${}^l \vec{x} = O(\omega^\cdot) \vec{x} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(I + \frac{1}{2N} \omega^{ik} \Sigma_{ik} \right)^N \vec{x} = \exp \left(\frac{1}{2} \omega^{ik} \Sigma_{ik} \right) \vec{x} \quad (\text{A.8.37})$$

où $\exp(z)$ est la série infinie $\sum_{n=0}^{\infty} (1/n!) z^n$ contenant toutes les puissances de la matrice Σ_{ik} .

Le sous-groupe continu $\{O^+(\omega^\cdot)\}$ est ainsi le *groupe des rotations*. Nous ne voulons pas entrer ici dans le détail d'une démonstration générale de cette proposition.

Nous allons nous contenter d'indiquer un cas de rotation, en l'explicitant pour un espace euclidien à 4 dimensions et à référentiel cartésien. Explicitement, pour $d = 4$ et $g_{ik} = \delta_i^k$, et avec le choix

$$\begin{aligned}\omega^{12} &= -\omega^{21} \equiv \omega \neq 0 \\ \omega^{ik} &= 0 \quad \text{pour toutes les autres valeurs des indices,}\end{aligned}\tag{A.8.38}$$

nous avons

$$\Sigma_{12} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \Sigma_{12}^2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \Sigma_{12}^n = -\Sigma_{12}^{n-2}.\tag{A.8.39}$$

Alors l'exponentielle dans (A.8.37) se met sous la forme

$$\exp(\omega \Sigma_{12}) = \left(I + \frac{\omega^2}{2!} \Sigma_{12}^2 + \frac{\omega^4}{4!} \Sigma_{12}^4 + \dots \right) + \left(\frac{\omega}{1!} \Sigma_{12} + \frac{\omega^3}{3!} \Sigma_{12}^3 + \dots \right).\tag{A.8.40}$$

Etant donné la relation de récurrence en (A.8.39) on voit apparaître les séries de $\cos \omega$ et $\sin \omega$. Nous obtenons donc la matrice

$$\exp(\omega \Sigma_{12}) = \begin{pmatrix} \cos \omega & \sin \omega & 0 & 0 \\ -\sin \omega & \cos \omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.\tag{A.8.41}$$

La transformation homogène $'\vec{x} = O(\omega^{12} \equiv \omega)\vec{x}$ est une rotation d'angle ω dans le plan 1, 2 (l'angle étant mesuré positivement de 1 vers 2).

Troisième principe en thermocinétique relativiste

Cette incursion dans la thermocinétique en relativité restreinte est faite dans l'intention de montrer que, dans cette théorie, si le troisième principe reste bien un axiome, il est cependant possible de l'exprimer comme une condition supplémentaire, plus forte, imposée à une inégalité déduite directement des deux autres principes. En théorie phénoménologique, l'énergie H et l'entropie S sont fixées à une constante arbitraire près. Il est bien connu que la relativité restreinte permet de déterminer la constante de l'énergie (par l'énergie au repos). Nous pensons pouvoir établir qu'elle permet également de déterminer la constante de l'entropie, en accord avec la convention de Planck de fixer à $S = 0$ la valeur de l'entropie à température absolue $T = +0$.

Dans l'espace-temps à $n = d + 1$ dimensions (d dimensions d'espace, une dimension de temps : il faut *démontrer* que $d = 3$), nous choisissons la *métrique de signature thermodynamique*

$$\text{signat}(g..) = \pm(1, 1, \dots, 1, -1) \quad (\text{B.1})$$

et nous prenons le signe $+$ pour rendre l'espace cartésien. Nous repérons l'espace-temps par des indices grecs $\alpha, \beta \dots = 1, 2 \dots (n = d + 1)$ et l'espace physique par des indices latins $i, k \dots = 1, 2 \dots d$.

Dans l'espace temps, nous définissons une famille de lignes d'univers $x^\alpha = z^\alpha(\tau)$, paramétrées par le temps propre, satisfaisant aux équations différentielles

$$\frac{dz^\alpha(\tau)}{d\tau} = w^\alpha(z^\alpha(\tau)) = w^\alpha(x) \quad \forall x \quad (\text{B.2})$$

où $w^\alpha(z^\alpha(\tau))$ est la vitesse d'univers (pour $d = 3$, c'est la quadrivitesse ; par commodité, précisément, nous raisonnerons désormais avec $n = 4$). Dans une métrique

$$g_{ii} = -g_{44} = 1, \quad g_{\alpha\beta} = 0 \text{ si } \alpha \neq \beta, \quad (\text{B.3})$$

les lignes d'univers temporelles satisfont à la condition

$$d\tau = +\sqrt{-g_{\alpha\beta}(x)dx^\alpha dx^\beta} = +\sqrt{(dt)^2 - (d\vec{x})^2} \geq 0, \quad (\text{B.4})$$

où nous avons pris la vitesse de la lumière dans le vide comme unité ($c = 1$). Ainsi la quadrivitesse est normalisée :

$$w^\alpha w_\alpha(x) = -1 \quad \forall x. \quad (\text{B.5})$$

Pour une grandeur dépendant de l'espace-temps $f(x)$, la fluxion substantielle en sera donnée par

$$\dot{f}(x) = \left. \frac{d}{d\tau} f(z(\tau)) \right|_{z(\tau)=x} = (w^\alpha \partial_\alpha f)(x). \quad (\text{B.6})$$

En particulier, la quadriaccélération vaut

$$\dot{w}^\alpha = (w^\alpha \partial_\alpha w^\beta)(x) \quad (\text{B.7})$$

et satisfait à

$$(w_\beta \dot{w}^\beta)(x) = (w_\beta w^\alpha \partial_\alpha w^\beta)(x) = 0. \quad (\text{B.8})$$

Enfin, la relation entre vitesse d'univers et vitesse (d'espace) est donnée par

$$w^i(x) = (w^4 v^i)(\vec{x}t) \quad \text{avec} \quad w^4 = +\frac{1}{\sqrt{1 - |\vec{v}^2(\vec{x})|}}. \quad (\text{B.9})$$

Dans le *référentiel local instantané* on a $\vec{v}(\vec{x}t) = 0$ d'où $\vec{w}(\vec{x}) = \vec{v}(\vec{x}) = 0$, $w^4 = 1$ et $d\tau = dt$.

C'est précisément ce référentiel local instantané qui intervient dans le cas de l'équilibre thermodynamique (principe 2b), puisqu'alors $\vec{v}(\vec{x}, t) = 0$. Par conséquent, tout frottement et toute conduction de chaleur s'annulent, et nous avons affaire à un fluide parfait :

$$\text{fluide parfait} \Rightarrow \Theta_{(0)}^{\alpha\beta}(x) = m(x)(w^\alpha w^\beta)(\vec{x}) + g^{\alpha\beta}(x)p(x) \quad (\text{B.10})$$

où $\Theta_{(0)}^{\alpha\beta}(x)$ est le tenseur symétrique de quantité de mouvement-énergie (l'indice zéro indique le fluide parfait), et $m(x)$ et $p(x)$ sont deux *scalaires indépendants*, dont on va montrer qu'ils sont respectivement la densité de masse inerte et la pression locale.

Nous avons à apporter deux changements au *premier principe généralisé*.

1. — D'abord, pour un système fermé $\Sigma = \Sigma_{00}$, le tenseur de quantité de mouvement-énergie doit être symétrique et de divergence nulle :

$$\Sigma = \Sigma_{00} \Rightarrow \Theta^{\alpha\beta}(x) = \Theta^{(\alpha\beta)}(x); \quad \partial_\alpha \Theta^{\alpha\beta}(x) = 0. \quad (\text{B.11})$$

On observe alors que, dans le fluide parfait, la masse n'est pas conservée. En effet, en prenant la divergence de (B.10), après avoir introduit le *courant de masse*

$$j_M^\alpha(x) = (mw^\alpha)(x), \quad (\text{B.12})$$

on obtient

$$\partial_\alpha \Theta^{\alpha\beta}(x) = \partial_\alpha j_M^\alpha(x) w^\beta(x) + j_M^\alpha(x) \partial_\alpha w^\beta(x) + \partial^\beta p(x) \stackrel{\text{doit}}{\equiv} 0. \quad (\text{B.13})$$

En multipliant (B.13) par $w_\beta(x)$, on annule le deuxième terme (ce terme devient alors $(mw_\beta \dot{w}^\beta)(x) = 0$) et on obtient

$$\partial_\alpha j_M^\alpha(x) - \dot{p}(x) = 0. \quad (\text{B.14})$$

Par conséquent, la masse M dépend de la surface temporelle $\tau(y) = 0$ (c'est-à-dire à normale temporelle orientée vers le futur $dt > 0$) sur laquelle on intègre :

$$M[\tau] = \int_{\tau(y)=0} (d\sigma_\alpha j_M^\alpha)(y) \text{ dépend de la surface temporelle } \tau(y) = 0. \quad (\text{B.15})$$

Dans le référentiel géodésique local, (B.14) se réduit à

$$m(\vec{x}t) \frac{d^2 z(t)}{dt^2} = -\overrightarrow{\text{grad}} p(\vec{x}t); \quad \vec{x} = \vec{z}(t), \quad (\text{B.16})$$

ce qui établit bien que $m(\vec{x}t)$ est la densité de masse inerte et $p(\vec{x}t)$ la pression (locales et instantanées). Toujours dans ce référentiel, on a

$$u(\vec{x}t) = \Theta_{(0)}^{44}(x) = (m - p)(\vec{x}t), \quad (\text{B.17})$$

soit encore

$$m(\vec{x}t) = (u + p)(\vec{x}t) = w(\vec{x}t). \quad (\text{B.18})$$

La densité de masse est donc égale à la densité d'enthalpie !

Cette égalité nous interdit d'avoir recours à la relation entre potentiels thermodynamiques

$$(w[s p m] = T[s p m] s + \mu[s p m] m)(\vec{x}t), \quad (\text{B.19})$$

qui exige que la variable m soit indépendante de la fonction w .

2. — Il nous faut donc introduire une seconde modification dans le premier principe généralisé : remplacer la masse M , qui n'est pas conservée, par la substance N , grandeur conservée, soit remplacer la densité de masse inerte $m(\vec{x}t)$ par la densité de substance $n(\vec{x}t)$ avec les propriétés

$$j_N^\alpha(x) = (nw^\alpha)(x); \quad \partial_\alpha j_N^\alpha(x) = 0. \quad (\text{B.20})$$

Ainsi,

$$N = \int_{\tau(y)=0} (d\sigma_\alpha j_M^\alpha)(y) \text{ ne dépend pas de la surface temporelle } \tau(y) = 0 \quad (\text{B.21})$$

et

$$(m[s, n] = w[s, n] = T[s, n] s + \mu[s, n] n)(\vec{x}t). \quad (\text{B.22})$$

On a donc remplacé les deux scalaires indépendants $m(x)$ et $p(x)$ du début par deux autres $s(x)$ et $n(x)$. Par la méthode de la deuxième variation de la fonctionnelle, on établit, à nouveau, que la masse inerte est toujours du signe de la température absolue car on obtient :

$$\frac{m[s(x), n(x)]}{T[s(x), n(x)]} = s(x) + \frac{\mu[s(x), n(x)]}{T[s(x), n(x)]} n(x) \geq 0. \quad (\text{B.23})$$

Mathématiquement, on ne peut pas tirer de cette inégalité que chacun des deux termes de la somme la vérifie. Mais l'indépendance physique est plus forte que l'indépendance mathématique. Il est des phénomènes pour lesquels un des termes disparaît. Par exemple, pour un gaz de photons, le deuxième terme s'annule avec $\mu[s(x), n(x)] = 0$, ce qui nous laisse avec $s(x) \geq 0$. Par conséquent, physiquement chacun des termes *doit* vérifier séparément l'inégalité, soit :

$$s(x, t) \geq 0 \quad \text{et} \quad \frac{\mu[s(x, t), n(x, t)]}{T[s(x, t), n(x, t)]} n(x, t) \neq 0. \quad (\text{B.24})$$

Pour l'entropie, cette exigence représente le postulat de Nernst-Planck.

Ainsi, en restituant l'indice du fluide parfait, on a les inégalités

$$s_{(0)}(\vec{x}, t) \geq 0 ; \quad S_{(0)}[V, t] = \int_V (dV s_{(0)}) (\vec{x}, t) = \int_N (dn \bar{s}_{(0)}) (\vec{x}, t). \quad (\text{B.25})$$

La dernière expression introduit la densité spécifique $\bar{s}_{(0)}(\vec{x}, t)$ qui, si on choisit la densité de substance $n(\vec{x}, t)$ positive, ce qui exige $\mu/T \geq 0$, est également positive, soit :

$$\bar{s}_{(0)}(\vec{x}, t) \geq 0. \quad (\text{B.26})$$

Ainsi, l'entropie n'est jamais négative.

Le principe de Nernst, avec la condition de Planck, se trouve donc exprimé, en relativité restreinte, comme une condition supplémentaire, plus forte, imposée à une inégalité, l'inégalité (B.23), déduite directement des deux autres principes.

Index

A

action à distance, 69
adiabaticquement fermé, 12
affinité, 139
afflux d'entropie, 67
amortissement, 20, 100
axiome de Newton, 72

B

Boole, 106

C

capacité de chaleur, 27, 91, 105
cause de la fluxion, 64
chaîne, 3
chaleur, 12
chaleur de transition, 117
champs physique, 61
Clausius, 55
coefficient d'Onsager, 161
coefficient de frottement, 16
coefficient de Poisson, 167
coefficient phénoménologique, 87
compression, 166
concentration molaire, 145
condition nécessaire, 27
conduction de chaleur, 95
conductivité de chaleur, 88
conservation forte, 65
constante d'élasticité, 18
continu unidimensionnel, 1
convection, 62
corps froid, 23
couplage avec un réservoir de chaleur, 40
coupure, 23
courant de chaleur, 69
courant conducteur, 63
courant convectif, 137
courant de travail, 69
courant thermodynamique, 87

courants de chaleur, 21
courbe de coexistence, 116
covariance de Galilée, 65
cristal, 5, 57
cryoscopie, 145
cycle, 54
cycle de Carnot, 57
cycle réversible, 55

D

densité d'irréversibilité, 67
densité de masse inerte, 72
densité d'entropie, 60
densité tensorielle, 61
description eulerienne, 158
description lagrangienne, 158
déterminisme laplacien, 1, 4
deuxième principe, 9
développement de Fourier, 100
difféomorphisme, 62
diffusion, 64
dissolvant, 152
distribution de Dirac, 97

E

ébulloscopie, 145
échelle naturelle de température, 23
élément de système, 4, 60
élément de volume, 61
éléments de système, 14
enceinte, 59
énergie, 11, 68
énergie interne, 18, 84
énergie libre, 35, 106
enthalpie, 106
enthalpie libre, 106
entropie, 1
équation de Clausius-Clapeyron, 129
équation de continuité, 59
équations de mouvement, 4, 5

équilibre élastostatique, 162
 équilibre chimique, 82
 équilibre cinétique, 89
 équilibre thermique, 25
 équivalence des méthodes d'élimination
 et des multiplicateurs
 de Lagrange, 73
 espace affine, 61
 espace métrique, 61
 espace volumétrique, 61
 état d'équilibre, 6
 état stationnaire, 6
 évolution dans le temps, 2
 évolution du système continu, 61
 expérience de Van t'Hoff, 149
 expansion thermique, 128
 extensivité, 10

F

flèche du temps, 3, 8, 96
 fluction hydrodynamique, 64
 fluxion, 63
 fluxion locale, 158
 fluxion substantielle, 64, 158
 fonction d'état, 6
 fonctionnelle d'état, 61
 fonctionnelle d'état extensive, 61
 force élastique, 25, 36
 force d'inertie, 15
 force généralisée, 15
 force incidente, 12
 force thermodynamique, 86
 forces extérieures, 69
 forces généralisées, 12
 forme quadratique, 16
 frottement, 85
 futur, 3

G

gaz parfait, 103, 122
 généralisation à plusieurs variables, 34
 généralisation du premier principe, 13
 gradient symétrique, 86, 160
 grandeur intensive, 114
 Guldberg et Waage, 150

H

homéomorphisme, 60
 homogénéité de l'espace, 70
 homogénéité du temps, 6

I

irréversibilité intérieure, 17, 40
 isentrope, 124
 isentropique, 46
 isotherme, 46, 122

L

libre volonté, 4
 ligne de courant, 64
 liquéfaction, 155
 loi de Hooke, 163
 loi de Lavoisier, 134
 loi phénoménologique, 3

M

machine calorique, 51
 machine frigorifique, 51
 machine périodique, 50
 machine périodique, 49
 machine thermique, 50, 51
 masse, 85
 maximum de l'entropie, 17
 mémoire, 3
 mesure positive, 61
 méthode d'élimination, 24
 méthode des multiplicateurs de Lagrange,
 30
 minimum, 18
 module élastique, 91
 module d'élasticité, 163
 module de compressibilité, 92
 module de compressibilité isentropique,
 105
 module de Lamé, 166
 moment cinétique, 71
 monde extérieur, 2
 monotonie croissante, 7

N

non dénombrable, 59
 noyaux, 98

O

observable, 6
onde élastique, 168
onde de chaleur, 170
onde stationnaire, 97
orbite, 64
ordre total, 3
oscillateur harmonique, 18

P

parois perméables, 154
partie élastique, 161
passé, 3
petites déformations, 160
phase, 103
phase condensée, 128
point de vue d'Euler, 61
point remarquable, 5, 158
point triple, 116
points de l'espace, 61
points multiples, 148
pompe à froid, 51
pompe de chaleur, 51
potentiel chimique, 85, 140
potentiel de Gibbs, 106
potentiel molaire, 124
potentiels thermodynamiques, 106
premier principe, 11,68
pression de vapeur, 131
pression locale, 84
pression osmotique, 145, 154
principe d'équilibre 2b), 1
principe d'évolution 2a), 1, 67
principe de Nernst, 103
principe de Curie, 87
principe de Kelvin-Thomson, 49
processus quasi-statique, 43
production de substance chimique, 69
puissance, 11, 16
puissance thermique, 22

Q

quantité de mouvement, 70
quantité de substance, 71

R

réaction chimique, 133
règle de phase, 114, 148
relations de Maxwell, 113
rendement, 51, 52
réservoir de chaleur, 39

S

Sadi Carnot, 8
solide déformable, 157
solide isotrope et homogène, 166
solution diluée, 152
solvant, 156
sources mutuelles d'entropie, 22
spin, 57
stabilité de l'équilibre, 26
stationnarité de l'entropie, 24
substance, 133
surfusion, 116
système adiabatiquement fermé, 67
système continu, 59, 60
système discret, 60
système élémentaire, 4
système isolé, 24

T

température absolue, 15
température absolue locale, 67
temps, 1, 2
tenseur densité, 61
tenseur des déformations, 159
tenseur des tensions, 85
tensions élastiques, 162
théorème de Gauss, 63
théorème de Gibbs, 104
thermodiffusion, 141
thermométrie, 121
thermostatique, 103
topométrie, 145
trajectoire, 64
transfert de chaleur, 23
transformation de Legendre, 106
transformation du temps, 7

transformation isentropique, [46](#)
transformation isothermique, [46](#)
transformation quasi-statique, [39](#), [44](#)
transformation réversible, [43](#), [44](#), [109](#)
travail, [12](#)
troisième principe, [121](#)

V

vaporisation, [116](#)
variables d'état, [5](#)

variables extensives, [5](#)
variables géométriques, [5](#)
variables intensives, [5](#)
variables non-géométriques, [5](#)
viscosité transversale, [88](#)
viscosité longitudinale, [88](#)
vitesse, [62](#)
vitesse angulaire, [89](#)
vitesse de phase, [100](#)
vitesse linéaire, [89](#)