

# Thermodynamique et formes différentielles

Gilles LEBORGNE

29 juillet 2021

Le but est de préciser les outils mathématiques utilisés en thermodynamique, et les notations propres à la thermodynamique.

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Cadre</b>	<b>3</b>
1.1	L'espace géométrique $\mathbb{R}^n$ , $n = 1, 2, 3$	3
1.2	L'espace $\mathbb{R}^n$ des variables thermodynamiques, et problème	3
<b>2</b>	<b>L'espace des formes linéaires</b>	<b>3</b>
2.1	L'espace dual $\mathbb{R}^{n*} = \mathcal{L}(\mathbb{R}^n; \mathbb{R})$ des formes linéaires sur $\mathbb{R}^n$	4
2.2	Base duale	4
2.3	Dimensions et calcul dimensionnel	5
2.4	Produit scalaire et forme linéaire : vecteur de représentation	6
<b>3</b>	<b>Différentielle d'une fonction</b>	<b>6</b>
3.1	Définition	6
3.2	Dérivée directionnelle et dérivée partielle	7
3.3	Représentation de la différentielle dans la base duale	8
3.4	Le vecteur gradient ?	8
<b>4</b>	<b>Forme différentielle exacte ou non</b>	<b>9</b>
4.1	Courbe, chemin, trajectoire	9
4.2	Forme différentielle	10
4.2.1	Définition	10
4.2.2	Composantes relativement à une base	10
4.3	Travail (circulation) d'une forme différentielle	11
4.4	Formes différentielles $dU$ , $\delta W$ , $\delta Q$ , ..., exactes ou non	12
<b>5</b>	<b>Thermodynamique : vocabulaire</b>	<b>13</b>
5.1	Variables d'état	13
5.2	Transformation quasi-statique	13
5.3	Chemin dans l'espace des variables d'état	14
5.4	Grandeurs d'état	14
5.5	Grandeurs non d'état $Q$ , $W$ , ...	15
5.6	Equations d'état (loi d'état)	15
5.7	Le long d'un chemin : équation de contrainte additionnelle	16
<b>6</b>	<b>Premier principe thermodynamique</b>	<b>16</b>
6.1	1ère partie : existence d'une fonction d'état énergie interne	16
6.2	2ème partie : $\Delta U = Q + W$	16
6.3	3ème partie : $U$ est une grandeur extensive	17
6.3.1	Grandeur extensive et intensive	17
6.3.2	3ème partie du premier principe	18
6.4	Application : capacité thermique à volume constant $C_V$	18
6.4.1	Cadre	18
6.4.2	Définition de $C_V$ la capacité thermique à volume constant	18
6.5	Application : capacité thermique à pression constante $C_P$	19
6.5.1	Cadre	19
6.5.2	Définition de $C_P$ la capacité thermique à pression constante	19
6.5.3	Enthalpie	20
6.5.4	Enthalpie et $C_p$	20
6.6	$C_V$ vs $C_P$ pour un gaz parfait et $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$	21
6.7	Transformation adiabatique et gaz parfait	21

6.7.1	Définition . . . . .	21
6.7.2	Relation $PV^\gamma = \text{constante}$ , calcul formel . . . . .	21
6.7.3	Relation $PV^\gamma = \text{constante}$ , calcul rigoureux . . . . .	22
<b>7</b>	<b>Second principe</b>	<b>23</b>
7.1	Constats . . . . .	23
7.2	Second principe . . . . .	23
7.3	Transformation réversible . . . . .	23
7.4	Transformation irréversible . . . . .	24
7.5	Variables d'état $S$ et $V$ et définition de $T$ et $P$ . . . . .	24
7.6	Définition mathématique de quasi-statique . . . . .	25
7.7	$S$ en fonction de $U$ et $V$ . . . . .	25
7.8	Énoncé de Clausius . . . . .	25
7.9	Énoncé de Lord Kelvin (William Thomson) . . . . .	26
<b>8</b>	<b>Enthalpie, énergie libre, enthalpie libre</b>	<b>26</b>
8.1	Enthalpie $H = U + PV$ en les variables $S$ et $P$ . . . . .	26
8.2	Énergie libre $F = U - TS$ . . . . .	28
8.3	Enthalpie libre $G = H - TS$ (énergie de Gibbs) . . . . .	29
<b>9</b>	<b>Relation de Gibbs-Duhem</b>	<b>29</b>
9.1	Relation d'Euler pour $\tilde{U}(S, V)$ (homogénéité) . . . . .	29
9.2	Relation de Gibbs-Duhem . . . . .	30
	<b>Annexes</b>	<b>30</b>
<b>A</b>	<b>Fonctions homogènes de degré <math>k</math>, théorème d'Euler</b>	<b>30</b>
<b>B</b>	<b>Relations cycliques</b>	<b>31</b>
B.1	Lien et relation $\frac{\partial x}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x} = 1$ . . . . .	31
B.2	Lien et relation cyclique $\frac{\partial x}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial x} = -1$ . . . . .	33

# 1 Cadre

## 1.1 L'espace géométrique $\mathbb{R}^n$ , $n = 1, 2, 3$

Soit  $n \in \{1, 2, 3\} \subset \mathbb{N}^*$ . Soit  $\mathbb{R}^n$  l'espace géométrique affine d'espace vectoriel associé  $\vec{\mathbb{R}}^n$ . On choisit une origine  $O$ , et un point  $P \in \mathbb{R}^n$  sera représenté par le vecteur bipoint  $\vec{x} = \vec{OP}$ . On prendra une base cartésienne  $(\vec{e}_i)_{i=1, \dots, n} \stackrel{\text{noté}}{=} (\vec{e}_i)$  dans  $\vec{\mathbb{R}}^n$ , et pour un vecteur  $\vec{v} \in \vec{\mathbb{R}}^n$  on notera :

$$\vec{v} = \sum_{i=1}^n v_i \vec{e}_i \in \vec{\mathbb{R}}^n \quad \text{et} \quad [\vec{v}] = \begin{pmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix}, \quad (1.1)$$

la matrice colonne  $[\vec{v}]$  représentant le vecteur  $\vec{v}$  dans la base  $(\vec{e}_i)$  choisie. On abusera des notations en notant  $\vec{\mathbb{R}}^n \stackrel{\text{noté}}{=} \mathbb{R}^n$ , le contexte levant les ambiguïtés.

Un produit scalaire  $(\cdot, \cdot)_g$  de  $\mathbb{R}^n$  est une forme bilinéaire  $g(\cdot, \cdot) \stackrel{\text{noté}}{=} (\cdot, \cdot)_g : \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  qui est symétrique définie positive. Étant bilinéaire, elle est caractérisée par les images des vecteurs d'une base. On note :

$$\forall i, j = 1, \dots, n, \quad (\vec{e}_i, \vec{e}_j)_g \stackrel{\text{noté}}{=} g_{ij}, \quad \text{et} \quad [g] = [g_{ij}]_{\substack{i=1, \dots, n \\ j=1, \dots, n}}, \quad (1.2)$$

et  $[g]$  est la matrice de  $g(\cdot, \cdot)$  dans la base  $(\vec{e}_i)$ . Donc pour  $\vec{v} = \sum_{i=1}^n v_i \vec{e}_i$  et  $\vec{w} = \sum_{i=1}^n w_i \vec{e}_i$  on a (bilinéarité) :

$$(\vec{v}, \vec{w})_g = \sum_{ij} v_i w_j (\vec{e}_i, \vec{e}_j)_g = \sum_{ij} v_i g_{ij} w_j = [\vec{v}]^T \cdot [g] \cdot [\vec{w}], \quad (1.3)$$

où  $[\vec{v}]^T$  est la matrice (ligne) transposée de la matrice (colonne)  $[\vec{v}]$ , et où on utilise les règles usuelles du produit matriciel.

En particulier, si  $(\cdot, \cdot)_g$  est le produit scalaire associé à la base  $(\vec{e}_i)$ , i.e. si  $[g] = I$ , alors :

$$(\vec{v}, \vec{w})_g = [\vec{v}]^T \cdot [\vec{w}], \quad (1.4)$$

## 1.2 L'espace $\mathbb{R}^n$ des variables thermodynamiques, et problème

Soit  $\mathbb{R}^n$  l'espace des variables thermodynamiques  $T, P, V, \dots$  (température, pression, volume, ...). Cet espace est considéré comme le produit cartésien  $\mathbb{R}^n = \mathbb{R} \times \dots \times \mathbb{R}$  ( $n$  fois), où chaque  $\mathbb{R}$  correspond à une "dimension différente" (Kelvin, Pascal,  $\text{m}^3, \dots$ ).

Soit  $(\vec{e}_i)_{i=1, \dots, n} \stackrel{\text{noté}}{=} (\vec{e}_i)$  la base cartésienne donnée par  $\vec{e}_1 = (1, 0, \dots, 0)$ , ...,  $\vec{e}_n = (0, 0, \dots, 1)$ .

**Problème :** ici il n'y a pas de produit scalaire  $(\cdot, \cdot)_g$  associé à la base  $(\vec{e}_i)$ , i.e. t.q.  $(\vec{e}_i, \vec{e}_j)_g = \delta_{ij}$  : avec  $\vec{v} = T\vec{e}_1 + P\vec{e}_2 + \dots$  on aurait  $(\vec{v}, \vec{v})_g = T^2 + P^2 + \dots$  qui ajoute des températures (des Kelvin) au carré et des pressions (des Pascal) au carré. C'est absurde. Donc dans l'espace cartésien  $\mathbb{R}^n$  des variables thermodynamiques, on n'utilise pas de produit scalaire.

**Conséquence :** pour une fonction  $U : (T, P, \dots) \in \mathbb{R}^n \rightarrow U(T, P, \dots) \in \mathbb{R}$  comme l'énergie interne, on ne pourra pas utiliser le gradient de  $U$  (voir les détails qui suivent), car un gradient dépend d'un produit scalaire.

Donc on se contente d'utiliser la différentielle  $dU$  de  $U$  (on n'a pas le choix) : d'où le § 4 dédié aux formes différentielles.

On commence par rappeler les notions de bases de différentiabilité, et son rapport avec le gradient quand c'est possible (théorème de représentation de Riesz qui dépend de l'existence d'un produit scalaire).

## 2 L'espace des formes linéaires

Pour pouvoir définir la différentielle d'une fonction (comme la différentielle  $dU$  de l'énergie interne), on rappelle la définition du dual.

## 2.1 L'espace dual $\mathbb{R}^{n*} = \mathcal{L}(\mathbb{R}^n; \mathbb{R})$ des formes linéaires sur $\mathbb{R}^n$

**Définition 2.1** Une forme linéaire  $\ell$  sur l'espace vectoriel  $\mathbb{R}^n$  est une application linéaire  $\ell : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  (à valeurs réelles), donc t.q. :

$$\forall \vec{v}, \vec{w} \in \mathbb{R}^n, \forall \lambda \in \mathbb{R}, \quad \ell(\vec{v} + \lambda \vec{w}) = \ell(\vec{v}) + \lambda \ell(\vec{w}) \in \mathbb{R}, \quad \text{et} \quad \ell(\vec{v}) \stackrel{\text{noté}}{=} \ell \cdot \vec{v}, \quad (2.1)$$

la notation étant celle de la "distributivité". L'ensemble des formes linéaires sur  $\mathbb{R}^n$  est appelé le dual de  $\mathbb{R}^n$  et est noté :

$$\mathcal{L}(\mathbb{R}^n; \mathbb{R}) = \mathbb{R}^{n*}. \quad (2.2)$$

Soit  $\mathcal{F}(\mathcal{X}; \mathcal{Y})$  l'ensemble des fonctions d'un ensemble  $\mathcal{X}$  vers un espace vectoriel réel  $\mathcal{Y}$ . On rappelle que  $\mathcal{F}(\mathcal{X}; \mathcal{Y})$  est un espace vectoriel lorsqu'il est muni de la somme  $f + g$  de fonctions  $f$  et  $g$  définie par  $(f + g)(x) \stackrel{\text{déf}}{=} f(x) + g(x)$ , et de la multiplication  $\lambda f$  d'une fonction  $f$  et d'un scalaire  $\lambda$  définie par  $(\lambda f)(x) \stackrel{\text{déf}}{=} \lambda(f(x))$ .

Ainsi  $\mathbb{R}^{n*}$  est un espace vectoriel, sous-espace vectoriel de  $\mathcal{F}(\mathbb{R}^n; \mathbb{R})$  (immédiat).

Interprétation : une forme linéaire  $\ell \in \mathbb{R}^{n*}$  est un instrument de mesure qui mesure un vecteur : donne à un vecteur  $\vec{v} \in \mathbb{R}^n$  la valeur  $\ell \cdot \vec{v} \in \mathbb{R}$ .

On dit que  $\ell \in \mathbb{R}^{n*}$  est covariant et que  $\vec{v} \in \mathbb{R}^n$  est contravariant (en référence aux formules de changement de base).

## 2.2 Base duale

Soit  $(\vec{e}_i)_{i=1, \dots, n} \stackrel{\text{noté}}{=} (\vec{e}_i)$  une base dans  $\mathbb{R}^n$ .

**Notation.** Pour  $i \in [1, n]_{\mathbb{N}}$ , on note  $\pi_i$  la projection sur  $\text{Vect}\{\vec{e}_i\}$  parallèlement aux autres directions  $\vec{e}_j$ . Donc  $\pi_i \in \mathbb{R}^{n*}$  est la forme linéaire définie par :

$$\forall j = 1, \dots, n, \quad \pi_i(\vec{e}_j) = \begin{cases} 1 & \text{si } j = i, \\ 0 & \text{si } j \neq i, \end{cases} \stackrel{\text{noté}}{=} \delta_{ij}. \quad (2.3)$$

(Une forme linéaire est entièrement définie par ses images sur les vecteurs d'une base.)

Comme  $\pi_i$  est linéaire, on note  $\pi_i(\vec{v}) = \pi_i \cdot \vec{v}$  pour  $\vec{v} \in \mathbb{R}^n$ , et on a, pour  $\vec{v} = \sum_{j=1}^n v_j \vec{e}_j$  :

$$\pi_i \cdot \vec{v} = \pi_i \cdot \left( \sum_{j=1}^n v_j \vec{e}_j \right) = \sum_{j=1}^n v_j \pi_i \cdot \vec{e}_j = \sum_{j=1}^n v_j \delta_{ij} = v_i. \quad (2.4)$$

Donc  $\pi_i \in \mathbb{R}^{n*}$  est l'outil (la forme linéaire) qui donne la  $i$ -ème composante d'un  $\vec{v} \in \mathbb{R}^n$  sur la base  $(\vec{e}_i)$ .

(Ici il n'est pas question de produit scalaire et de projection orthogonale : la base  $(\vec{e}_i)$  n'est pas orthogonale en général, et l'orthogonalité n'a de sens que relativement à un produit scalaire qui n'est pas utilisé pour les variables thermodynamiques, donc on ne pourra pas s'en servir.)

**Exemple 2.2** Soit  $\vec{X} = T\vec{e}_1 + V\vec{e}_2 \in \mathbb{R}^2$  où  $(\vec{e}_1, \vec{e}_2)$  est la base cartésienne de  $\mathbb{R}^2$  donnée par  $\vec{e}_1 = (1, 0)$  et  $\vec{e}_2 = (0, 1)$ , où  $\vec{e}_1$  modélise 1 degré Kelvin et  $\vec{e}_2$  modélise 1 mètre cube. Alors  $\pi_1(\vec{X}) = T$  donne (mesure) la température en degré Kelvin, et  $\pi_2(\vec{X}) = V$  donne (mesure) le volume en  $m^3$ . ■

**Définition 2.3** La famille  $(\pi_1, \dots, \pi_n)$  est appelée la base duale de la base  $(\vec{e}_i)_{i=1, \dots, n}$ .

(C'est effectivement une base dans  $\mathbb{R}^{n*}$ , voir proposition suivante.)

**Proposition 2.4**  $(\pi_i)_{i=1, \dots, n}$  est une base de  $\mathbb{R}^{n*}$  l'espace vectoriel des formes linéaires sur  $\mathbb{R}^n$ . Ainsi tout  $\ell \in \mathbb{R}^{n*}$  se décompose de manière unique comme (existence et unicité des réels  $\ell_i$ ) :

$$\ell = \sum_i \ell_i \pi_i \quad \text{et on note} \quad [\ell] = (\ell_1 \quad \dots \quad \ell_n), \quad (2.5)$$

la matrice ligne  $[\ell]$  étant appelée la matrice de  $\ell$  dans la base  $(\pi_i)$ . Et les composantes  $\ell_i$  de  $\ell$  sur

la base  $(\pi_i)$  sont données par, pour tout  $i = 1, \dots, n$  :

$$\ell_i = \ell \cdot \vec{e}_i. \quad (2.6)$$

Ainsi on a, pour  $\vec{v} = \sum_j v_j \vec{e}_j$  :

$$\ell \cdot \vec{v} = \sum_i \ell_i v_i = [\ell] \cdot [\vec{v}], \quad (2.7)$$

la dernière égalité étant donnée par le produit matriciel de la matrice  $1 * n$  ligne  $[\ell]$  par la matrice  $n * 1$  colonne  $[\vec{v}]$ . (On n'utilise pas de produit scalaire qui n'existe pas ici : on utilise le produit matriciel.)

**Preuve.** Montrons que  $(\pi_i)_{i=1, \dots, n}$  est une famille libre. Si  $a_1, \dots, a_n \in \mathbb{R}$  et si  $\sum_{i=1}^n a_i \pi_i = 0$  dans  $\mathbb{R}^{n*}$ , i.e. si  $\sum_{i=1}^n a_i \pi_i(\vec{v}) = 0$  dans  $\mathbb{R}$  pour tout  $\vec{v} \in \mathbb{R}^n$ , alors avec  $\vec{v} = \vec{e}_j$  on obtient  $\sum_{i=1}^n a_i \delta_{ij} = 0 = a_j$ , vrai pour tout  $j$ , donc  $a_j = 0$  pour tout  $j$ . Donc  $(\pi_i)_{i=1, \dots, n}$  est une famille libre dans  $\mathbb{R}^{n*}$ .

Montrons que  $(\pi_i)_{i=1, \dots, n}$  est une famille génératrice. Soit  $\ell \in \mathbb{R}^{n*}$  et notons  $\ell_i \stackrel{\text{déf}}{=} \ell \cdot \vec{e}_i$ . La fonction  $\vec{v} \rightarrow (\sum_i \ell_i \pi_i)(\vec{v})$  est une forme linéaire (car  $\mathbb{R}^{n*}$  est un espace vectoriel) qui vérifie, pour tout  $j$  :

$$\left( \sum_{i=1}^n \ell_i \pi_i \right) \cdot \vec{e}_j = \sum_{i=1}^n \ell_i (\pi_i \cdot \vec{e}_j) = \sum_{i=1}^n \ell_i \delta_{ij} = \ell_j = \ell \cdot \vec{e}_j. \quad (2.8)$$

Donc  $\sum_i \ell_i \pi_i$  et  $\ell$  sont deux formes linéaires qui sont égales sur les vecteurs d'une base : elles sont donc égales :  $\ell = \sum_{i=1}^n \ell_i \pi_i$ . Donc  $(\pi_i)_{i=1, \dots, n}$  est une famille génératrice dans  $\mathbb{R}^{n*}$ , et on a (2.7).

Donc  $(\pi_i)_{i=1, \dots, n}$  est une base de  $\mathbb{R}^{n*}$ .

Et  $\ell \cdot \vec{v} = (\sum_{i=1}^n \ell_i \pi_i) \cdot (\sum_j v_j \vec{e}_j) = \sum_{i,j=1}^n \ell_i v_j \pi_i \cdot \vec{e}_j = \sum_{i,j=1}^n \ell_i v_j \delta_{ij} = \sum_{i=1}^n \ell_i v_i = [\ell] \cdot [\vec{v}]$ .  $\blacksquare$

**Notation.** Quand on utilise une base cartésienne :

- dans l'espace géométrique des variables  $x, y, \dots$ , on note  $\pi^1 = dx, \pi^2 = dy, \dots$
- dans l'espace thermodynamiques des variables  $T, P, \dots$ , on note  $\pi^1 = dT, \pi^2 = dP, \dots$

## 2.3 Dimensions et calcul dimensionnel

Cas d'un espace vectoriel de dimension 1 (dimension supérieure laissée au lecteur).

\* Dimension d'un vecteur.

1. On se donne un objet "étalon" modélisé par un vecteur  $\vec{v}_0$  qui sert de base. On note  $\{\vec{v}_0\}$  la "dimension" de  $\vec{v}_0$ . Exemple : longueur, température, pression, volume...
2. Soit un vecteur  $\vec{v}$  modélisant un objet "de même nature" que  $\vec{v}_0$ , i.e. t.q.  $\vec{v}$  et  $\vec{v}_0$  ont "la même dimension". On note  $\{\vec{v}\} = \{\vec{v}_0\}$ .
3. Si  $\vec{v}$  et  $\vec{v}_0$  sont de même nature, et si  $\vec{v} = \lambda \vec{v}_0$ , alors  $\lambda$  est un réel "sans dimension", et on note  $\{\lambda\} = \frac{\{\vec{v}\}}{\{\vec{v}_0\}} = \text{noté } 1$ .
4. On dispose alors du calcul dimensionnel : si  $\vec{v} = \lambda \vec{v}_0$  alors  $\{\vec{v}\} = \{\lambda \vec{v}_0\} = \{\lambda\} \{\vec{v}_0\} = \{\vec{v}_0\}$  comme attendu :  $\vec{v}$  et  $\vec{v}_0$  ont même dimension.

**Exemple 2.5** Soit  $\vec{v}_0$  un vecteur vertical modélisant une "longueur", on note  $\{\vec{v}_0\} = L$  pour "dimension d'une Longueur". Soit  $\vec{v}$  un vecteur vertical représentant la tour Eiffel, alors on note également  $\{\vec{v}\} = L$  (on s'intéresse à la hauteur de la tour). On a  $\vec{v} = \lambda \vec{v}_0$ , où  $\lambda$  est "la composante" (sans dimension) qui indique  $\lambda$  est la hauteur de la tour Eiffel "en unités de mesure  $\vec{v}_0$ ". On a  $\{\vec{v}\} = \{\lambda\} \{\vec{v}_0\}$ , avec  $\{\lambda\} = \frac{L}{L} = 1$  (sans dimension). Ainsi si  $\vec{v}_0$  à la longueur d'un mètre alors  $\lambda \simeq 300$  en mètres, et si  $\vec{v}_0$  à la longueur d'un pied alors  $\lambda \simeq 985$  en pieds : le vecteur  $\vec{v}$  représentant la tour Eiffel n'a pas changé ("c'est la tour Eiffel" qui est indépendante de l'unité de mesure), mais le vecteur "étalon"  $\vec{v}_0$  à changer (dépend de l'observateur) ; dans les deux cas la dimension est une "longueur" et  $\lambda$  est sans dimension.  $\blacksquare$

\* Dimension d'une forme linéaire :

4. On se donne "l'instrument de mesure" (la forme linéaire)  $\ell_0$  qui vérifie  $\ell_0(\vec{v}_0) = 1$ . Autrement dit on étalonne l'instrument de mesure  $\ell_0$  relativement à  $\vec{v}_0$ . Donc si  $\vec{v} = \lambda \vec{v}_0$  alors,  $\ell_0$  étant linéaire,  $\ell_0(\vec{v}) = \lambda \ell_0(\vec{v}_0) = \lambda$  donne la mesure de  $\vec{v}$  relativement à celle de  $\vec{v}_0$ .
5. La dimension  $\{\ell\}$  d'une forme linéaire  $\ell \in \mathbb{R}^{n*}$  est donnée par  $\{\ell \cdot \vec{v}\} = \{\ell\} \{\vec{v}\} = \{\lambda\} = 1$ , donc :

$$\{\ell\} = \{\vec{v}\}^{-1}. \quad (2.9)$$

Ainsi la dimension d'une forme linéaire est l'inverse de la dimension d'un vecteur.

## 2.4 Produit scalaire et forme linéaire : vecteur de représentation

Cadre :  $\mathbb{R}^n$  espace géométrique muni d'un produit scalaire noté  $g(\cdot, \cdot)$  (forme bilinéaire symétrique définie positive). (Ce n'est pas le cadre de  $\mathbb{R}^n$  des variables thermodynamiques  $T, P, V, \dots$ )

Le "théorème de représentation de Riesz" indique que toute forme linéaire  $\ell$  sur  $\mathbb{R}^n$  géométrique peut être représentée par un vecteur relativement au produit scalaire choisi :

**Théorème 2.6** ("Théorème de représentation de Riesz") Soit  $\ell \in \mathbb{R}^{n*}$  (une forme linéaire sur  $\mathbb{R}^n$ ). Soit  $g(\cdot, \cdot) = {}^{\text{noté}} (\cdot, \cdot)_g$  un produit scalaire sur  $\mathbb{R}^n$ . Alors il existe un unique vecteur  $\vec{\ell}_g \in \mathbb{R}^n$  tel que :

$$\forall \vec{v} \in \mathbb{R}^n, \quad \ell \cdot \vec{v} = (\vec{\ell}_g, \vec{v})_g. \quad (2.10)$$

**Preuve.** Si  $\ell = 0$  c'est trivial ( $\vec{\ell}_g = \vec{0}$ ). Supposons  $\ell \neq 0$ . Donc il existe  $\vec{w} \in \mathbb{R}^n$  t.q.  $\ell \cdot \vec{w} \neq 0$ , et le noyau  $\text{Ker} \ell = \{\vec{v} : \ell \cdot \vec{v} = 0\}$  est un sous-espace vectoriel de  $\mathbb{R}^n$  de dimension  $n-1$  (hyperplan).

Soit  $\vec{w}_0$  la  $(\cdot, \cdot)_g$ -projection de  $\vec{w}$  sur  $\text{Ker} \ell$ , i.e.  $\vec{w}_0$  est le vecteur donné par  $(\vec{w}_0, \vec{v}_0)_g = (\vec{w}, \vec{v}_0)_g$  pour tout  $\vec{v}_0 \in \text{Ker} \ell$ . Soit  $\vec{n} = \frac{\vec{w} - \vec{w}_0}{\|\vec{w} - \vec{w}_0\|_g}$ . Donc  $\vec{n}$  est  $(\cdot, \cdot)_g$ -orthogonal à  $\text{Ker} \ell$  et est  $(\cdot, \cdot)_g$ -unitaire. Soit  $\vec{v} \in \mathbb{R}^n$ ,  $\vec{v} = \vec{v}_0 + \lambda \vec{n} \in \text{Ker} \ell \oplus \text{Ker} \ell^\perp$ . On a  $\ell(\vec{v}) = 0 + \lambda \ell(\vec{n})$  avec  $(\vec{v}, \vec{n})_g = 0 + \lambda$ , donc  $\ell \cdot \vec{v} = (\vec{v}, \vec{n})_g \ell \cdot \vec{n} = (\vec{v}, (\ell \cdot \vec{n}) \vec{n})_g$ , donc  $\vec{\ell}_g = (\ell \cdot \vec{n}) \vec{n}$ .  $\blacksquare$

**Représentation graphique :** le vecteur  $\vec{\ell}_g$  est parallèle à  $\vec{n}$  et est  $g(\cdot, \cdot)$ -orthogonal à l'hyperplan  $\text{Ker} \ell$ , car  $\ell \cdot \vec{v}_0 = 0 = (\vec{\ell}_g, \vec{v}_0)_g$  pour tout  $\vec{v}_0 \in \text{Ker} \ell$ .

**Calcul dimensionnel.** Comme  $g(\vec{v}, \vec{w}) \in \mathbb{R}$ , on a  $\{g\}\{\vec{v}\}\{\vec{w}\} = \{1\}$ , donc :

$$\{g\} = \{\vec{v}\}^{-2}, \quad (2.11)$$

et  $g$  à la dimension d'une forme linéaire au carré. Et on vérifie que, cf. (2.9) et (2.10) :

$$\{1\} = \{\ell\}\{\vec{v}\} = \{g\}\{\vec{\ell}_g\}\{\vec{v}\} \quad \text{sans dimension}, \quad (2.12)$$

avec  $\{\vec{\ell}_g\} = \{\ell\}^{-1}$  comme il se doit.

## 3 Différentielle d'une fonction

### 3.1 Définition

Soit  $\Omega$  un ouvert de  $\mathbb{R}^n$ . Soit  $\varphi : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ . Soit  $\vec{x}_0 \in \Omega$ .

**Définition 3.1**  $\varphi$  est différentiable en  $\vec{x}_0$  ssi il existe une forme linéaire  $\ell_{\vec{x}_0} \in \mathbb{R}^{n*}$  t.q., pour tout  $\vec{x}$  dans un voisinage de  $\vec{x}_0$  :

$$\varphi(\vec{x}) - \varphi(\vec{x}_0) = \ell_{\vec{x}_0}(\vec{x} - \vec{x}_0) + o(\|\vec{x} - \vec{x}_0\|), \quad \text{et} \quad \ell_{\vec{x}_0} \stackrel{\text{noté}}{=} d\varphi(\vec{x}_0), \quad (3.1)$$

formule appelée le développement limité de  $\varphi$  au voisinage de  $\vec{x}_0$ .

**Définition 3.2** La forme linéaire  $\ell_{\vec{x}_0} = {}^{\text{noté}} d\varphi(\vec{x}_0)$  est appelée la différentielle de  $\varphi$  en  $\vec{x}_0$ .

**Définition 3.3** La fonction affine  $a_{\vec{x}_0} : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  définie par :

$$a_{\vec{x}_0}(\vec{x}) = \varphi(\vec{x}_0) + d\varphi(\vec{x}_0) \cdot (\vec{x} - \vec{x}_0) \quad (3.2)$$

est la partie affine de  $\varphi$  au voisinage du point  $\vec{x}_0$ . Et le graphe de  $a_{\vec{x}_0}$  est le plan (affine) tangent en  $\vec{x}_0$  au graphe de  $\varphi$ . Faire un dessin.

Autrement dit, une fonction est différentiable en  $\vec{x}_0$  ssi son graphe admet un plan tangent en  $\vec{x}_0$ .

**Définition 3.4** Si  $\varphi$  est différentiable en tout point de  $\Omega$ , on dit que  $\varphi$  est différentiable dans  $\Omega$ . Et dans ce cas, avec la notation (3.1), l'application :

$$d\varphi : \begin{cases} \Omega & \rightarrow \mathbb{R}^{n*} \\ \vec{x} & \rightarrow d\varphi(\vec{x}) \stackrel{\text{déf}}{=} \ell_{\vec{x}}, \end{cases} \quad (3.3)$$

est appelée la différentielle de  $\varphi$ .

Si de plus  $d\varphi$  est continue en tout  $\vec{x} \in \Omega$ , on note  $\varphi \in C^1(\Omega; \mathbb{R})$ , et on dit que  $\varphi$  est  $C^1$  sur  $\Omega$ .

### 3.2 Dérivée directionnelle et dérivée partielle

(3.1) donne, pour tout  $\vec{v} \in \mathbb{R}^n$  :

$$d\varphi(\vec{x}_0).\vec{v} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\varphi(\vec{x}_0 + h\vec{v}) - \varphi(\vec{x}_0)}{h} \stackrel{\text{noté}}{=} \partial_{\vec{v}}\varphi(\vec{x}_0) \stackrel{\text{noté}}{=} \frac{\partial\varphi}{\partial\vec{v}}(\vec{x}_0), \quad (3.4)$$

appelé la dérivée directionnelle dans la direction  $\vec{v}$  de  $\varphi$  en  $\vec{x}_0$ , le rapport  $\frac{\varphi(\vec{x}_0 + h\vec{v}) - \varphi(\vec{x}_0)}{h}$  étant le taux d'accroissement fini de  $\varphi$  en  $\vec{x}_0$  dans la direction  $\vec{v}$ .

Cas particulier : soit  $\vec{v} = \vec{e}_i$  un des vecteurs d'une base  $(\vec{e}_i)$  de  $\mathbb{R}^n$ . Si un point de  $\Omega$  est noté  $\vec{x} = \sum_{i=1}^n x_i \vec{e}_i$  alors :

$$d\varphi(\vec{x}).\vec{e}_i \stackrel{\text{noté}}{=} \frac{\partial\varphi}{\partial x_i}(\vec{x}) \quad (= \partial_i \varphi(\vec{x}) = \frac{\partial\varphi}{\partial \vec{e}_i}(\vec{x})). \quad (3.5)$$

Ainsi, quand  $\varphi \in C^1(\Omega; \mathbb{R})$ , on a défini les fonctions dérivées partielles :

$$\frac{\partial\varphi}{\partial \vec{e}_i} = \partial_i \varphi \stackrel{\text{noté}}{=} \frac{\partial\varphi}{\partial x_i} : \begin{cases} \Omega \rightarrow \mathbb{R} \\ \vec{x} \rightarrow d\varphi(\vec{x}).\vec{e}_i. \end{cases} \quad (3.6)$$

**Calcul dimensionnel.** (3.4) donne (le réel  $h$  étant sans dimension) :

$$\{d\varphi(\vec{x}_0)\}\{\vec{w}\} = \{\varphi\}, \quad \text{soit} \quad \{d\varphi(\vec{x}_0)\} = \frac{\{\varphi\}}{\{\vec{w}\}}. \quad (3.7)$$

(Exemple :  $\varphi$  donne une valeur en Kelvin.)

**Remarque 3.5** Attention : la notation  $\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}$  dans (3.5) est ambiguë (dépend du choix du nom des composantes), alors que les notations  $\partial_i$  et  $\frac{\partial\varphi}{\partial \vec{e}_i}$  ne le sont pas. Exemple : en variables thermodynamiques, si on pose  $f(T, P) = g(P, T)$  et qu'on demande de calculer  $\frac{\partial f}{\partial T}$  en fonction de  $\frac{\partial g}{\partial T}$ , les calculs peuvent être confus, à moins d'utiliser les notations  $\partial_1 f$  et  $\partial_2 g$ . ■

**Exemple 3.6**  $f(\rho, t) = \rho \sin t$  donne  $\frac{\partial f}{\partial \rho}(\rho_0, t_0) = \sin t_0$ .

Et  $g(t, \rho) = t \sin \rho$  donne  $\frac{\partial g}{\partial \rho}(t_0, \rho_0) = t_0 \cos \rho_0$ .

Donc attention au nom des variables ! La notation  $\partial_i f$  au lieu de la notation ambiguë  $\frac{\partial f}{\partial x_i}$  évite les problèmes. Ici  $\partial_1 f(\rho, t) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(\rho+h, t) - f(\rho, t)}{h}$ , de même que  $\partial_1 g(t, \rho) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{g(t+h, \rho) - g(t, \rho)}{h}$ . ■

**Exercice 3.7** Soit  $f \in C^1$  donnée par ses valeurs  $f(x, y) \in \mathbb{R}$ . Soit  $g$  la fonction définie par  $g(x, y) = f(\lambda x, \lambda y)$ . Calculer  $\frac{\partial g}{\partial x}$  en fonction de  $\frac{\partial f}{\partial x}$  et  $\frac{\partial f}{\partial y}$ . Donner le résultat pour  $f(x, y) = xe^y$ .

**Réponse.** Rappel : dérivation de fonctions composées : pour  $g(x, y) = f(X(x, y), Y(x, y))$  on a

Notation non ambiguë :  $\partial_1 g(x, y) = \partial_1 f(X(x, y), Y(x, y))\partial_1 X(x, y) + \partial_2 f(X(x, y), Y(x, y))\partial_1 Y(x, y)$ .

Notation usuelle :  $\frac{\partial g}{\partial x}(x, y) = \frac{\partial f}{\partial X}(X(x, y), Y(x, y))\frac{\partial X}{\partial x}(x, y) + \frac{\partial f}{\partial Y}(X(x, y), Y(x, y))\frac{\partial Y}{\partial x}(x, y)$ .

Notation ambiguë :  $\frac{\partial g}{\partial x}(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x}(X(x, y), Y(x, y))\frac{\partial X}{\partial x}(x, y) + \frac{\partial f}{\partial y}(X(x, y), Y(x, y))\frac{\partial Y}{\partial x}(x, y)$ .

Ici  $X(x, y) = \lambda x$ ,  $Y(x, y) = \lambda y$ , donc :

Notation non ambiguë :  $\partial_1 g(x, y) = \partial_1 f(\lambda x, \lambda y)\lambda + \partial_2 f(\lambda x, \lambda y)\lambda$ .

Notation usuelle :  $\frac{\partial g}{\partial x}(x, y) = \frac{\partial f}{\partial X}(\lambda x, \lambda y)\lambda + \frac{\partial f}{\partial Y}(\lambda x, \lambda y)\lambda$  aussi notée  $= \frac{\partial f}{\partial \lambda x}(\lambda x, \lambda y)\lambda + \frac{\partial f}{\partial \lambda y}(\lambda x, \lambda y)\lambda$ .

Notation ambiguë :  $\frac{\partial g}{\partial x}(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x}(\lambda x, \lambda y)\lambda + \frac{\partial f}{\partial y}(\lambda x, \lambda y)\lambda$ .

En particulier pour  $\lambda = 1$  :  $\frac{\partial g}{\partial x}(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x}(x, y) + \frac{\partial f}{\partial y}(x, y)$

Application au cas  $f(x, y) = xe^y$ .

Notation non ambiguë :  $\partial_1 f(x, y) = e^y$  et  $\partial_2 f(x, y) = xe^y$ , d'où  $\partial_1 g(x, y) = e^{\lambda y}\lambda + \lambda xe^{\lambda y}\lambda$ .

Notation usuelle :  $f(X, Y) = Xe^Y$  donne  $\frac{\partial f}{\partial X}f(X, Y) = e^Y$  et  $\frac{\partial f}{\partial Y}(X, Y) = Xe^Y$ , et on retrouve le résultat précédent.

Notation ambiguë : faire attention...

(Application : voir (A.2).) ■

**Exercice 3.8** Soit  $g(y) = f(y, y)$ . Calculer  $g'(y)$  en fonction des dérivées partielles de  $f$ .

**Réponse.** De manière générique, si  $g(y) = f(X(y), Y(y))$ , alors

Notation non ambiguë :  $g'(y) = \partial_1 f(X(y), Y(y))\frac{dX}{dy}(y) + \partial_2 f(X(y), Y(y))\frac{dY}{dy}(y)$ .

Notation usuelle :  $g'(y) = \frac{\partial f}{\partial X}(X(y), Y(y))\frac{dX}{dy}(y) + \frac{\partial f}{\partial Y}(X(y), Y(y))\frac{dY}{dy}(y)$ .

Notation ambiguë :  $g'(y) = \frac{\partial f}{\partial x}(X(y), Y(y))\frac{dX}{dy}(y) + \frac{\partial f}{\partial y}(X(y), Y(y))\frac{dY}{dy}(y)$ .

Ici  $X(y) = y = Y(y)$ , donc  $X'(y) = 1 = Y'(y)$ , donc

Notation non ambiguë :  $g'(y) = \partial_1 f(y, y) + \partial_2 f(y, y) (= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(y+h, y) - f(y, y)}{h} + \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(y, y+h) - f(y, y)}{h})$ .

Notation usuelle :  $g'(y) = \frac{\partial f}{\partial X}(y, y) + \frac{\partial f}{\partial Y}(y, y)$  (attention).

Notation ambiguë :  $g'(y) = \frac{\partial f}{\partial x}(y, y) + \frac{\partial f}{\partial y}(y, y)$  (??). ■

### 3.3 Représentation de la différentielle dans la base duale

Soit  $(\vec{e}_i)$  une base de  $\mathbb{R}^n$  et  $(\pi_i)$  sa base duale (dans  $\mathbb{R}^{n*}$ ), cf. (2.3).

Soit  $\varphi \in C^1(\Omega; \mathbb{R})$ . Notation générique  $\vec{x} = \sum_{i=1}^n x_i \vec{e}_i \in \Omega$ .

**Proposition 3.9** Les composantes de  $d\varphi(\vec{x}) \in \mathbb{R}^{n*}$  dans la base duale  $(\pi_i)$  sont les  $\frac{\partial \varphi}{\partial x_i}(\vec{x})$  :

$$d\varphi(\vec{x}) = \frac{\partial \varphi}{\partial x_1}(\vec{x}) \pi_1 + \dots + \frac{\partial \varphi}{\partial x_n}(\vec{x}) \pi_n, \quad \text{donc} \quad [d\varphi(\vec{x})] = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_1}(\vec{x}) \quad \dots \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x_n}(\vec{x}) \right), \quad (3.8)$$

la matrice  $1 * n$   $[d\varphi(\vec{x})]$  (matrice ligne) représentant  $d\varphi(\vec{x}) \in \mathbb{R}^{n*}$  dans la base choisie.

**Preuve.**  $\varphi \in C^1(\Omega; \mathbb{R})$ , donc pour  $\vec{x} \in \Omega$  on a  $d\varphi(\vec{x}) \in \mathbb{R}^{n*}$ , cf. (3.3).

Donc  $\exists \alpha_1, \dots, \alpha_n \in \mathbb{R}$  t.q.  $d\varphi(\vec{x}) = \alpha_1 \pi_1 + \dots + \alpha_n \pi_n = \sum_{i=1}^n \alpha_i \pi_i$ , cf. (2.5).

Donc pour  $j \in [1, n]_{\mathbb{N}}$  on a  $d\varphi(\vec{x}) \cdot \vec{e}_j = \sum_{i=1}^n \alpha_i \pi_i \cdot \vec{e}_j = \sum_{i=1}^n \alpha_i \delta_{ij} = \alpha_j$ .

Donc  $\alpha_j = \frac{\partial \varphi}{\partial x_j}(\vec{x})$  pour tout  $j$ , par définition de la notation, cf. (3.5). ▀

Ainsi pour  $\vec{v} = \sum_{i=1}^n v_i \vec{e}_i \in \mathbb{R}^n$ , et  $[\vec{v}] = \begin{pmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix}$ , on obtient la valeur :

$$d\varphi(\vec{x}) \cdot \vec{v} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \varphi}{\partial x_i}(\vec{x}) v_i = [d\varphi(\vec{x})] \cdot [\vec{v}], \quad (3.9)$$

produit matriciel d'une matrice  $1 * n$  par une matrice  $n * 1$ .

**Exemple 3.10** Fonction "la pression" qu'on suppose dépendre de la température et du volume. Soit  $(\vec{e}_1, \vec{e}_2)$  la base canonique de  $\mathbb{R}^2$ . Soit  $\vec{X} = T\vec{e}_1 + V\vec{e}_2 \in \mathbb{R}^2$  noté  $\vec{X} = (T, V)$ . Soit une fonction  $\mathcal{P} : \vec{X} = (T, V) \in \mathbb{R}^2 \rightarrow P = \mathcal{P}(\vec{X}) = \mathcal{P}(T, V) \in \mathbb{R}$ . Alors pour  $\mathcal{P} \in C^1$ , dans un voisinage de  $\vec{X} = (T, V)$  on a :

$$\mathcal{P}(T+\Delta T, V+\Delta V) - \mathcal{P}(T, V) = d\mathcal{P}(T, V) \cdot (\Delta T \vec{e}_1 + \Delta V \vec{e}_2) + o(\Delta T, \Delta V). \quad (3.10)$$

Les variables étant notées ici  $T$  et  $V$ , la base duale est notée  $(\pi_1, \pi_2) = (dT, dV)$ , donc :

$$d\mathcal{P}(T, V) = \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}(T, V) dT + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}(T, V) dV, \quad [d\mathcal{P}(T, V)] = \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}(T, V) \quad \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}(T, V) \right), \quad (3.11)$$

les deux composantes de la forme linéaire  $d\mathcal{P}(T, V) \in (\mathbb{R}^2)^*$  étant  $\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}(T, V)$  et  $\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}(T, V)$ . Donc (calcul matriciel) :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(T+\Delta T, V+\Delta V) - \mathcal{P}(T, V) &\simeq \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}(T, V) \quad \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}(T, V) \right) \cdot \begin{pmatrix} \Delta T \\ \Delta V \end{pmatrix} \\ &= \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}(T, V) \Delta T + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}(T, V) \Delta V, \end{aligned} \quad (3.12)$$

est l'approximation au premier ordre de la différence de pression. ▀

### 3.4 Le vecteur gradient ?

On applique le théorème 2.6 de représentation de Riesz dans l'espace géométrique  $\mathbb{R}^n$ .

On rappelle qu'on n'utilise pas de produit scalaire dans l'espace des variables thermodynamiques, et que ce paragraphe ne concerne donc que l'espace géométrique.

Soit  $\varphi \in C^1(\Omega; \mathbb{R})$  et  $\vec{x} \in \Omega$ . Le développement limité de  $\varphi$  au voisinage de  $\vec{x}$  s'écrit, pour  $\vec{v} = (v_1, \dots, v_n) \in \mathbb{R}^n$  et  $h \in \mathbb{R}$  :

$$\varphi(\vec{x} + h\vec{v}) = \varphi(\vec{x}) + h d\varphi(\vec{x}) \cdot \vec{v} + o(h), \quad (3.13)$$

tous les termes ayant la dimension  $\{\varphi\}$ .

Soit  $g(\cdot, \cdot)$  un produit scalaire dans  $\mathbb{R}^n$  : comme  $d\varphi(\vec{x})$  est linéaire, le théorème de représentation de Riesz, cf. (2.10), donne l'existence d'un vecteur  $\vec{\ell}_g(\vec{x})$  t.q., pour tout  $\vec{v} \in \mathbb{R}^n$  :

$$g(\vec{\ell}_g(\vec{x}), \vec{v}) = d\varphi(\vec{x}) \cdot \vec{v}, \quad \vec{\ell}_g(\vec{x}) \stackrel{\text{noté}}{=} \vec{\text{grad}}_g \varphi(\vec{x}). \quad (3.14)$$



**Définition 3.11** Le vecteur  $\vec{\ell}_g(\vec{x}) \stackrel{\text{noté}}{=} \vec{\text{grad}}_g \varphi(\vec{x})$  est appelé le gradient  $g(\cdot, \cdot)$ -conjugué de  $\varphi$  en  $\vec{x}$  relativement à  $g(\cdot, \cdot)$  (application : méthodes de “gradient conjugué”).

**Définition 3.12** Cas particulier  $g(\cdot, \cdot) = (\cdot, \cdot)_{\mathbb{R}^n}$  d’un produit scalaire euclidien :  $\vec{\ell}_g(\vec{x}) \stackrel{\text{noté}}{=} \vec{\text{grad}} \varphi(\vec{x})$  est appelé le gradient de  $\varphi$  en  $\vec{x}$ .

Donc par définition, le gradient de  $\varphi$  en  $\vec{x}$  est l’unique vecteur qui vérifie, pour tout  $\vec{v}$  au voisinage de  $h = \vec{0}$  :

$$\varphi(\vec{x} + h\vec{v}) = \varphi(\vec{x}) + h(\vec{\text{grad}}\varphi(\vec{x}), \vec{v})_{\mathbb{R}^n} + o(h). \quad (3.15)$$

**Calcul matriciel.** Après choix d’une base  $(\vec{e}_i)$  de base duale  $(\pi_i)$ , on a

$$d\varphi(\vec{x}) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \varphi}{\partial x_i}(\vec{x}) \pi_i \quad \text{et} \quad g = \sum_{i,j=1}^n g(\vec{e}_i, \vec{e}_j) \pi_i \otimes \pi_j, \quad (3.16)$$

représentés par les matrices :

$$[d\varphi(\vec{x})] = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_1}(\vec{x}) \quad \dots \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x_n}(\vec{x}) \right) \quad \text{et} \quad [g] = [g(\vec{e}_i, \vec{e}_j)]_{\substack{i=1,\dots,n \\ j=1,\dots,n}}. \quad (3.17)$$

Et (3.14) donne  $[\vec{\text{grad}}_g \varphi(\vec{x})]^T \cdot [g] \cdot [\vec{v}] = [d\varphi(\vec{x})] \cdot [\vec{v}]$  pour tout  $\vec{v}$ , donc le gradient conjugué est donné par :

$$[\vec{\text{grad}}_g \varphi(\vec{x})]^T = [d\varphi(\vec{x})] \cdot [g]^{-1}. \quad (3.18)$$

**Calcul dimensionnel.** (3.18) donne  $\{d\varphi(\vec{x})\}\{\vec{v}\} = \{g\}\{\vec{\text{grad}}_g \varphi(\vec{x})\}\{\vec{v}\}$  pour tout  $\vec{v}$ , donc :

$$\{\vec{\text{grad}}_g \varphi(\vec{x})\} = \{g\}^{-1}\{d\varphi(\vec{x})\}, \quad (3.19)$$

avec  $\{g\} = \{\vec{v}\}^{-2}$ , cf. (2.11), et avec  $\{d\varphi(\vec{x})\}\{\vec{v}\} = \{\varphi\}$ , cf. (3.7). Donc :

$$\{\vec{\text{grad}}_g \varphi(\vec{x})\} = \{\varphi\}\{\vec{v}\}, \quad \text{donc attention :} \quad \{\vec{\text{grad}}_g \varphi(\vec{x})\} \neq \{d\varphi(\vec{x})\} = \frac{\{\varphi\}}{\{\vec{v}\}}, \quad (3.20)$$

cf. (3.7). Le  $\neq$  ne doit pas surprendre : par définition les  $\frac{\partial \varphi}{\partial x_i}$  sont les composantes d’une forme linéaire (la forme linéaire  $d\varphi(\vec{x})$  qui est covariante), et ce **ne sont pas** les composantes d’un vecteur (qui est contravariant). Pour retrouver les dimensions du vecteur  $\vec{\text{grad}}\varphi(\vec{x})$ , il faut prendre en compte le produit scalaire  $g(\cdot, \cdot)$ , cf. (3.18).

## 4 Forme différentielle exacte ou non

### 4.1 Courbe, chemin, trajectoire

Soit  $\Omega$  un ouvert de  $\mathbb{R}^n$  espace géométrique,  $(\vec{e}_i)$  une base dans  $\mathbb{R}^n$ , et  $t_1, t_2 \in \mathbb{R}$ ,  $t_1 < t_2$ .

**Définition 4.1** Une courbe paramétrée (ou chemin paramétré)  $C^1$  dans  $\Omega$  est une fonction  $\vec{\gamma} \in C^1([t_1, t_2]; \Omega)$  :

$$\vec{\gamma} : \begin{cases} [t_1, t_2] \rightarrow \Omega, \\ t \rightarrow \vec{x} = \vec{\gamma}(t) = \sum_{i=1}^n \gamma_i(t) \vec{e}_i, \quad [\vec{\gamma}(t)] = \begin{pmatrix} \gamma_1(t) \\ \vdots \\ \gamma_n(t) \end{pmatrix}. \end{cases} \quad (4.1)$$

Une courbe fermée, dite lacet ou cycle, est une courbe  $\vec{\gamma}$  t.q.  $\vec{\gamma}(t_1) = \vec{\gamma}(t_2)$ , faire un dessin. Quand le paramètre  $t$  représente un temps, une courbe est également appelée une trajectoire.

**Définition 4.2**  $\Gamma = \text{Im} \vec{\gamma}$  est la courbe géométrique (ou chemin géométrique ou trajectoire géométrique) dans  $\Omega$ .

Interprétation dans le cas d’une trajectoire :  $\Gamma = \text{Im} \vec{\gamma}$  est l’ensemble des positions de la particule qui se trouvait en  $\vec{x}_1 = \vec{\gamma}(t_1)$  au temps  $t_1$  et qui se trouve en  $\vec{x} = \vec{\gamma}(t)$  au temps  $t$ .

**Exemple 4.3** Dans  $\mathbb{R}^2$ , avec  $(\vec{e}_i)$  une base euclidienne, soit  $[\vec{\gamma}(t)] = \begin{pmatrix} x = \gamma_1(t) = a + R \cos t \\ y = \gamma_2(t) = b + R \sin t \end{pmatrix}$  pour  $t \in [0, 2\pi]$ .  $\Gamma$  est la courbe paramétrée fermée donnant la courbe géométrique  $\text{Im}\vec{\gamma} =$  “le cercle de rayon  $R$  et de centre  $(a, b)$ ”. ■

**Définition 4.4** Le vecteur  $\vec{\gamma}'(t) = \sum_{i=1}^n \gamma_i'(t) \vec{e}_i \in \mathbb{R}^n$ , où donc  $[\vec{\gamma}'(t)] = \begin{pmatrix} \gamma_1'(t) \\ \vdots \\ \gamma_n'(t) \end{pmatrix}$ , est appelé le vecteur vitesse au point  $\vec{x} = \vec{\gamma}(t)$ .

Faire un dessin :  $\vec{\gamma}'(t) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\vec{\gamma}(t+h) - \vec{\gamma}(t)}{h}$  est tangent à  $\text{Im}\vec{\gamma}$  au point  $\vec{\gamma}(t)$ .

## 4.2 Forme différentielle

Les formes différentielles permettent d’obtenir un travail élémentaire (intégration le long d’une courbe) ou une densité de puissance (action sur un champ de vitesses). En thermodynamique on s’intéresse dans un premier temps (quasi-statique) au travail élémentaire.

### 4.2.1 Définition

**Définition 4.5** Une forme différentielle sur  $\Omega$  est une fonction :

$$\alpha : \begin{cases} \Omega \rightarrow \mathbb{R}^{n*} \\ \vec{x} \rightarrow \alpha(\vec{x}), \end{cases} \quad (4.2)$$

où donc  $\alpha(\vec{x}) : \vec{w}_{\vec{x}} \in \mathbb{R}^n \rightarrow \alpha(\vec{x}) \cdot \vec{w}_{\vec{x}} \in \mathbb{R}$  agit sur les  $\vec{w}_{\vec{x}}$  vecteurs en  $\vec{x}$ . (Notations précises :  $\alpha(\vec{x}) : \vec{w}_{\vec{x}} \in T_{\vec{x}}\Omega \rightarrow \alpha(\vec{x}) \cdot \vec{w}_{\vec{x}} \in \mathbb{R}$  où  $T_{\vec{x}}\Omega$  est l’espace vectoriel tangent en  $\vec{x}$ , et dans le cas d’un espace vectoriel comme  $\mathbb{R}^n$  l’espace tangent en un point est identifié à  $\mathbb{R}^n$ .)

Autrement dit, une forme différentielle  $\alpha$  est un “appareil de mesure linéaire” permettant de mesurer un champ de vecteurs  $\vec{w}$  sur  $\Omega$  : la fonction  $\alpha \cdot \vec{w} : \vec{x} \in \Omega \rightarrow (\alpha \cdot \vec{w})(\vec{x}) = \alpha(\vec{x}) \cdot \vec{w}(\vec{x}) \in \mathbb{R}$  donne la valeur de  $\alpha(\vec{x})$  sur  $\vec{w}(\vec{x})$ .

**Définition 4.6** Une forme différentielle  $\alpha : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^{n*}$  est dite exacte ssi c’est la différentielle d’une fonction  $C^1(\Omega; \mathbb{R})$ , c.à.d. ssi il existe  $\varphi \in C^1(\Omega; \mathbb{R})$  telle que :

$$\alpha = d\varphi. \quad (4.3)$$

Et  $\varphi$  est alors appelé le potentiel de  $\alpha$ , ou une primitive de  $\alpha$ .

Sinon la forme différentielle est non exacte (voir exemple 4.7).

### 4.2.2 Composantes relativement à une base

Soit  $(\vec{e}_i)$  une base cartésienne de  $\mathbb{R}^n$  et  $(\pi_i) =^{\text{noté}} (dx_i)$  de  $\mathbb{R}^{n*}$  sa base duale, cf. (2.3).

Soit  $\alpha : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^{n*}$  une forme différentielle et soit  $\vec{x} \in \Omega$ . Donc  $\alpha(\vec{x}) \in \mathbb{R}^{n*}$  (est une forme linéaire), et il existe des réels  $\alpha_1(\vec{x}), \dots, \alpha_n(\vec{x})$  (ses composantes sur la base duale) telles que :

$$\alpha(\vec{x}) = \alpha_1(\vec{x}) dx_1 + \dots + \alpha_n(\vec{x}) dx_n, \quad \text{et} \quad [\alpha(\vec{x})] = (\alpha_1(\vec{x}) \quad \dots \quad \alpha_n(\vec{x})), \quad (4.4)$$

$[\alpha(\vec{x})]$  étant la matrice ligne  $1 * n$  représentant la forme linéaire  $\alpha(\vec{x})$  dans la base  $(dx_i)$ .

Cas particulier : si  $\alpha$  est exacte,  $\alpha = d\varphi$ , alors on a :

$$\alpha(\vec{x}) = \frac{\partial \varphi}{\partial x_1}(\vec{x}) dx_1 + \dots + \frac{\partial \varphi}{\partial x_n}(\vec{x}) dx_n, \quad \text{et} \quad [\alpha(\vec{x})] = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_1}(\vec{x}) \quad \dots \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x_n}(\vec{x}) \right). \quad (4.5)$$

**Exemple 4.7** En dimension 2, avec  $\Omega$  ouvert non vide de  $\mathbb{R}^2$ , la forme différentielle définie sur  $\Omega$  par :

$$\alpha(x, y) = -y dx + x dy \stackrel{\text{noté}}{=} \delta W(x, y), \quad \text{et} \quad [\alpha(x, y)] = (-y \quad x), \quad (4.6)$$

est une forme différentielle non exacte (donne un prototype d’un travail élémentaire dissipatif). En effet, si il existait  $\varphi \in C^1$  t.q.  $\alpha = d\varphi$ , alors  $\frac{\partial \varphi}{\partial x}(\vec{x}) = -y$  et  $\frac{\partial \varphi}{\partial y}(\vec{x}) = x$ . Et  $\frac{\partial \varphi}{\partial x}(\vec{x}) = -y$  donne  $\varphi(\vec{x}) = -yx + g(y)$  pour une fonction  $g$ . On a  $\varphi \in C^1$ , donc  $g$  est  $C^1$ , et  $\frac{\partial \varphi}{\partial y}(\vec{x}) = x$  donne  $-x + g'(y) = x$ , donc  $g'(y) = 2x$ , pour tout  $\vec{x} = (x, y) \in \Omega$  ouvert non vide. C’est absurde : prendre

les points  $(x_1, y)$  et  $(x_2, y)$  avec  $x_1 \neq x_2$  qui donnent  $g'(y) \neq g'(y)$ . Donc  $\alpha$  n'est pas exacte. (Noter que si on avait supposé  $\varphi \in C^2$  alors, le théorème de Schwartz donnant  $\frac{\partial \frac{\partial \varphi}{\partial x}}{\partial y}(\vec{x}) = \frac{\partial \frac{\partial \varphi}{\partial y}}{\partial x}(\vec{x})$ , on aurait  $-1 = +1$  : c'est absurde.) Voir aussi exemple 4.11.  $\blacksquare$

**Exemple 4.8** La forme différentielle donnant le travail d'un ressort est exacte. En 1-D, la force de rappel est de type  $f(x) = -k(x-x_0)$ , donc  $f(x) = -\varphi'(x)$  où  $\varphi(x) = k\frac{(x-x_0)^2}{2}$ . Et la forme différentielle de travail élémentaire est la forme différentielle exacte donnée par :

$$\alpha(x) = k(x-x_0) dx = \varphi'(x) dx = d\varphi(x) \quad (= dW(x)). \quad (4.7)$$

Voir aussi exemple 4.14.  $\blacksquare$

### 4.3 Travail (circulation) d'une forme différentielle

Soit  $\vec{\gamma} : [t_1, t_2] \rightarrow \Omega \subset \mathbb{R}^n$  un chemin régulier.

**Définition 4.9** Quand on dispose d'un produit scalaire  $(\cdot, \cdot)_{\mathbb{R}^n}$  dans  $\mathbb{R}^n$ , notant  $(\vec{v}, \vec{w})_{\mathbb{R}^n} = \vec{v} \cdot \vec{w}$ , le travail d'un champ de vecteurs  $\vec{f} \in C^0(\Omega; \mathbb{R}^n)$  le long de  $\vec{\gamma}$  est le réel :

$$T(\vec{f}, \vec{\gamma}) \stackrel{\text{déf}}{=} \int_{t=t_1}^{t_2} \vec{f}(\vec{\gamma}(t)) \cdot \vec{\gamma}'(t) dt. \stackrel{\text{noté}}{=} \int_{\vec{\gamma}} \vec{f} \cdot d\vec{\ell} \stackrel{\text{noté}}{=} \int_{\vec{\gamma}} \vec{f} \cdot d\vec{\gamma}. \quad (4.8)$$

Dans  $\mathbb{R}^n$  l'espace des variables thermodynamiques, on n'a pas de produit scalaire. On pose :

**Définition 4.10** Soit  $\alpha : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^{n*}$  une forme différentielle continue. Le travail (ou la circulation) de  $\alpha$  le long d'une courbe  $\vec{\gamma} \in C^1([t_1, t_2]; \Omega)$  est le réel :

$$T^*(\alpha, \vec{\gamma}) \stackrel{\text{déf}}{=} \int_{t=t_1}^{t_2} \alpha(\vec{\gamma}(t)) \cdot \vec{\gamma}'(t) dt \stackrel{\text{noté}}{=} \int_{\vec{\gamma}} \alpha, \quad (4.9)$$

où le point dans  $\alpha(\vec{\gamma}(t)) \cdot \vec{\gamma}'(t)$  est celui de la linéarité, le résultat ne dépendant pas du choix de la base utilisée pour les calculs  $\alpha(\vec{\gamma}(t)) \cdot \vec{\gamma}'(t)$ .

Avec la base canonique  $(\vec{e}_i)$  de  $\mathbb{R}^n$  de base duale  $(dx_i)$ , notant  $\alpha = \sum_{i=1}^n \alpha_i dx_i$  et  $\vec{\gamma} = \sum_{i=1}^n \gamma_i \vec{e}_i$ , le travail se calcul à l'aide de :

$$T^*(\alpha, \vec{\gamma}) = \int_{t=t_1}^{t_2} [\alpha(\vec{\gamma}(t))] \cdot [\vec{\gamma}'(t)] dt = \sum_{i=1}^n \int_{t=t_1}^{t_2} \alpha_i(\vec{\gamma}(t)) \gamma'_i(t) dt. \quad (4.10)$$

**Remarque.** Quand on dispose d'un produit scalaire  $(\cdot, \cdot)_g$ , l'appareil de mesure  $\alpha$  (forme différentielle) est souvent représenté en un point  $x$  par Riesz à l'aide d'un "vecteur force"  $\vec{f}(x)$  (au signe près), i.e. :

$$\alpha(\vec{x}) \cdot \vec{w}(\vec{x}) = (\vec{f}(\vec{x}), \vec{w}(\vec{x}))_g \stackrel{\text{noté}}{=} \vec{f}(\vec{x}) \cdot \vec{w}(\vec{x}). \quad (4.11)$$

Et alors le travail le long d'un chemin  $\vec{\gamma}$  est souvent écrit sous la forme (4.8) :

$$T^*(\alpha, \vec{\gamma}) = T(\vec{f}, \vec{\gamma}). \quad (4.12)$$

**Exemple 4.11** Suite de l'exemple 4.7, avec  $(\vec{e}_1, \vec{e}_2)$  une base cartésienne.

Soit  $\vec{\gamma} : t \in [0, 2\pi] \rightarrow \vec{\gamma}(t) = R \cos t \vec{e}_1 + R \sin t \vec{e}_2$ , donc  $[\vec{\gamma}(t)] = \begin{pmatrix} R \cos t \\ R \sin t \end{pmatrix}$ .

Donc  $\vec{\gamma}'(t) = -R \sin t \vec{e}_1 + R \cos t \vec{e}_2$ , donc  $[\vec{\gamma}'(t)] = \begin{pmatrix} -R \sin t \\ R \cos t \end{pmatrix}$ .

Donc avec  $\alpha(x, y) = -y dx + x dy$ , cf. (4.6), on a  $\alpha(\vec{\gamma}(t)) = -R \sin t dx + R \cos t dy$ , donc  $[\alpha(\vec{\gamma}(t))] = (-R \sin t \quad R \cos t)$ . Donc  $\alpha(\vec{\gamma}(t)) \cdot \vec{\gamma}'(t) = [\alpha(\vec{\gamma}(t))] \cdot [\vec{\gamma}'(t)] = R^2$ . Donc :

$$T^*(\alpha, \vec{\gamma}) = \int_{\vec{\gamma}} \alpha = \int_{\vec{\gamma}} \delta W = \int_{t=0}^{2\pi} R^2 dt = 2\pi R^2, \quad (4.13)$$

travail dépensé le long du cercle pour la forme différentielle  $\alpha = \delta W$ .  $\blacksquare$

**Proposition 4.12** Si  $\alpha$  est une forme différentielle exacte,  $\alpha = d\varphi$ , alors le travail de  $\alpha$  le long d'un chemin  $\vec{\gamma} : [t_1, t_2] \rightarrow \Omega$  ne dépend que des extrémités du chemin  $\vec{\gamma}$ , c.à.d. pour  $A, B \in \Omega$ , pour tout chemin  $\vec{\gamma}$  t.q.  $A = \vec{\gamma}(t_1)$  et  $B = \vec{\gamma}(t_2)$ , on a :

$$\int_{\vec{\gamma}} \alpha = T^*(\alpha, \vec{\gamma}) = T^*(d\varphi, \vec{\gamma}) = \int_{\vec{\gamma}} d\varphi = \varphi(B) - \varphi(A). \quad (4.14)$$

(En ce sens  $\varphi$  est une primitive de  $\alpha = d\varphi$ .) En particulier, si  $\gamma$  est une courbe fermée (un cycle), alors  $T^*(d\varphi, \vec{\gamma}) = 0$  :

$$T^*(d\varphi, \vec{\gamma}) = \oint_{\vec{\gamma}} d\varphi = 0. \quad (4.15)$$

**Preuve.** On a  $(\varphi \circ \vec{\gamma})(t) = \varphi(\vec{\gamma}(t)) = \varphi(\gamma_1(t), \dots, \gamma_n(t))$ , donc, par dérivation de fonctions composées :

$$(\varphi \circ \vec{\gamma})'(t) = d\varphi(\vec{\gamma}(t)) \cdot \vec{\gamma}'(t) \quad (= \frac{\partial \varphi}{\partial x_1}(\vec{\gamma}(t)) \frac{d\gamma_1}{dt}(t) + \dots + \frac{\partial \varphi}{\partial x_n}(\vec{\gamma}(t)) \frac{d\gamma_n}{dt}(t)),$$

donc :

$$T(d\varphi, \vec{\gamma}) = \int_{t=t_1}^{t_2} d\varphi(\vec{\gamma}(t)) \cdot \vec{\gamma}'(t) dt = \int_{t=t_1}^{t_2} (\varphi \circ \vec{\gamma})'(t) dt = [(\varphi \circ \vec{\gamma})(t)]_{t_1}^{t_2} = \varphi(B) - \varphi(A).$$

Et si  $\vec{\gamma}$  est un cycle, alors  $B = A$ . ▀

**Exemple 4.13** Suite de l'exemple 4.11 : on a  $\oint_{\vec{\gamma}} \alpha = 2\pi R^2 \neq 0$ , cf. (4.13), donc  $\alpha = \delta W$  n'est pas exacte (ne dérive pas d'un potentiel). ▀

**Exemple 4.14** Suite de l'exemple 4.8 (ressort et potentiel). Ici  $\alpha = d\varphi$  où  $\varphi$  est le potentiel, donc  $T^*(d\varphi, \gamma) = \varphi(x_2) - \varphi(x_1) = k \frac{x_2^2 - x_1^2}{2}$  ne dépend pas du chemin  $\gamma$  suivi pour aller de  $x_1 = \gamma(t_1)$  à  $x_2 = \gamma(t_2)$ . ▀

**Remarque 4.15** Si on connaît le travail entre  $t_1$  et  $t_2$  en tous les points, alors on peut calculer la puissance à  $t$ . Démarche : ici  $t$  est le temps (paramètre temporel). Pour  $\vec{x}_{t_1} \in \Omega_{t_1}$  on note  $\Phi_{\vec{x}_{t_1}}^{t_1} : t \rightarrow \Phi_{\vec{x}_{t_1}}^{t_1}(t)$  la trajectoire vérifiant  $\Phi_{\vec{x}_{t_1}}^{t_1}(t_1) = \vec{x}_{t_1}$ . Et on pose  $\vec{v}(t, \vec{x}_t) = \Phi_{\vec{x}_{t_1}}^{t_1}{}'(t)$  quand  $\vec{x}_t = \Phi_{\vec{x}_{t_1}}^{t_1}(t)$ . Et à  $t$  on note  $\vec{v}_t(\vec{x}_t) = \vec{v}(t, \vec{x}_t)$ , où donc  $\vec{v}_t$  est le champ des vitesses à  $t$ . Ainsi, pour toutes les trajectoires on a, cf. (4.9) :

$$T^*(\alpha, \Phi_{\vec{x}_{t_1}}^{t_1}) = \int_{t=t_1}^{t_2} \alpha(\vec{x}(t)) \cdot \vec{v}_t(\vec{x}(t)) dt. \quad (4.16)$$

Et la densité de puissance à  $t$  en  $\vec{x}_t$  est  $\psi_t(\vec{x}_t) = \alpha(\vec{x}_t) \cdot \vec{v}_t(\vec{x}_t)$ . Et la puissance à  $t$  est  $\int_{\vec{x}_t \in \Omega_t} \psi(\vec{x}_t) d\Omega_t = \int_{\Omega_t} \alpha(\vec{x}) \cdot \vec{v}_t(\vec{x}) d\Omega_t$ . Et plus généralement on considère une forme différentielle  $\alpha$  qui est instationnaire, i.e. défini sur  $\bigcup_{t \in [t_1, t_2]} \{t\} \times \Omega_t$ , et  $\psi_t(\vec{x}_t) = \alpha_t(\vec{x}_t) \cdot \vec{v}_t(\vec{x}_t)$ . ▀

#### 4.4 Formes différentielles $dU$ , $\delta W$ , $\delta Q$ , ..., exactes ou non

Suite de l'exemple 4.11, où  $\text{Im}\vec{\gamma}$  est un cercle et

$$W(\vec{\gamma}) = \int_{\vec{\gamma}} \delta W = \int_{\vec{\gamma}} \alpha = 2\pi R^2 \quad (4.17)$$

est le travail dépensé le long de la trajectoire circulaire, cf. (4.13). Ici  $\delta W = w = \alpha$  est une forme différentielle dite de travail (dissipatif).

Le premier principe indiquera : il y a eu "de la chaleur perdue" le long de la trajectoire (quantité de chaleur dépensée), i.e. il existe une seconde forme différentielle, dite de chaleur, notée :

$$\delta Q(\vec{x}) = q(\vec{x}) = q_1(\vec{x}) dx + q_2(\vec{x}) dy, \quad \text{et} \quad \int_{\vec{\gamma}} \delta Q \stackrel{\text{noté}}{=} Q(\vec{\gamma}), \quad (4.18)$$

telle que  $q + w$  est une forme différentielle exacte. Et  $q + w = \overset{\text{noté}}{=} dU$  (différentielle de l'énergie interne) : pour tout  $\vec{x} \in \Omega$  :

$$q(\vec{x}) + w(\vec{x}) = dU(\vec{x}) \in \mathbb{R}^{n*}. \quad (4.19)$$

Donc la forme différentielle exacte  $dU = q + w$  est la somme des formes différentielles  $q$  de chaleur et  $w$  de travail, qui ici ne sont pas des formes différentielles exactes (pour la forme différentielle  $w$  donnée). Et on note  $q = \delta Q$  et  $w = \delta W$  (formes différentielles non exactes).

Et on obtient :

$$U(\vec{x}_2) - U(\vec{x}_1) = \int_{\vec{\gamma}} dU = \int_{\vec{\gamma}} q + \int_{\vec{\gamma}} w \stackrel{\text{noté}}{=} Q(\vec{\gamma}) + W(\vec{\gamma}). \quad (4.20)$$

c.à.d., la différence d'énergie interne entre l'état  $\vec{x}_1 = \vec{\gamma}(t_1)$  et l'état  $\vec{x}_2 = \vec{\gamma}(t_2)$  est la somme chaleur (reçue) + travail (reçu) le long du chemin  $\vec{\gamma}$ .

On a :  $U(\vec{x}_2) - U(\vec{x}_1)$  est indépendant du chemin suivi pour joindre  $\vec{x}_1$  à  $\vec{x}_2$ , cf. (4.14), alors que  $Q(\vec{\gamma})$  et  $W(\vec{\gamma})$  dépendent du chemin suivi pour joindre  $\vec{x}_1$  à  $\vec{x}_2$ .

Insistons :

- $dU(\vec{x})$ ,  $q(\vec{x})$  et  $w(\vec{x})$  ont un sens : ce sont des formes différentielles en un point.
- $U(\vec{x})$  a un sens (primitive), mais  $Q(\vec{x})$  et  $W(\vec{x})$  n'ont pas de sens : c'est  $Q(\vec{\gamma})$  et  $W(\vec{\gamma})$  qui ont un sens qui dépend de  $\vec{\gamma}$  (et  $Q$  et  $W$  sont des "quantités" de chaleur et de travail qui dépendent du chemin suivi).

## 5 Thermodynamique : vocabulaire

Rappel : une mole = le nombre d'Avogadro  $\simeq 6.02 \cdot 10^{23}$  atomes.

La quantité de matière pour un gaz est généralement exprimée en nombre de moles.

(Ainsi une mole d'atomes de carbone 12 correspond à 12 grammes de carbone 12.)

### 5.1 Variables d'état

Soit  $[t_1, t_2]$  un intervalle de temps, et soit  $\mathcal{O}$  un ouvert de l'espace géométrique  $\mathbb{R}^3$ .

À chaque instant  $t \in [t_1, t_2]$  et en chaque point  $\vec{x} \in \mathcal{O}$  on s'intéresse à  $m$  fonctions :

$$X_i : \begin{cases} [t_1, t_2] \times \mathcal{O} \rightarrow \mathbb{R} \\ (t, \vec{x}) \rightarrow X_i(t, \vec{x}), \end{cases} \quad (5.1)$$

pour  $i = 1, \dots, m$ . E.g.,  $m = 6$  et température, pression, volume, quantité de matière, composants chimiques, charges électriques, définis au temps  $t$  en un point  $\vec{x}$ .

**Définition 5.1** Les variables d'état (déterminées par le thermodynamicien) sont les fonctions  $X_i : [t_1, t_2] \times \mathcal{O} \rightarrow \mathbb{R}$ , décrivant "l'état thermodynamique" d'un système.

On notera  $\vec{X} = (X_1, \dots, X_m)$  le vecteur des variables d'état, autrement dit  $\vec{X}$  est la fonction  $(t, \vec{x}) \rightarrow [t_1, t_2] \times \mathcal{O} \rightarrow \vec{X}(t, \vec{x}) = (X_1(t, \vec{x}), \dots, X_m(t, \vec{x})) \in \mathbb{R}^m$ .

**Exemple 5.2**  $\vec{X} = (T, P, V, n, \dots) = (X_1, X_2, \dots)$  est la fonction à valeurs vectorielles donnée à  $t$  en  $\vec{x} \in \mathbb{R}^3$  par le vecteur  $\vec{X}(t, \vec{x}) = (T(t, \vec{x}), P(t, \vec{x}), V(t, \vec{x}), n(t, \vec{x}), \dots)$ . ■

Les fonctions  $X_i$  se comportent comme des variables au sens où elles servent de variables pour les fonctions "grandeurs d'état", comme l'énergie interne  $U$  qui dépend de  $T, P, V, n, \dots$

### 5.2 Transformation quasi-statique

(Pour une définition mathématique voir § 7.6.)

**Définition 5.3** Un système est en équilibre ssi

- 1- les variables d'état  $X_i$  sont effectivement définies à tout instant  $t$ , et
- 2- à tout instant  $t$  elles sont uniformes en espace :

$$\vec{X}(t, \vec{x}) = \vec{X}(t, \vec{y}) \quad \text{pour tout } t \in [t_1, t_2] \text{ et tous } \vec{x}, \vec{y} \in \mathcal{O}. \quad (5.2)$$

Et on notera alors simplement  $\vec{X}(t, \vec{x}) \stackrel{\text{noté}}{=} \vec{X}(t)$  pour tout  $t, \vec{x}$ .

**Définition 5.4** Dans ce cas la transformation  $t \rightarrow \vec{X}(t)$  est dite quasi-statique.

Donc une transformation quasi-statique est une transformation "suffisamment lente" pour que toutes les variables d'état, en particulier la température et la pression, soient définies et uniformes  $\vec{X}(t, \vec{x}) = \vec{X}(t)$ .

### 5.3 Chemin dans l'espace des variables d'état

Soit  $I_1, \dots, I_m$  des intervalles ouverts dans  $\mathbb{R}$  (par exemple  $I_1$  est l'intervalle des températures,  $I_2$  l'intervalle des pressions...).

Et soit  $\Omega = I_1 \times \dots \times I_m$  l'ouvert dans  $\mathbb{R}^m$  où est décrit le phénomène étudié supposé en équilibre. Soit un chemin dans  $\Omega$  (cf. (4.1)) :

$$\vec{\gamma} : \begin{cases} [t_1, t_2] \rightarrow \Omega = I_1 \times \dots \times I_m, \\ t \rightarrow \vec{X} = \vec{\gamma}(t) = (\gamma_1(t), \dots, \gamma_m(t)), \end{cases} \quad (5.3)$$

où donc  $\vec{X}$  est le vecteur des variables d'état à l'instant  $t$ .

Le point  $\vec{\gamma}(t_1) = \vec{X}_1$  est l'état initial et le point  $\vec{\gamma}(t_2) = \vec{X}_2$  est l'état final.

**Exemple 5.5** Exemple  $\gamma_1(t) = T(t)$ ,  $\gamma_2(t) = P(t)$ ,  $\gamma_3(t) = V(t)$ , ..., et  $\vec{\gamma}(t) = (T(t), P(t), V(t)) =$  la température, la pression et le volume au temps  $t$  sur le chemin géométrique  $\text{Im}\vec{\gamma}$ .  $\blacksquare$

Dans la suite, pour simplifier la présentation, on se restreindra souvent aux trois variables d'état  $T$ ,  $P$  et  $V$  (température, pression et volume), la généralisation à d'autres variables d'état étant simple (calculs similaires).

### 5.4 Grandeurs d'état

**Définition 5.6** Une grandeur d'état est une fonction des variables d'état :

$$\varphi : \begin{cases} \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}, \\ \vec{X} \rightarrow \varphi(\vec{X}), \end{cases} \quad (5.4)$$

où  $\vec{X}$  est le vecteur des variables d'état (par exemple  $\vec{X} = (T, P, V, \dots)$ ).

**Exemple 5.7**  $\varphi = \mathcal{U}$  l'énergie interne comme fonction des variables d'état  $(T, P, V) \in \mathbb{R}^3$  :

$$\mathcal{U} : \begin{cases} \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}, \\ \vec{X} = (T, P, V) \rightarrow U = \mathcal{U}(\vec{X}) = \mathcal{U}(T, P, V). \end{cases} \quad (5.5)$$

$\blacksquare$

Les grandeurs d'état seront supposées  $C^1$  (évolution quasi-statique). Ainsi la différentielle d'une grandeur d'état  $\varphi$  s'exprime en un point  $\vec{X} = (X_1, \dots, X_n)$  comme :

$$d\varphi(\vec{X}) = \frac{\partial \varphi}{\partial X_1}(\vec{X}) dX_1 + \dots + \frac{\partial \varphi}{\partial X_n}(\vec{X}) dX_n. \quad (5.6)$$

Et, cf. (4.14),  $d\varphi$  étant une différentielle exacte (différentielle de la grandeur d'état  $\varphi$ ) :

$$\begin{aligned} (\Delta\varphi =) \quad \varphi(\vec{X}_2) - \varphi(\vec{X}_1) &= \int_{\vec{\gamma}} d\varphi = \int_{t=t_a}^{t=t_b} d\varphi(\vec{\gamma}(t)) \cdot \vec{\gamma}'(t) dt \\ &= \int_{t=t_a}^{t=t_b} \frac{\partial \varphi}{\partial X_1}(\vec{\gamma}(t)) \gamma_1'(t) + \dots + \frac{\partial \varphi}{\partial X_n}(\vec{\gamma}(t)) \gamma_n'(t) dt \end{aligned} \quad (5.7)$$

est indépendant du chemin  $\vec{\gamma} : [t_a, t_b] \rightarrow \mathbb{R}^m$  joignant les points  $\vec{X}_a = \vec{\gamma}(t_a)$  et  $\vec{X}_b = \vec{\gamma}(t_b)$ .

**Exemple 5.8**  $d\mathcal{U}(T, P, V) = \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T}(T, P, V) dT + \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial P}(T, P, V) dP + \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V}(T, P, V) dV$ , et  $\Delta\mathcal{U} = \mathcal{U}(T_2, P_2, V_2) - \mathcal{U}(T_1, P_1, V_1) = \int_{\vec{\gamma}} d\mathcal{U} = \int_{t=t_1}^{t=t_2} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T}(\vec{\gamma}(t)) \gamma_1'(t) + \dots + \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V}(\vec{\gamma}(t)) \gamma_n'(t) dt$ .  $\blacksquare$

**Remarque 5.9** Les variables d'état peuvent le cas échéant être considérées comme des grandeurs d'état. Exemple  $T = f(P, V)$  si la température  $T$  dépend de  $P$  et  $V$  (cf. les équations d'état) : ici  $P$  et  $V$  sont les variables d'état, et  $T$  est alors une grandeur d'état caractérisée par la fonction  $f$ .

De même, les grandeurs d'état, paragraphe suivant, comme l'énergie interne  $U$ , peuvent être le cas échéant considérées comme des variables d'état. Exemple de l'énergie interne  $U$  qui pourra être une variable d'état pour l'entropie  $S = S(U, \dots)$ .  $\blacksquare$

Lorsqu'on s'intéressera à l'évolution de  $\varphi$  lors d'une transformation temporelle, i.e. une transformation le long d'un chemin  $t \rightarrow \vec{\gamma}(t) = \vec{X}(t)$ , alors la quantité  $\varphi(\vec{X})$  est la fonction  $\stackrel{\text{déf}}{=} \varphi \circ \vec{X}$  :

$$\varphi(\vec{X})(t) \stackrel{\text{déf}}{=} \varphi(\vec{X}(t)). \quad (5.8)$$

**Exemple 5.10** Suite de l'exemple 5.7 où  $\varphi = \mathcal{U}$  :

$$\mathcal{U}(T, P, V) : \begin{cases} [t_1, t_2] \rightarrow \mathbb{R}, \\ t \rightarrow \mathcal{U}(T, P, V)(t) = \mathcal{U}(T(t), P(t), V(t)), \end{cases} \quad (5.9)$$

valeur de l'énergie au temps  $t$ . ▀

## 5.5 Grandeurs non d'état $Q, W, \dots$

Ce sont les intégrales de "formes différentielles non exactes", comme au § 4.4.

**Exemple 5.11** Travail des forces de pression dans un gaz : dans une pompe à vélo on déplace le piston (variation du volume). On prend comme variables d'état  $T, P, V$ , et donc comme vecteur d'état  $\vec{X} = (T, P, V)$ . On considère la forme différentielle "travail élémentaire des forces de pression"  $\delta W = w$  définie en  $\vec{X} = (T, P, V)$  par :

$$(\delta W(\vec{X}) = \delta W(T, P, V) =) \quad w(T, P, V) = -P dV \quad (= 0 dT + 0 dP - P dV), \quad (5.10)$$

et donc :

$$[w(\vec{X})] = (0 \quad 0 \quad -P) \quad (5.11)$$

matrice ligne représentant  $w$  dans la base duale  $(dT, dP, dV)$ . ▀

## 5.6 Equations d'état (loi d'état)

**Définition 5.12** Soit  $\vec{X} = (T, P, V, \dots)$  un vecteur d'état. Une équation d'état, ou loi d'état, est un lien entre les variables d'état : il existe une fonction  $Z : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ , où  $\Omega$  est l'ensemble des vecteurs d'état, t.q. pour tout  $\vec{X} \in \Omega$  :

$$Z(\vec{X}) = 0. \quad (5.12)$$

C'est une équation implicite entre les variables d'état.

**Exemple 5.13** Pour un gaz parfait avec  $\vec{X} = (T, P, V, n) \in \mathbb{R}^4$ , la loi d'état est :

$$PV = nRT, \quad (5.13)$$

où  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits,  $R \simeq 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . Ici

$$Z(T, P, V, n) = PV - nRT. \quad (5.14)$$

▀

On supposera dans la suite que l'équation implicite  $Z(\vec{X}) = 0$  peut être explicitée : une des variables peut être explicitée en fonction des autres.

**Exemple 5.14** Pour les gaz parfaits, à  $n$  fixé (système fermé) :

$$Z(T, P, V) = 0 \iff P = \frac{nRT}{V} \stackrel{\text{noté}}{=} \mathcal{P}(T, V). \quad (5.15)$$

Ici on a explicité  $P$  en fonction des variables d'état  $T, V$ . On a obtenu la fonction d'état  $\mathcal{P}$  dont les valeurs en  $(T, V)$  donnent les pressions  $P$ . ▀

## 5.7 Le long d'un chemin : équation de contrainte additionnelle

On suppose qu'on dispose d'une équation d'état  $Z(\vec{X}) = 0$ , cf. (5.12).

### Cas : une variable bloquée.

Cela imposera un chemin pour la transformation, chemin qui sera une contrainte (équation) supplémentaire. Et les variations le long du chemin permettront de quantifier les transformations.

**Exemple 5.15** Cas de l'équation d'état explicitée sous la forme  $P = \mathcal{P}(T, V)$ .

Transformation à volume constant : on travaille ici à volume constant  $V = V_0$ .

Ici on a donc  $P = \mathcal{P}(T, V_0) = \mathcal{P}_{V_0}(T)$  : il reste une seule variable indépendante à savoir  $T$ . Le chemin suivi sera préférentiellement donné en fonction de la température :  $\vec{\gamma}(T) = (T, \mathcal{P}(T, V_0), V_0) = (T, \mathcal{P}_{V_0}(T), V_0)$  ( $\in \mathbb{R}^3$  l'ensemble des variables d'état). Les variations le long du chemin donneront la capacité thermique à volume constant. ■

### Cas : une contrainte thermodynamique imposée.

Cela imposera une équation d'état supplémentaire (un lien supplémentaire de type (5.12)) imposant un lien entre les variables d'état. Cette deuxième équation d'état est l'inconnue du problème.

**Exemple 5.16** Cas de l'équation d'état explicitée sous la forme  $T = \mathcal{T}(P, V)$ .

Transformation adiabatique (pas d'échange de chaleur), c.à.d. t.q.  $\delta Q = 0$  : cela impose une contrainte entre  $P$  et  $V$ , de type  $f(P, V) = 0$ , où la fonction  $f$  est l'inconnue du problème.

(Pour les gaz parfaits on obtiendra  $PV^\gamma = c$ , soit  $f(P, V) = PV^\gamma - c$ ). ■

## 6 Premier principe thermodynamique

### 6.1 1ère partie : existence d'une fonction d'état énergie interne

Soit un "matériau" donné, qui contient une "quantité d'énergie interne" (à définir par le thermodynamicien). Soit  $\Omega$  l'ensemble des vecteurs d'état  $\vec{X} = (X_1, \dots, X_m)$ , où les  $X_i$  sont les variables d'état dans le matériau (comme  $T, P, V, \dots$ ) qu'on peut mesurer. On se place dans le cadre d'une transformation quasi-statique (pour avoir l'existence des variables d'état).

#### Postulat :

« L'énergie interne peut être modélisée à l'aide d'une grandeur d'état  $\mathcal{U} : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ . »

On notera  $U = \mathcal{U}(\vec{X})$  la valeur de  $\mathcal{U}$  en  $\vec{X}$ .

L'énergie interne sera supposée  $C^1$ , et donc,  $\mathcal{U}$  étant une grandeur d'état :

$$\mathcal{U}(\vec{X}_2) - \mathcal{U}(\vec{X}_1) = \int_{\vec{\gamma}} d\mathcal{U}, \quad (6.1)$$

résultat indépendant du chemin  $\vec{\gamma}$  pour aller d'un état  $\vec{X}_1$  à un état  $\vec{X}_2$ .

**Notations.** Cas des variables d'état thermodynamiques  $T, P, V$  :

$$d\mathcal{U}(T, P, V) = \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T}(T, P, V) dT + \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial P}(T, P, V) dP + \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V}(T, P, V) dV. \quad (6.2)$$

Notations de (6.2) en thermodynamique :

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T}|_{P,V} dT + \frac{\partial U}{\partial P}|_{T,V} dP + \frac{\partial U}{\partial V}|_{T,P} dV. \quad (6.3)$$

Ces notations rappellent que  $T, P, V$  sont les variables. Et  $\frac{\partial U}{\partial T}|_{P,V}$  est appelée la dérivation en  $T$  à  $P$  et  $V$  fixés : c'est donc bien de  $\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T}(T, P, V)$  dont il s'agit. Idem pour les autres dérivées partielles.

### 6.2 2ème partie : $\Delta U = Q + W$

Constat : la chaleur  $Q$  (mesurée en calories) et le travail  $W$  (mesuré en Joule) sont des énergies de même nature. Et 1 calorie = 4.184 Joule.

**Exemple 6.1** Un frottement (le travail de forces de frottement) produit de la chaleur.

Chauffer un gaz (chaleur) crée une augmentation de pression qui permet de produire un travail (principe de la machine à vapeur). ■



**2ème partie du premier principe thermodynamique : postulat :**

« Lors d'une transformation, la variation d'énergie interne est la somme de la chaleur reçue et du travail reçu. »

On note :

$$\Delta U = Q + W. \quad (6.4)$$

**2ème partie suite :**

«  $Q$  et  $W$  sont des intégrales de formes différentielles. »

Autrement dit, il existe des formes différentielles :

$$q \stackrel{\text{noté}}{=} \delta Q : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^{m*}, \quad \text{et} \quad w \stackrel{\text{noté}}{=} \delta W : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^{m*}, \quad (6.5)$$

telles que, le long de tout chemin  $\vec{\gamma} : t \in [t_1, t_2] \rightarrow \vec{X} = \vec{\gamma}(t) \in \Omega$  :

$$Q(\vec{\gamma}) = \int_{\vec{\gamma}} q \stackrel{\text{noté}}{=} \int_{\gamma} \delta Q, \quad \text{et} \quad W(\vec{\gamma}) = \int_{\vec{\gamma}} w \stackrel{\text{noté}}{=} \int_{\gamma} \delta W \quad (6.6)$$

et telle que :

$$d\mathcal{U} = q + w \stackrel{\text{noté}}{=} \delta Q + \delta W. \quad (6.7)$$

Ici  $d\mathcal{U}$  est une forme différentielle exacte (première partie du premier principe), alors que  $\delta Q$  et  $\delta W$  sont des formes différentielles non exactes en général.

Donc, pour tout chemin  $\vec{\gamma} : t \in [t_1, t_2] \rightarrow \vec{X} = \vec{\gamma}(t) \in \Omega$  d'extrémités  $\vec{X}_1 = \vec{\gamma}(t_1)$  et  $\vec{X}_2 = \vec{\gamma}(t_2)$ , on a avec (6.1), (6.4) et (6.6) :

$$U(\vec{X}_2) - U(\vec{X}_1) = Q(\vec{\gamma}) + W(\vec{\gamma}), \quad (6.8)$$

$\mathcal{U}$  ne dépendant que des extrémités du chemin, contrairement à  $Q$  et  $W$ .

**Remarque 6.2** Quand on chauffe un corps, l'énergie qu'on lui procure est appelée chaleur et modélisée mathématiquement par une fonction  $Q : \vec{\gamma} \rightarrow Q(\vec{\gamma})$ , où  $\vec{\gamma}$  est un chemin (une transformation) menant d'un état initial à un état final, cf. § 4.4.

La chaleur  $Q$  n'est pas une caractéristique du matériau. C'est une quantité non matérielle d'échange d'énergie entre corps (pas d'échange de matière). La chaleur  $Q$  n'existe que temporairement. Formulation de  $Q$  : travail d'une "forme différentielle" le long d'un chemin, cf. § 4.4.

N.B. : la chaleur ne peut s'échanger spontanément que d'un corps chaud vers un corps froid : cette irréversibilité est l'objet du 2ème principe.  $\blacksquare$

**Remarque 6.3** Le travail n'est pas non plus une caractéristique du matériau. C'est une quantité non matérielle d'échange d'énergie entre corps (pas d'échange de matière).

Exemple. Travail dû au déplacement du piston d'une pompe à vélo :  $W = -f \Delta x$ , où  $f$  est la force et  $\Delta x$  le déplacement du piston.

Donc  $W = -\frac{f}{s}(s\Delta x) = -P \Delta V$ , où  $s$  est la surface du piston,  $s\Delta x = V$  le volume d'air déplacé, et  $\frac{f}{s} \stackrel{\text{déf}}{=} P$  la pression.

Ici la convention de signe correspond à l'énergie gagnée par le gaz quand  $\Delta V < 0$ .  $\blacksquare$

**6.3 3ème partie :  $U$  est une grandeur extensive****6.3.1 Grandeur extensive et intensive**

**Définition 6.4** Soit un matériau donné et soit  $X$  une grandeur mesurée (une énergie, une température...). On sépare le mélange en deux parties égales.

1- Si dans chaque partie on mesure la quantité  $\frac{X}{2}$ , alors  $X$  est appelée une variable extensive (exemple : volume, masse, nombre de particules, énergie...).

2- Si dans chaque partie on mesure la quantité  $X$ , alors  $X$  est appelée une variable intensive (exemple : température, pression...).

3- Si on est dans un autre cas, on ne donne pas de nom particulier.

### 6.3.2 3ème partie du premier principe

#### 3ème partie du premier principe thermodynamique : postulat :

« L'énergie interne  $U$  est une grandeur extensive :  
l'énergie de deux systèmes accolés est la somme des deux énergies. »

(Hypothèse d'homogénéité d'ordre 1, voir (A.1) page 30.)

## 6.4 Application : capacité thermique à volume constant $C_V$

Soit un système fermé à volume constant (transformation isochore). On chauffe.  
But : quantifier "le taux  $\frac{\delta Q}{\delta T}$  de quantité de chaleur reçue".

### 6.4.1 Cadre

Hypothèses :

- Le nombre  $n$  de moles est constant (système fermé), et les variables d'état sont  $T, P, V$ .
- Le seul travail élémentaire disponible est de la forme  $\delta W(T, P, V) = -P dV$ .
- $P$  dépend de  $T$  et  $V$ , i.e. on suppose l'existence d'une loi d'état explicite :

$$P = \mathcal{P}(T, V). \quad (6.9)$$

avec  $\mathcal{P}$  fonction  $C^1$ . Exemple des gaz parfaits :  $P = \mathcal{P}(T, V) = \frac{nRT}{V}$ .

- On travaille à volume constant  $V = V_0$ . Exemple d'une pompe à vélo : on bloque le piston (on garde le volume constant), et on chauffe.

**Proposition 6.5** *Sous les hypothèses précédentes, on a  $\delta W = 0$  et :*

$$dU = \delta Q \quad \text{pour une telle transformation à volume constant.} \quad (6.10)$$

**Preuve.** Ici  $V = V_0$  constant, donc  $P = \mathcal{P}(T, V_0) \stackrel{\text{noté}}{=} \mathcal{P}_{V_0}(T)$ , donc  $T$  est la seule variable d'état indépendante pour une transformation satisfaisant aux hypothèses. Donc un chemin caractérisant la transformation est de la forme :

$$\vec{\gamma} : \left\{ \begin{array}{l} [T_1, T_2] \rightarrow \mathbb{R}^3 \\ T \rightarrow \vec{\gamma}(T) = (T, \mathcal{P}_{V_0}(T), V_0) \end{array} \right\}, \quad \text{donc} \quad \vec{\gamma}'(T) = (1, \mathcal{P}'_{V_0}(T), 0). \quad (6.11)$$

Et par hypothèse  $\delta W(T, P, V) = 0 dT + 0 dP - P dV$ . Donc :

$$\delta W(\vec{\gamma}(T)) \cdot \vec{\gamma}'(T) = 0 * 1 + 0 * \mathcal{P}'_{V_0}(T) - P * 0 = 0. \quad (6.12)$$

(En particulier le travail le long de  $\vec{\gamma}$  est nul :  $\int_{\vec{\gamma}} \delta W = \int_{T_1}^{T_2} \delta W(T, P, V) \cdot \vec{\gamma}'(T) dT = 0$ .)

Donc, le long de  $\vec{\gamma}$ ,  $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q$ , donc au sens :

$$dU(T, P, V) \cdot \vec{\gamma}'(T) = \delta Q(T, P, V) \cdot \vec{\gamma}'(T), \quad (6.13)$$

pour tout  $T \in [T_1, T_2]$ . ▀

### 6.4.2 Définition de $C_V$ la capacité thermique à volume constant

**Définition 6.6** En un point  $\vec{X} = \vec{\gamma}(T) = (T, \mathcal{P}_{V_0}(T), V_0)$  du chemin  $\vec{\gamma}$  à volume constant, cf. (6.11), la "capacité thermique par mole à volume  $V_0$  constant" est le réel  $C_{V_0}(T)$  défini au point  $\vec{X} = \vec{\gamma}(T)$  par :

$$nC_{V_0}(T) \stackrel{\text{déf}}{=} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad \text{taux de variation de } Q \text{ le long de } \vec{\gamma}. \quad (6.14)$$

(Le milieu étant supposé en évolution quasi-statique, la température est la même en tout point.)

Donc avec (6.10) :

$$nC_{V_0}(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta \mathcal{U}}{\Delta T} \quad \text{taux de variation de } \mathcal{U} \text{ le long de } \vec{\gamma}_{V_0}. \quad (6.15)$$

**Signification :**

$$\begin{aligned} nC_{V_0}(T) &= \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\mathcal{U}(\vec{\gamma}(T + \Delta T)) - \mathcal{U}(\vec{\gamma}(T))}{\Delta T} \\ &= \frac{d(\mathcal{U} \circ \vec{\gamma})}{dT}(T) \\ &= d\mathcal{U}(\vec{\gamma}(T)) \cdot \vec{\gamma}'(T). \end{aligned} \quad (6.16)$$

Donc avec (6.11) :

$$nC_{V_0}(T) = \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T}(\vec{X}) + \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial P}(\vec{X}) \frac{dP_{V_0}}{dT}(T) + 0. \quad (6.17)$$

Noté en thermodynamique :

$$nC_V = \frac{\partial U}{\partial T}|_{P,V} + \frac{\partial U}{\partial P}|_{T,V} \frac{\partial P}{\partial T}|_V. \quad (6.18)$$

Donc si on connaît  $C_{V_0}$ , alors la chaleur reçue le long du chemin  $\vec{\gamma}_{V_0}$  est donnée par :

$$Q(\vec{\gamma}_{V_0}) = \int_{\vec{\gamma}_{V_0}} \delta Q = \int_{\vec{\gamma}_{V_0}} d\mathcal{U} = \int_{T_1}^{T_2} d\mathcal{U}(\vec{\gamma}(T)) \cdot \vec{\gamma}'(T) dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V_0}(T) dT. \quad (6.19)$$

## 6.5 Application : capacité thermique à pression constante $C_P$

### 6.5.1 Cadre

Hypothèses :

- Le nombre  $n$  de moles est constant (système fermé), et les variables d'état sont  $T, P, V$ .
- Le seul travail élémentaire disponible est de la forme  $\delta W(T, P, V) = -P dV$ .
- $V$  dépend de  $T$  et  $P$ , i.e. on suppose l'existence d'une loi d'état explicite donnant  $V$  comme :

$$V = \mathcal{V}(T, P). \quad (6.20)$$

avec  $\mathcal{V}$  fonction  $C^1$ . Exemple des gaz parfaits :  $V = \mathcal{V}(T, P) = \frac{nRT}{P}$ .

- On travaille à pression constante  $P = P_0$ . Exemple d'une pompe à vélo : piston libre (on garde la pression constante), et on chauffe.

**Proposition 6.7** *Sous les hypothèses précédentes, on a :*

$$d\mathcal{U} = \delta Q - P dV \quad \text{pour une telle transformation à pression constante.} \quad (6.21)$$

**Preuve.**  $d\mathcal{U} = \delta Q + \delta W$  avec  $\delta W = -P dV$ . ▀

### 6.5.2 Définition de $C_P$ la capacité thermique à pression constante

Ici  $P = P_0$  constant, donc  $V = \mathcal{V}(T, P_0) \stackrel{\text{noté}}{=} \mathcal{V}_{P_0}(T)$ , donc  $T$  est la seule variable d'état indépendante pour une transformation satisfaisant aux hypothèses. Donc un chemin caractérisant la transformation est de la forme :

$$\vec{\gamma} : \left\{ \begin{array}{l} [T_1, T_2] \rightarrow \mathbb{R}^3 \\ T \rightarrow \vec{\gamma}(T) = (T, P_0, \mathcal{V}_{P_0}(T)) \end{array} \right\}, \quad \text{donc} \quad \vec{\gamma}'(T) = (1, 0, \mathcal{V}'_{P_0}(T)). \quad (6.22)$$

**Définition 6.8** En un point  $\vec{X} = \vec{\gamma}(T) = (T, \mathcal{V}_{P_0}(T))$  du chemin  $\vec{\gamma}$ , cf. (6.22), la "capacité thermique par mole à pression  $P_0$  constante" est le réel  $C_{P_0}(T)$  défini au point  $\vec{\gamma}(T)$  par :

$$nC_{P_0}(T) \stackrel{\text{déf}}{=} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}|_V \quad \text{taux de variation de } Q \text{ le long de } \vec{\gamma}. \quad (6.23)$$

Donc avec (6.21) :

$$nC_{P_0}(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta \mathcal{U} + P_0 \Delta \mathcal{V}}{\Delta T} \quad \text{taux de variation de } Q \text{ le long de } \vec{\gamma}. \quad (6.24)$$

**Signification :**

$$\begin{aligned} nC_{P_0}(T) &= \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\mathcal{U}(\vec{\gamma}(T + \Delta T)) - \mathcal{U}(\vec{\gamma}(T))}{\Delta T} + P_0 \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\mathcal{V}(T + \Delta T) - \mathcal{V}(T)}{\Delta T} \\ &= \frac{d(\mathcal{U} \circ \vec{\gamma})}{dT}(T) + P_0 \mathcal{V}'_{P_0}(T) \\ &= d\mathcal{U}(\vec{\gamma}(T)) \cdot \vec{\gamma}'(T) + P_0 \mathcal{V}'_{P_0}(T). \end{aligned} \quad (6.25)$$

Donc avec (6.22) :

$$nC_{P_0}(T) = \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T}(\vec{\gamma}(T)) + \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V}(\vec{\gamma}(T)) \mathcal{V}'_{P_0}(T) + P_0 \mathcal{V}'_{P_0}(T). \quad (6.26)$$

Noté en thermodynamique :

$$nC_P = \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T}|_{P,V} + \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V}|_{T,P} \frac{\partial V}{\partial T}|_P + P \frac{\partial V}{\partial T}|_P. \quad (6.27)$$

### 6.5.3 Enthalpie

On suppose encore que  $V = \mathcal{V}(T, P)$ , cf. (6.20), les variables d'état indépendantes étant  $T$  et  $P$ . On définit alors l'enthalpie  $H$  formellement par :

$$H = U + PV. \quad (6.28)$$

Rigoureusement : comme  $V = \mathcal{V}(T, P)$ , on décrit l'énergie interne  $\mathcal{U}(T, P, V)$  en les variables  $T$  et  $P$  en posant :

$$\widehat{U}(T, P) = \mathcal{U}(T, P, \mathcal{V}(T, P)), \quad (6.29)$$

et (6.28) signifie que l'enthalpie  $H$  est la valeur de la fonction définie par (fonction de  $T$  et  $P$ ) :

$$\widehat{H} : \begin{cases} \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R} \\ (T, P) \rightarrow H = \widehat{H}(T, P) = \widehat{U}(T, P) + P\mathcal{V}(T, P). \end{cases} \quad (6.30)$$

Et on note :

$$\widehat{H} = \widehat{U} + P\mathcal{V}. \quad (6.31)$$

### 6.5.4 Enthalpie et $C_p$

Quand  $P = P_0$  (transformation isobare), on suit un chemin  $\vec{\gamma}$ , cf. (6.22), l'énergie interne est, cf. (6.29) :

$$\widehat{U}(T, P_0) = \mathcal{U}(T, P_0, \mathcal{V}_{P_0}(T)) \quad (= \mathcal{U}(\vec{\gamma}(T))). \quad (6.32)$$

Donc (6.30) donne  $\widehat{H}(T, P) = \mathcal{U}(T, P_0, \mathcal{V}_{P_0}(T)) + P_0 \mathcal{V}_{P_0}(T)$ , donc :

$$\frac{\partial \widehat{H}}{\partial T}(T, P_0) = \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T}(T, P_0, \mathcal{V}_{P_0}(T)) + \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V}(T, P_0, \mathcal{V}_{P_0}(T)) \mathcal{V}'_{P_0}(T) + P_0 \mathcal{V}'_{P_0}(T). \quad (6.33)$$

Donc, cf. (6.26) :

$$nC_{P_0}(T) = \frac{\partial \widehat{H}}{\partial T}(T, P_0). \quad (6.34)$$

Ainsi  $C_P$  est la variation de l'enthalpie à pression constante pour une mole. Encore noté en thermodynamique :

$$nC_P = \frac{\partial H}{\partial T}|_P. \quad (6.35)$$

## 6.6 $C_V$ vs $C_P$ pour un gaz parfait et $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$

Modélisation de l'expérience de Joule : pour un gaz parfait,  $\mathcal{U} : (T, P, V) \rightarrow U = \mathcal{U}(T, P, V)$  ne dépend que de  $T$ , autrement dit  $\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial P} = \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V} = 0$ . On note :

$$\mathcal{U}(T, P, V) \stackrel{\text{noté}}{=} \mathcal{U}(T). \quad (6.36)$$

Donc (6.17) et (6.26) donnent, pour le système à la température  $T$  :

$$nC_V(T) = \mathcal{U}'(T), \quad \text{et} \quad nC_P(T) = \mathcal{U}'(T) + P \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T}(T, P). \quad (6.37)$$

Comme  $V = \frac{nRT}{P}$  (gaz parfait), on a  $\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T}(T, P) = \frac{nR}{P}$ , on obtient  $nC_P(T) = nC_V(T) + nR$ , soit :

$$C_P(T) = C_V(T) + R. \quad (6.38)$$

On constate de plus que :

$C_V$  et  $C_P$  sont indépendants de  $T$  pour un gaz parfait.

Donc :

$$C_P = C_V + R. \quad (6.39)$$

En particulier  $C_P > C_V$  pour un gaz parfait : pour une même petite augmentation de température  $\Delta T$ , la chaleur reçue  $Q_{\Delta T} = nC_P \Delta T$  à pression constante est supérieure à la chaleur  $Q_{\Delta T} = nC_V \Delta T$  reçue à volume constant.

Et on note  $\gamma$  le rapport des capacités thermiques :

$$\gamma \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{C_P}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}, \quad (6.40)$$

avec donc  $\gamma > 1$ .

Exemples : gaz parfait monoatomique :  $\gamma = \frac{5}{3}$  ; gaz parfait diatomique :  $\gamma = \frac{7}{5}$ .

## 6.7 Transformation adiabatique et gaz parfait

### 6.7.1 Définition

**Définition 6.9** Une transformation adiabatique est une transformation où  $\delta Q = 0$  (parois parfaitement isolées : ne laissent pas passer la chaleur).

Comme  $d\mathcal{U} = \delta Q + \delta W$  (premier principe), on a :

$$d\mathcal{U} = \delta W \quad \text{le long d'un chemin adiabatique.} \quad (6.41)$$

Ici on s'intéresse aux variations de température.

Donc ici on s'intéresse aux variations de température en fonction de la pression et du volume : on suppose a priori l'existence d'une fonction d'état :

$$\mathcal{T} : (P, V) \rightarrow T = \mathcal{T}(P, V). \quad (6.42)$$

Dans le cas des gaz parfait :

$$T = \mathcal{T}(P, V) = \frac{PV}{nR}. \quad (6.43)$$

### 6.7.2 Relation $PV^\gamma = \text{constante}$ , calcul formel

**But :** trouver une relation entre  $P$  et  $V$  lors d'une transformation soit adiabatique.

On veut donc caractériser un chemin adiabatique.

Hypothèse : la forme différentielle  $w = \delta W$  (travail élémentaire) est donnée par :

$$\delta W(T, P, V) = -P dV \quad (= 0 dT + 0 dP - P dV). \quad (6.44)$$

Ici  $\delta Q = 0$ , donc :

$$d\mathcal{U}(T, P, V) = -P dV \quad \text{le long d'un chemin adiabatique.} \quad (6.45)$$

**Calcul formel (cas des gaz parfaits) :**

Et ici  $T = \mathcal{T}(P, V) = \frac{PV}{nR}$ , donc :

$$d\mathcal{T}(P, V) = \frac{1}{nR}(P dV + V dP), \quad (6.46)$$

Avec  $d\mathcal{U}(T) = nC_V dT$  (gaz parfait cf. (6.17)), donc :

$$d\mathcal{U}(\mathcal{T}(P, V)) = nC_V d\mathcal{T}(P, V) = \frac{C_V}{R}(P dV + V dP), \quad (6.47)$$

Et on a  $d\mathcal{U} = \delta W = -P dV$  le long d'un chemin adiabatique, donc :

$$\frac{C_V}{R}(P dV + V dP) = -P dV \quad \text{en un point d'un chemin adiabatique,} \quad (6.48)$$

donc :

$$\left(1 + \frac{R}{C_V}\right)P dV + V dP = 0. \quad (6.49)$$

Donc, ayant  $\gamma = 1 + \frac{R}{C_V}$ , cf. (6.40), les variables  $V$  et  $P$  sont liées implicitement par :

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0. \quad (6.50)$$

Ce lien est nécessaire pour qu'il y ait transformation adiabatique. Donc, le long d'un chemin adiabatique,  $\gamma \log V + \log P = c$ , donc :

$$PV^\gamma = \text{constante}, \quad \text{caractérise un chemin adiabatique.} \quad (6.51)$$

Ou, si on préfère,  $P = cV^{-\gamma}$ , qui explicite  $P$  en fonction de  $V$  le long d'une adiabatique.

### 6.7.3 Relation $PV^\gamma = \text{constante}$ , calcul rigoureux

Cherchons un paramétrage en temps d'un chemin adiabatique. Disposant de la loi d'état (6.42), avec donc  $T(t) = \mathcal{T}(P(t), V(t))$ , on paramètre le chemin adiabatique comme :

$$\vec{\gamma}_a : \begin{cases} [t_1, t_2] \rightarrow \mathbb{R}^3 \\ t \rightarrow \vec{\gamma}_a(t) = (\mathcal{T}(P(t), V(t)), P(t), V(t)) \end{cases} \quad (6.52)$$

On suppose  $\vec{\gamma}_a \in C^1$ . Donc le vecteur tangent en  $\vec{\gamma}_a(t)$  est donné par, notant  $\vec{Y}(t) = (P(t), V(t))$  :

$$[\vec{\gamma}_a'(t)] = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathcal{T}}{\partial P}(\vec{Y}(t))P'(t) + \frac{\partial \mathcal{T}}{\partial V}(\vec{Y}(t))V'(t) \\ P'(t) \\ V'(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{V(t)P'(t)}{nR} + \frac{P(t)V'(t)}{nR} \\ P'(t) \\ V'(t) \end{pmatrix}. \quad (6.53)$$

Comme  $\delta W(\vec{X}) = 0 dT + 0 dP - P dV$ , (6.44) donne le long d'une adiabatique :

$$d\mathcal{U}(\vec{\gamma}_a(t)) \cdot \vec{\gamma}_a'(t) = \delta W(\vec{\gamma}_a(t)) \cdot \vec{\gamma}_a'(t) = 0 + 0 - P(t) V'(t). \quad (6.54)$$

Et pour un gaz parfait,  $\mathcal{U}$  ne dépend que de  $T$ , et  $d\mathcal{U}(T, P, V) = nC_V dT + 0 dP + 0 dV$ . Donc avec (6.53) :

$$d\mathcal{U}(\vec{\gamma}_a(t)) \cdot \vec{\gamma}_a'(t) = \frac{C_V}{R} V(t) P'(t) + \frac{C_V}{R} P(t) V'(t) + 0 + 0 \quad (6.55)$$

Les deux dernières équations donnent :

$$-P(t) V'(t) = \frac{C_V}{R} V(t) P'(t) + \frac{C_V}{R} P(t) V'(t). \quad (6.56)$$

Avec  $\gamma = \frac{C_V + R}{C_V} = \text{constante}$ , donc :

$$\gamma \frac{V'}{V}(t) + \frac{P'}{P}(t) = 0. \quad (6.57)$$

D'où, pour tout  $t \in [t_1, t_2]$  :

$$\gamma \log V(t) + \log P(t) = \text{constante} = \log(V^\gamma(t)P(t)), \quad (6.58)$$

équation caractéristique le long d'un chemin adiabatique. On retrouve (6.51).

## 7 Second principe

### 7.1 Constats

La chaleur se transmet spontanément d'un corps chaud vers un corps froid, jamais l'inverse.  
Le transfert de chaleur augmente avec la la différence de température.  
La chaleur ne peut pas être transformée entièrement en travail.

**Exemple 7.1** Masse en mouvement au bout d'un ressort dans un récipient calorifugé : le mouvement crée spontanément de la chaleur (due par exemple au frottement de l'air et au frottement interne dans le ressort), mais une chaleur ne permet de mettre la masse spontanément en mouvement. ■

**Exemple 7.2** Une masse d'eau chaude et une masse d'eau froide se mélangent spontanément pour former une masse d'eau tiède, mais une masse d'eau tiède ne donne pas spontanément d'une part une masse d'eau chaude et d'autre part une masse d'eau froide. ■

**Exemple 7.3** Un gaz ne se comprime pas spontanément (il faut effectuer un travail). ■

### 7.2 Second principe

On se place dans le cadre de transformations quasi-statiques, cf. définition 5.4. Les variables d'état  $T, P, V, \dots$  sont alors bien définies et la forme différentielle de chaleur  $q = \delta Q$  est définie en chaque vecteur d'état  $\vec{X} = (T, P, V, \dots)$ .

**Postulat** (Clausius) : Il existe une fonction  $S : \vec{X} \rightarrow S(\vec{X}) \in \mathbb{R}$ , appelée entropie, qui est :

- une fonction d'état,
- extensive,
- qui, pour un système isolé et fermé en équilibre thermodynamique, est maximum.
- Et si  $\vec{\gamma}$  est un chemin quasi-statique qui mène d'un état  $S_1$  à un état  $S_2$ , si la température  $T$  est exprimée en Kelvin ( $T > 0$ ), alors :

$$S_2 - S_1 \geq \int_{\vec{\gamma}} \frac{\delta Q}{T}. \quad (7.1)$$

En particulier l'entropie vérifie :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (7.2)$$

au sens, pour  $\vec{X}$  vecteur d'états,  $dS(\vec{X}) \geq \frac{\delta Q(\vec{X})}{T}$ . Et au cours d'un cycle  $\vec{\gamma}$  on a  $\Delta S = 0 = \oint_{\vec{\gamma}} dS$  car  $S$  est une fonction d'état, d'où :

$$\oint_{\vec{\gamma}} \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (7.3)$$

En particulier, pour un cycle à température constante on a  $Q \leq 0$  : un système isolé perd de la chaleur. D'où l'introduction d'une fonction d'état sous forme inégalité (7.2).

**Remarque 7.4** On pose  $\alpha = dS - \frac{\delta Q}{T}$ , forme différentielle (non exacte en général).

Donc  $dS = \frac{\delta Q}{T} + \alpha$ , et  $\alpha$  est appelée la forme différentielle de création d'entropie. ■

### 7.3 Transformation réversible

**Définition 7.5** Si  $\vec{\gamma}$  est un chemin tel que :

$$S_2 - S_1 = \int_{\vec{\gamma}} \frac{\delta Q}{T} \quad (7.4)$$

alors la transformation le long de ce chemin est dite réversible.

Donc supposer qu'il existe une transformation réversible, c'est supposer qu'il existe un chemin le long duquel :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{pour une transformation réversible.} \quad (7.5)$$

Donc le rapport  $\frac{\Delta \text{ chaleur reçue}}{\text{température}}$  permet de quantifier  $\Delta S$  le long d'un chemin réversible.

**Calcul :** si  $\vec{\gamma} : t \in [t_1, t_2] \rightarrow \vec{\gamma}(t) = (T(t), P(t), V(t), \dots)$  est un paramétrage d'un chemin représentant une transformation réversible, alors on a, cf. (4.9) :

$$dS(\vec{\gamma}(t)) \cdot \vec{\gamma}'(t) = \frac{\delta Q(\vec{\gamma}(t)) \cdot \vec{\gamma}'(t)}{T(t)} \quad \text{le long d'un "chemin réversible".} \quad (7.6)$$

**Exemple 7.6** Gaz parfait soumis au travail élémentaire  $\delta W = -P dV$ . On a  $\delta Q = dU + P dV$  (premier principe) avec  $dU = C_V dT$  (gaz parfait) où  $C_V$  est constant, donc pour une transformation réversible :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{P}{T} dV = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}. \quad (7.7)$$

D'où :

$$S - S_1 = C_V \log \frac{T}{T_1} + nR \log \frac{V}{V_1}. \quad (7.8)$$

On a obtenu l'entropie  $S$  en fonction de  $T$  et  $V$ , à une constante près, pour une transformation réversible d'un gaz parfait.  $\blacksquare$

**Remarque 7.7** Une transformation réversible d'un état 1 à un état 2 est une transformation idéalisée qui n'existe pas dans la pratique. On s'en "approche" en prenant un chemin  $\vec{\gamma}$  quasi-statique réalisant le  $\min_{\vec{\gamma} \in \Gamma} \left( \int_{\vec{\gamma}} \frac{\delta Q}{T} \right)$ , où  $\Gamma$  est l'ensemble des chemins joignant l'état 1 à l'état 2.  $\blacksquare$

## 7.4 Transformation irréversible

**Définition 7.8** Si  $\vec{\gamma}$  est un chemin quasi-statique tel que :

$$S_2 - S_1 > \int_{\vec{\gamma}} \frac{\delta Q}{T}, \quad (7.9)$$

alors la transformation est dite irréversible.

**Définition 7.9** Si  $\vec{\gamma}$  est un chemin menant d'un état  $\vec{X}_1$  à un état  $\vec{X}_2$ , notant  $\Delta S = S(\vec{X}_2) - S(\vec{X}_1)$ , alors la différence :

$$\Delta S - \int_{\vec{\gamma}} \frac{\delta Q}{T} \stackrel{\text{noté}}{=} \Delta S_{\text{créée}}, \quad (7.10)$$

est appelée l'entropie créée lors de la transformation (irréversible)  $\vec{\gamma}$ .

## 7.5 Variables d'état $S$ et $V$ et définition de $T$ et $P$

Choisissons comme variables d'état indépendantes les variables extensives  $S$  (entropie) et  $V$  (volume). Dans ce cas  $T$ ,  $P$  et  $U$  s'expriment sous la forme :

$$T = \bar{T}(S, V), \quad P = \bar{P}(S, V), \quad U = \bar{U}(S, V). \quad (7.11)$$

Et considérons une transformation réversible (donc  $\delta Q = T dS$ ), et un travail élémentaire  $\delta W = -P dV$ . Alors le premier principe donne :

$$dU = T dS - P dV, \quad (7.12)$$

au sens :

$$d\bar{U}(S, V) = \bar{T}(S, V) dS - \bar{P}(S, V) dV. \quad (7.13)$$

Donc :

$$T = \bar{T}(S, V) = \frac{\partial \bar{U}}{\partial S}(S, V), \quad P = \bar{P}(S, V) = -\frac{\partial \bar{U}}{\partial V}(S, V). \quad (7.14)$$

**Définition 7.10** Les variables intensives de température et pression sont par définition données par (7.14) : elle n'ont de sens que si  $\bar{U} \in C^1$ .



## 7.6 Définition mathématique de quasi-statique

**Définition 7.11** Une transformation est dite quasi-statique ssi l'énergie interne  $U$  peut être exprimée en fonction de l'entropie  $S$  et du volume  $V$  et est de plus  $C^1$  en ces variables, soit  $\bar{U} \in C^1$  avec les notations du § précédent. Et dans ce cas  $T$  et  $P$  existent (donnés par (7.14)).

## 7.7 $S$ en fonction de $U$ et $V$

On a vu l'équation d'état, cf. § 7.5 :

$$U = \bar{U}(S, V), \quad (7.15)$$

donc énergie exprimée en fonction des variables d'état  $S$  et  $V$ .

But : exprimer  $S$  en fonction de  $U$  et  $V$  :

$$S = \underline{S}(U, V). \quad (7.16)$$

On inverse donc les rôles de  $U$  et  $S$ . Exprimons cette inversion : fixons  $V = V_0$  et notons :

$$U = \bar{U}(S, V_0) \stackrel{\text{noté}}{=} \bar{U}_{V_0}(S). \quad (7.17)$$

Si la fonction  $\bar{U}_{V_0}$  est un difféomorphisme, alors son inverse donne  $S$  en fonction de  $U$  :

$$S = \underline{S}_{V_0}(U) \stackrel{\text{noté}}{=} \underline{S}(U, V_0). \quad (7.18)$$

On vient de définir l'équation d'état exprimant  $S$  en fonction de  $U$  et  $V$  :

$$S = \underline{S}(U, V). \quad (7.19)$$

Ici  $U$  et  $V$  sont nos deux variables indépendantes.

Exprimons également  $T$  et  $P$  en fonction de  $U$  et  $V$  :

$$T = \underline{T}(U, V), \quad P = \underline{P}(U, V). \quad (7.20)$$

(7.12) donne :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV, \quad (7.21)$$

où donc  $S$  est fonction de  $U$  et  $V$  :

$$d\underline{S}(U, V) = \frac{1}{\underline{T}(U, V)} dU + \frac{\underline{P}(U, V)}{\underline{T}(U, V)} dV, \quad (7.22)$$

D'où les relations :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U|_V}, \quad \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V|_U}, \quad (7.23)$$

au sens :

$$\frac{1}{\underline{T}(U, V)} = \frac{\partial \underline{S}}{\partial U}(U, V), \quad \frac{\underline{P}(U, V)}{\underline{T}(U, V)} = \frac{\partial \underline{S}}{\partial V}(U, V). \quad (7.24)$$

## 7.8 Énoncé de Clausius

« Une transformation dont le seul résultat est de transférer de la chaleur d'un corps froid vers un corps chaud est impossible. »

Ou encore :

« la chaleur ne peut pas passer spontanément d'un corps froid vers un corps chaud. »

**Calcul :** cadre : variables d'état  $T, P, V$ , et travail  $\delta W = -P dV$ .

Soit deux systèmes 1 et 2 incompressibles formant un système isolé et fermé, respectivement à température initiale  $T_1$  et  $T_2$ . Comme  $V$  est constant (incompressibilité) et  $\delta W = -P dV$ , la variation d'énergie interne de chaque solide est donnée par, pour  $i = 1, 2$  :

$$\Delta U_i = Q_i = T_i \frac{Q_i}{T_i}, \quad \text{donc} \quad \Delta U_i = T_i \Delta S_i, \quad \text{où} \quad \Delta S_i = \frac{Q_i}{T_i}. \quad (7.25)$$

Notant  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ , on obtient :

$$\Delta S = \frac{\Delta U_1}{T_1} + \frac{\Delta U_2}{T_2}. \quad (7.26)$$

Et on a  $\Delta U = \Delta(U_1 + U_2) = 0$  (système isolé et  $U$  est une grandeur extensive). Donc :

$$\Delta S = \Delta U_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (7.27)$$

Supposons  $T_1 < T_2$  à l'état initial. Donc  $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} > 0$ . Et postulat de Clausius : le solide froid ne peut que recevoir de la chaleur du solide chaud, donc nécessairement  $Q_1 = \Delta U_1 > 0$ . Donc  $\Delta S > 0$  : l'entropie a augmenté.

En fait, toute fonction  $f : T \rightarrow f(T)$  qui est strictement décroissante permet de définir une entropie  $\tilde{S}$  par  $d\tilde{S} = f(T) dU$  à volume constant. La fonction  $f(T) = \frac{1}{T}$ , qui est bien décroissante pour  $T > 0$ , a été la fonction choisie par Clausius. Elle permet entre autre une analyse dimensionnelle simple : l'entropie en Joule.Kelvin<sup>-1</sup>.

## 7.9 Énoncé de Lord Kelvin (William Thomson)

« Un cycle monotherme ne peut être moteur. », ou encore « un cycle ne crée pas de travail à partir d'une seule source de chaleur. »

**Calcul :** Soit  $\vec{\gamma}$  un cycle, donc  $\Delta S = 0$  (car  $S$  est une fonction d'état). Si le cycle  $\vec{\gamma}$  est monotherme ( $T$  constant) alors  $\int_{\vec{\gamma}} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$  cf. (7.1), donc  $Q \leq 0$  (car  $T$  constant  $> 0$ ) : la chaleur reçue est négative, c.à.d. on perd de la chaleur.

Comme  $\Delta U = W + Q = 0$  (l'énergie  $U$  est une fonction d'état et  $\vec{\gamma}$  est un cycle), on a  $W = -Q \geq 0$  : le travail reçu est positif (donc le travail fourni est négatif).

## 8 Enthalpie, énergie libre, enthalpie libre

Voir aussi le polycopié "Transformée de Legendre" : changements de fonctions et de variables qui permettent de définir de manière systématique les nouvelles énergies que sont l'enthalpie, l'énergie libre, l'enthalpie libre.

On fait l'hypothèse du travail élémentaire  $\delta W = -P dV$ .

### 8.1 Enthalpie $H = U + PV$ en les variables $S$ et $P$

On a déjà introduit l'enthalpie  $H = U + PV = \widehat{H}(T, P)$ , en les variables  $T$  et  $P$ , cf. (6.30), où on avait  $V = \mathcal{V}(T, P)$ . On avait donc, cf. (6.31) :

$$H = \widehat{H}(T, P) = \widehat{U}(T, P) + P\mathcal{V}(T, P). \quad (8.1)$$

On change de variables pour définir l'enthalpie en fonction des variables  $S$  et  $P$  (la variable  $P$  est conservée) : on note :

$$H = \widehat{\widehat{H}}(S, P), \quad U = \widehat{\widehat{U}}(S, P), \quad V = \widehat{\widehat{V}}(S, P), \quad T = \widehat{\widehat{T}}(S, P). \quad (8.2)$$

L'enthalpie  $H = U + PV$  s'exprime maintenant sous la forme :

$$\widehat{\widehat{H}}(S, P) = \widehat{\widehat{U}}(S, P) + P\widehat{\widehat{V}}(S, P), \quad (8.3)$$

**Proposition 8.1** Pour une transformation réversible, on a :

$$dH = T dS + V dP, \quad (8.4)$$

où les variables indépendantes sont donc  $S$  et  $P$ , donc, cf. (8.2), au sens :

$$d\widehat{H}(S, P) = \widehat{T}(S, P) dS + \widehat{V}(S, P) dP. \quad (8.5)$$

Notations en thermodynamique :

$$\frac{\partial H}{\partial S}|_P = T, \quad \frac{\partial H}{\partial P}|_S = V, \quad dH = \frac{\partial H}{\partial S}|_P dS + \frac{\partial H}{\partial P}|_S dP. \quad (8.6)$$

**Preuve.** (8.3) donne :

$$\begin{cases} \frac{\partial \widehat{H}}{\partial S}(S, P) = \frac{\partial \widehat{U}}{\partial S}(S, P) + P \frac{\partial \widehat{V}}{\partial S}(S, P), \\ \frac{\partial \widehat{H}}{\partial P}(S, P) = \frac{\partial \widehat{U}}{\partial P}(S, P) + \widehat{V}(S, P) + P \frac{\partial \widehat{V}}{\partial P}(S, P). \end{cases} \quad (8.7)$$

La définition de  $T$  et  $P$  a été donnée en (7.14) :

$$T = \overline{T}(S, V) = \frac{\partial \overline{U}}{\partial S}(S, V), \quad P = \overline{P}(S, V) = -\frac{\partial \overline{U}}{\partial V}(S, V). \quad (8.8)$$

On a  $U = \widehat{U}(S, P) = \overline{U}(S, V) = \overline{U}(S, \widehat{V}(S, P))$  et donc :

$$\begin{cases} \frac{\partial \widehat{U}}{\partial S}(S, P) = \frac{\partial \overline{U}}{\partial S}(S, \widehat{V}(S, P)) + \frac{\partial \overline{U}}{\partial V}(S, \widehat{V}(S, P)) \frac{\partial \widehat{V}}{\partial P}(S, P) = T - P \frac{\partial \widehat{V}}{\partial P}(S, P), \\ \frac{\partial \widehat{U}}{\partial P}(S, P) = \frac{\partial \overline{U}}{\partial V}(S, \widehat{V}(S, P)) \frac{\partial \widehat{V}}{\partial P}(S, P) = -P \frac{\partial \widehat{V}}{\partial P}(S, P). \end{cases} \quad (8.9)$$

Donc :

$$\begin{cases} \frac{\partial \widehat{H}}{\partial S}(S, P) = \widehat{T}(S, P) \\ \frac{\partial \widehat{H}}{\partial P}(S, P) = \widehat{V}(S, P), \end{cases} \quad (8.10)$$

soit (8.5). ▀

**Remarque 8.2** Voir polycopié “Transformée de Legendre”. Pour démontrer la proposition précédente on a exprimé l’énergie interne  $U = \widehat{U}(S, P)$  sous la forme  $U = \overline{U}(S, V)$  (on a eu besoin de la définition de  $T$  et  $P$ , cf. (8.8)).

Donc à  $S$  fixé on a  $U = \widehat{U}_S(P) = \overline{U}_S(V)$ . Explicitons le changement de variable  $V \leftrightarrow P$ .

On a, cf. (7.14),  $P = \overline{P}(S, V) = -\frac{\partial \overline{U}}{\partial V}(S, V)$ , soit, à  $S$  fixé, notant  $\overline{P}(S, V) = \overline{P}_S(V)$  et  $\overline{U}(S, V) = \overline{U}_S(V)$  :

$$P = \overline{P}_S(V) = -\overline{U}'_S(V). \quad (8.11)$$

Cette équation définit le changement de variable  $V \leftrightarrow P$ , et, au signe près, comme  $P$  est la pente de  $U_S$  en  $V$ , ce changement de variable est une transformation de Legendre. Et donc :

$$V = -(\overline{U}'_S)^{-1}(P) \stackrel{\text{noté}}{=} \widehat{V}(S, P), \quad (8.12)$$

dès que  $U'_S$  est inversible, ce qui est le cas si  $U_S$  est  $C^1$  et strictement convexe (condition de validité de la transformée de Legendre). ▀

## 8.2 Énergie libre $F = U - TS$

Les variables d'état indépendantes sont ici  $T$  et  $V$ . On définit l'énergie libre  $F$  par :

$$F = U - TS, \quad (8.13)$$

au sens :

$$\tilde{F}(T, V) = \tilde{U}(T, V) - T \tilde{S}(T, V). \quad (8.14)$$

**Cas particulier d'une transformation réversible :** formellement  $T dS = \delta Q$ , et pour un travail uniquement disponible sous la forme  $\delta W = -P dV$  on obtient :

$$\begin{aligned} dF &= \delta Q + \delta W - T dS - S dT \\ &= -S dT - P dV. \end{aligned} \quad (8.15)$$

Donc on dispose des dérivées partielles :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S, \quad \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -P. \quad (8.16)$$

**Interprétation :** pour une transformation à température constante, on a :

$$dF = 0 - P dV = \delta W \quad \text{à température constante,} \quad (8.17)$$

c'est, à température constante, l'énergie disponible sous forme de travail.

**Exercice 8.3** Ecrire rigoureusement les calculs donnant (8.15).

**Réponse.** (8.14) donne, avec  $dU = \delta Q + \delta W = T dS - P dV$  (transformation réversible), où donc les variables indépendantes sont  $S$  et  $V$ . Donc le sens de  $dU = T dS - P dV$  est :

$$d\bar{U}(S, V) = \bar{T}(S, V) dS - \bar{P}(S, V) dV. \quad (8.18)$$

Et la première ligne de (8.15) confirme que les variables indépendantes sont bien  $S$  et  $V$ .

On échange les rôles de  $T$  et  $S$ . Donc  $T$  devient variable d'état et  $S$  devient fonction d'état  $S = \tilde{S}(T, V)$ . Donc  $U = \tilde{U}(T, V) = \bar{U}(S, V) = \bar{U}(\tilde{S}(T, V), V)$ . Et (8.14) s'écrit :

$$\tilde{F}(T, V) = \tilde{U}(T, V) - T \tilde{S}(T, V) = \bar{U}(\tilde{S}(T, V), V) - T \tilde{S}(T, V). \quad (8.19)$$

Donc :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{F}}{\partial T}(T, V) &= \frac{\partial \bar{U}}{\partial S}(\tilde{S}(T, V), V) \frac{\partial \tilde{S}}{\partial T}(T, V) - \tilde{S}(T, V) - T \frac{\partial \tilde{S}}{\partial T}(T, V), \\ \frac{\partial \tilde{F}}{\partial V}(T, V) &= \frac{\partial \bar{U}}{\partial S}(\tilde{S}(T, V), V) \frac{\partial \tilde{S}}{\partial V}(T, V) + \frac{\partial \bar{U}}{\partial V}(\tilde{S}(T, V), V) - T \frac{\partial \tilde{S}}{\partial V}(T, V). \end{aligned} \quad (8.20)$$

Et, en un point d'état  $T, P, V, U, S$  d'une transformation (7.14) donne  $T = \frac{\partial \bar{U}}{\partial S}(S, V)$  et  $P = -\frac{\partial \bar{U}}{\partial V}(S, V) = \bar{P}(S, V) = \bar{P}(\tilde{S}(T, V), V) = \tilde{P}(T, V)$ , d'où :

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial T}(T, V) = -\tilde{S}(T, V), \quad \frac{\partial \tilde{F}}{\partial V}(T, V) = \tilde{P}(T, V). \quad (8.21)$$

D'où le sens de la deuxième ligne de (8.15). ▀

**Remarque 8.4** À  $V$  fixé, on a  $\tilde{F}_V(T) = \tilde{U}_V(T) - T \tilde{S}_V(T)$ . L'échange de  $T$  et  $S$ , comme variable ou variable d'état, s'exprime à l'aide de (7.14), à savoir  $T = \bar{U}'_V(S) =$  la pente de  $\bar{U}_V$  en  $S$ . C'est la transformée de Legendre de  $\tilde{U}_V$ .

Voir polycopié "Transformée de Legendre". ▀

### 8.3 Enthalpie libre $G = H - TS$ (énergie de Gibbs)

Avec l'enthalpie  $H = U + PV$ , cf. (6.28), on définit l'enthalpie libre  $G$  comme étant la fonction :

$$G = H - TS \quad (= U + PV - TS), \quad (8.22)$$

**Cas particulier d'une transformation réversible :** formellement  $T dS = \delta Q$ , et pour un travail uniquement disponible sous la forme  $\delta W = -P dV$  on obtient :

$$\begin{aligned} dG &= \delta Q + \delta W + V dP + P dV - S dT - T dS \\ &= V dP - S dT. \end{aligned} \quad (8.23)$$

Donc on dispose des dérivées partielles :

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P = -S, \quad \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T = V. \quad (8.24)$$

Donc se servir de  $G$  impose de prendre  $T$  et  $P$  comme variables indépendantes, et donc (8.13) à le sens :

$$G = \widehat{G}(T, P) = \widehat{H}(T, P) - T \widehat{S}(T, P). \quad (8.25)$$

#### Interprétation.

(Voir <http://forums.futura-sciences.com/chimie/19331-enthalpie-libre.html>.)

(Voir [http://biologie.univ-mrs.fr/upload/p290/Cours\\_thermo.pdf](http://biologie.univ-mrs.fr/upload/p290/Cours_thermo.pdf).)

« L'enthalpie libre est un critère de spontanéité d'une réaction chimique :  $dG < 0$  pour une réaction spontanée, et  $dG = 0$  pour un système à l'équilibre. »

**Exercice 8.5** Montrer que :  $\frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{H}{T^2}$ .

**Réponse.** On a  $\frac{G(T,P)}{T} = \frac{H(S(T,P),P)}{T} - S(T,P)$ . D'où,

$$\frac{\partial G}{\partial T}(T, P) = -\frac{H(S(T, P), P)}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial H}{\partial S}(S(T, P), P) \frac{\partial S}{\partial T}(T, P) - \frac{\partial S}{\partial T}(T, P), \quad (8.26)$$

avec  $\frac{\partial H}{\partial S}(S(T, P), P) = T$ , cf. (8.6). ▀

## 9 Relation de Gibbs-Duhem

### 9.1 Relation d'Euler pour $\widetilde{U}(S, V)$ (homogénéité)

Comme  $U = \overline{U}(S, V)$  est extensive, on a, pour  $\lambda \in \mathbb{R}$  :

$$\overline{U}(\lambda S, \lambda V) = \lambda \overline{U}(S, V), \quad (9.1)$$

c.à.d.  $\overline{U}$  est homogène d'ordre 1. Donc, avec la relation d'Euler (A.3) page 31, quand  $\overline{U} \in C^1$  on a :

$$U = \overline{U}(S, V) = S \frac{\partial \overline{U}}{\partial S}(S, V) + V \frac{\partial \overline{U}}{\partial V}(S, V), \quad (9.2)$$

d'où, supposant la réversibilité et  $\delta W = -P dV$ , on a avec (7.14) (définition de  $T$  et  $P$ ) :

$$\overline{U}(S, V) = S \overline{T}(S, V) - V \overline{P}(S, V). \quad (9.3)$$

Et on note en thermodynamique :

$$U = ST - VP. \quad (9.4)$$

## 9.2 Relation de Gibbs-Duhem

Formellement, (9.4) donne :

$$dU = T dS + S dT - P dV - V dP. \quad (9.5)$$

Et comme  $dU = T dS - P dV$  pour une transformation réversible, cf. (7.12), on obtient :

$$S dT - V dP = 0, \quad (9.6)$$

dite relation de Gibbs-Duhem. Donc les différentielles de  $T$  et  $P$  sont liées (pour une transformation réversible) :

$$\begin{cases} S \frac{\partial T}{\partial S}|_V - V \frac{\partial P}{\partial S}|_V = 0, \\ S \frac{\partial T}{\partial V}|_S - V \frac{\partial P}{\partial V}|_S = 0, \end{cases} \quad (9.7)$$

dites relations de Gibbs-Duhem.

**Rigoureusement :** (9.7) indique que les variables indépendantes sont  $S$  et  $V$ . On utilise (9.3) qui donne :

$$d\bar{U}(S, V) = \bar{T}(S, V) dS + S d\bar{T}(S, V) - \bar{P}(S, V) dV - V d\bar{P}(S, V), \quad (9.8)$$

et comme  $d\bar{U}(S, V) = \delta Q + \delta W = \bar{T}(S, V) dS - \bar{P}(S, V) dV$ , il reste :

$$S d\bar{T}(S, V) - V d\bar{P}(S, V) = 0, \quad (9.9)$$

d'où :

$$S \left( \frac{\partial \bar{T}}{\partial S}(S, V) dS + \frac{\partial \bar{T}}{\partial V}(S, V) dV \right) - V \left( \frac{\partial \bar{P}}{\partial S}(S, V) dS + \frac{\partial \bar{P}}{\partial V}(S, V) dV \right) = 0, \quad (9.10)$$

soit :

$$S d\bar{T}(S, V) - V d\bar{P}(S, V) = 0, \quad (9.11)$$

ce qui est le sens de (9.6). Donc sur la base  $(dS, dV)$  :

$$\left( S \frac{\partial \bar{T}}{\partial S}(S, V) - V \frac{\partial \bar{P}}{\partial S}(S, V) \right) dS + \left( S \frac{\partial \bar{T}}{\partial V}(S, V) - V \frac{\partial \bar{P}}{\partial V}(S, V) \right) dV = 0, \quad (9.12)$$

d'où :

$$S \frac{\partial \bar{T}}{\partial S}(S, V) - V \frac{\partial \bar{P}}{\partial S}(S, V) = 0 \quad \text{et} \quad S \frac{\partial \bar{T}}{\partial V}(S, V) - V \frac{\partial \bar{P}}{\partial V}(S, V) = 0, \quad (9.13)$$

c.à.d. (9.7).

# Annexes

## A Fonctions homogènes de degré $k$ , théorème d'Euler

**Définition A.1** Une fonction  $f$  est homogène de degré  $k \in \mathbb{R}^*$  sur un sous-ensemble  $\Omega$  de  $\mathbb{R}^n$  ssi, pour tout  $\lambda \neq 0$  et tout  $\vec{x} = (x_1, \dots, x_n) \in \Omega$  :

$$f(\lambda \vec{x}) = \lambda^k f(\vec{x}), \quad \text{soit} \quad f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^k f(x_1, \dots, x_n). \quad (\text{A.1})$$

Autrement dit, quelque soit la direction  $\vec{x} \neq \vec{0}$ , la fonction  $\varphi_{\vec{x}} : \lambda \rightarrow \varphi_{\vec{x}}(\lambda) = f(\lambda \vec{x})$  est un monôme de degré  $k$  : on a  $\varphi_{\vec{x}}(\lambda) = \lambda^k f(\vec{x}) = \lambda^k \varphi_{\vec{x}}(1)$ .

**Exemple A.2** Pour  $p, q \in \mathbb{R}$  et  $f(x, y) = x^p y^q$  et  $x, y > 0$ , on a  $f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^{p+q} f(x, y)$ , donc  $f$  est homogène de degré  $p + q$ . En particulier  $f(x, y) = \sqrt{xy}$  est homogène de degré 1, et le produit usuel  $f(x, y) = xy$  est homogène de degré 2.  $\blacksquare$

**Exemple A.3** Si  $g, h : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  sont deux fonctions données, alors la fonction  $f : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$  définie, pour  $x, y > 0$ , par  $f(x, y) = ax^k g(\frac{y}{x}) + by^k h(\frac{x}{y})$  est homogène de degré  $k$ .  $\blacksquare$

Cas d'une variable : pour  $k \neq 0$  et  $f(x) = x^k$  (homogène de degré  $k$ ) on a  $f'(x) = kx^{k-1}$ , donc  $xf'(x) = kf(x)$ . Le théorème suivant généralise ce résultat aux fonctions homogènes de plusieurs variables.

**Théorème A.4 Euler.** Si  $k \in \mathbb{R}^*$  et si  $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  est  $C^1$  et homogène d'ordre  $k$ , alors on a la relation suivante entre  $f$  et ses dérivées partielles : pour  $\lambda \neq 0$  et  $\vec{x} = (x_1, \dots, x_n) \in \mathbb{R}^n$  :

$$k\lambda^{k-1}f(\vec{x}) = \sum_{i=1}^n x_i \partial_i f(\lambda\vec{x}) \stackrel{\text{noté}}{=} \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_i)}(\lambda\vec{x}). \quad (\text{A.2})$$

En particulier pour  $\lambda = 1$  :

$$kf(\vec{x}) = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}(\vec{x}). \quad (\text{A.3})$$

**Preuve.** (La seule difficulté réside dans les notations.) Soit  $\vec{x} = (x_1, \dots, x_n)$  fixé. Pour  $\lambda \in \mathbb{R}$  soit  $\varphi(\lambda) = f(\lambda\vec{x}) = f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n)$ . Et notant  $X_i(\lambda) = \lambda x_i$  et  $\vec{X}(\lambda) = (X_1(\lambda), \dots, X_n(\lambda)) = \lambda\vec{x}$ , on a  $\varphi(\lambda) = f(X_1(\lambda), \dots, X_n(\lambda)) = (f \circ \vec{X})(\lambda)$ , donc par dérivation de fonctions composées :

$$\begin{aligned} \varphi'(\lambda) &= \partial_1 f(X_1(\lambda), \dots, X_n(\lambda))X_1'(\lambda) + \partial_2 f(X_1(\lambda), \dots, X_n(\lambda))X_2'(\lambda) + \dots \\ &= \partial_1 f(\lambda\vec{x})x_1 + \partial_2 f(\lambda\vec{x})x_2 + \dots \stackrel{\text{noté}}{=} \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial X_i}(\lambda\vec{x}). \end{aligned}$$

Et  $f$  homogène de degré  $k$  donne  $\varphi(\lambda) = \lambda^k \varphi(1)$ , monôme de degré  $k$ , donc :

$$\varphi'(\lambda) = k\lambda^{k-1}\varphi(1) = k\lambda^{k-1}f(\vec{x}),$$

d'où  $k\lambda^{k-1}f(\vec{x}) = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial X_i}(\lambda\vec{x})$ , i.e. (A.2). (Voir exercice 3.7 pour le problème des notations.) ■

**Proposition A.5** Si  $f$  est  $C^1$  et homogène d'ordre  $k \in \mathbb{R}^*$ , alors les  $\partial_i f \stackrel{\text{noté}}{=} \frac{\partial f}{\partial X_i} \stackrel{\text{noté}}{=} \frac{\partial f}{\partial x_i}$  sont homogènes de degré  $k-1$  : pour  $i = 1, \dots, n$  et  $\lambda \neq 0$  on a :

$$f(\lambda\vec{x}) = \lambda^k f(\vec{x}) \implies \partial_i f(\lambda\vec{x}) = \lambda^{k-1} \partial_i f(\vec{x}), \quad \text{noté} \quad \frac{\partial f}{\partial x^i}(\lambda\vec{x}) = \lambda^{k-1} \frac{\partial f}{\partial x^i}(\vec{x}). \quad (\text{A.4})$$

**Preuve.** (La seule difficulté réside dans les notations.) Fixons  $x_2, \dots, x_n$ .

Soit  $h(x) = f(\lambda x, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n)$ , donc  $h(x) = \lambda^k f(x, x_2, \dots, x_n)$ . Donc :

$$h'(x) = \lambda \partial_1 f(\lambda x, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n), \quad \text{et} \quad h'(x) = \lambda^k \partial_1 f(x, x_2, \dots, x_n),$$

d'où  $\lambda \partial_1 f(\lambda x, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \lambda^k \partial_1 f(x, x_2, \dots, x_n)$  avec  $\lambda \neq 0$  et  $k \neq 0$  par hypothèse. Vrai en particulier pour  $x = x_1$ . Idem pour les autres variables. ■

## B Relations cycliques

### B.1 Lien et relation $\frac{\partial x}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x} = 1$

On dispose de 2 variables  $x, y$ . Et ces variables sont supposées être liées :

$$Z(x, y) = 0. \quad (\text{B.1})$$

On cherche à savoir si la relation implicite (B.1) peut être explicitée sous les formes :

$$x = f_1(y), \quad y = f_2(x), \quad \text{où donc} \quad f_1 \circ f_2 = I, \quad (\text{B.2})$$

où donc  $f_2 = f_1^{-1}$ .

**Exemple B.1** Gaz parfait où  $n$  et  $V$  sont fixés :  $Z(T, P) = PV - nRT$ . Donc  $T = f_1(P) = \frac{PV}{nR}$  et  $P = f_2(T) = \frac{nRT}{V}$ , et on a bien  $(f_1 \circ f_2)(T) = \frac{nRT}{V} \frac{PV}{nR} = T$ . ■

**Proposition B.2** Soit  $(x, y)$  t.q.  $Z(x, y) = 0$ . On suppose que  $Z$  est  $C^2$  avec  $\frac{\partial Z}{\partial x}(x, y) \neq 0$  et  $\frac{\partial Z}{\partial y}(x, y) \neq 0$ . Alors il existe  $f_1$  et  $f_2$  fonctions  $C^1$  vérifiant (B.2), et on a :

$$f'_1(f_2(x)) \cdot f'_2(x) = 1, \quad (\text{B.3})$$

encore noté, avec  $f_2(x) = y$  :

$$\frac{df_1}{dy}(y) \frac{df_2}{dx}(x) = 1, \quad (\text{B.4})$$

noté abusivement :

$$\frac{dx}{dy} \frac{dy}{dx} = 1. \quad (\text{B.5})$$

**Preuve.** Comme  $Z$   $C^1$  et  $\frac{\partial Z}{\partial x}(x, y) \neq 0$  et  $\frac{\partial Z}{\partial y}(x, y) \neq 0$  en tout  $x, y$ , on applique le théorème des fonctions implicites :  $f_1$  et  $f_2$  existent et sont  $C^1$  car  $Z$  est  $C^2$ , voir le polycopié “Fonctions de plusieurs variables”.

On a  $x = (f_1 \circ f_2)(x)$ , donc  $1 = f'_1(f_2(x))f'_2(x)$ , soit (B.3).  $\blacksquare$

**Exemple B.3**  $Z(T, P) = PV - nRT$ ,  $f'_1(P) = \frac{V}{nR}$  et  $f'_2(T) = \frac{nR}{V}$ , donc quand  $P = f_2(T)$  on a donne  $f'_1(P)f'_2(T) = 1 = \frac{dT}{dP}(P) \cdot \frac{dP}{dT}(T) \stackrel{\text{noté}}{=} \frac{dT}{dP} \cdot \frac{dP}{dT}$ .  $\blacksquare$

**Généralisation.** Soit  $n \geq 2$ . On dispose de  $n$  variables  $x, y, z_3, \dots, z_n$ . Et ces variables sont supposées être liées :

$$Z(x, y, z_3, \dots, z_n) = 0. \quad (\text{B.6})$$

On suppose que la relation implicite (B.6) peut être explicitée sous les deux formes :

$$x = f_1(y, z_3, \dots, z_n), \quad y = f_2(x, z_3, \dots, z_n). \quad (\text{B.7})$$

Donc (ici les variables  $z_3, \dots, z_n$  sont des paramètres) :

$$f_1(f_2(x, z_3, \dots, z_n), z_3, \dots, z_n) = x. \quad (\text{B.8})$$

**Exemple B.4** Gaz parfait :  $Z(T, P, V, n) = PV - nRT$ . Donc  $T = f_1(P, V, n) = \frac{PV}{nR}$  et  $P = f_2(T, V, n) = \frac{nRT}{V}$ , et on a bien  $(f_1(f_2(T, V, n), V, n)) = \frac{nRT}{V} = T$ .  $\blacksquare$

On dit que  $n - 1$  variables sont indépendantes dans ce cas (parmi les  $n$ ).

Dans le cas  $n = 2$  on a uniquement 2 variables  $x$  et  $y$ , et  $x$  dépend de  $y$  (et  $y$  dépend de  $x$ ).

**Proposition B.5** On suppose  $Z$   $C^2$  et  $\frac{\partial Z}{\partial x}(x, y, z_3, \dots, z_n) \neq 0$  et  $\frac{\partial Z}{\partial y}(x, y, z_3, \dots, z_n) \neq 0$  en tout  $x, y, z_3, \dots, z_n$ . Si  $Z(x, y, z_3, \dots, z_n) = 0$  alors on dispose de (B.7) avec  $f_1, f_2 \in C^1$ , et on a :

$$\frac{\partial f_1}{\partial y}(f_2(x, z_3, \dots, z_n), z_3, \dots, z_n) \frac{\partial f_2}{\partial x}(x, z_3, \dots, z_n) = 1, \quad (\text{B.9})$$

encore noté :

$$\frac{\partial f_1}{\partial y}(y, z_3, \dots, z_n) \frac{\partial f_2}{\partial x}(x, z_3, \dots, z_n) = 1 \quad \text{quand} \quad y = f_2(x, z_3, \dots, z_n), \quad (\text{B.10})$$

encore noté (abusivement) en thermodynamique :

$$\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_{z_3, \dots, z_n} \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_{z_3, \dots, z_n} = 1. \quad (\text{B.11})$$

**Preuve.** Similaire à la démonstration précédente.  $\blacksquare$

**Exemple B.6**  $x = T$ ,  $y = P$ ,  $z_3 = V$ , et la loi des gaz parfaits  $PV = nRT$ . Ici  $Z(T, P, V) = PV - nRT = 0$ .

Donc  $T = f_1(P, V) = \frac{PV}{nR} \stackrel{\text{noté}}{=} T(P, V)$  et  $P = f_2(T, V) = \frac{nRT}{V} \stackrel{\text{noté}}{=} P(T, V)$ .

Donc  $\frac{\partial T}{\partial P} \Big|_V \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\partial f_1}{\partial P}(P, V) = \frac{V}{nR} \neq 0$ , et  $\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\partial f_2}{\partial T}(T, V) = \frac{nR}{V} \neq 0$ .

On a bien  $\frac{\partial T}{\partial P} \Big|_V \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V = 1$ .  $\blacksquare$



**B.2 Lien et relation cyclique**  $\frac{\partial x}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial x} = -1$ 

Soit 3 variables  $x, y, z$ . Et ces variables sont supposées être liées :

$$Z(x, y, z) = 0. \quad (\text{B.12})$$

On suppose que la relation implicite (B.12) peut être explicitée sous les trois formes :

$$x = f_1(y, z) \stackrel{\text{noté}}{=} x(y, z), \quad y = f_2(z, x) \stackrel{\text{noté}}{=} y(z, x), \quad z = f_3(x, y) \stackrel{\text{noté}}{=} z(x, y). \quad (\text{B.13})$$

(Permutation circulaire sur les variables.) Donc 2 variables sont indépendantes sur les trois.

**Proposition B.7** Quand  $F$  est  $C^2$  et  $\frac{\partial F}{\partial x_i}(x, y, z) \neq 0$  en tout  $x, y, z$  où  $x_i = x$  ou  $y$  ou  $z$ , on a :

$$\frac{\partial f_1}{\partial y}(y, z) \frac{\partial f_2}{\partial z}(z, x) \frac{\partial f_3}{\partial x}(x, y) = -1. \quad (\text{B.14})$$

Encore noté (abusivement) en thermodynamique :

$$\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_y = -1. \quad (\text{B.15})$$

**Preuve.** On a :

$$\begin{cases} Z(f_1(y, z), y, z) = 0, \\ Z(x, f_2(z, x), z) = 0, \\ Z(x, y, f_3(x, y)) = 0. \end{cases} \quad (\text{B.16})$$

Donc par dérivation de chaque équation respectivement en  $y, z$  et  $x$ , en allégeant les notations :

$$\begin{cases} \frac{\partial Z}{\partial x} \frac{\partial f_1}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial y} = 0, \\ \frac{\partial Z}{\partial y} \frac{\partial f_2}{\partial z} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 0, \\ \frac{\partial Z}{\partial x} + \frac{\partial Z}{\partial z} \frac{\partial f_3}{\partial x} = 0. \end{cases} \quad (\text{B.17})$$

En multipliant la première équation par  $\frac{\partial f_2}{\partial z}$  et soustrayant la seconde équation on obtient :

$$\begin{cases} \frac{\partial Z}{\partial x} \frac{\partial f_1}{\partial y} \frac{\partial f_2}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial z} = 0, \\ \frac{\partial Z}{\partial x} + \frac{\partial Z}{\partial z} \frac{\partial f_3}{\partial x} = 0. \end{cases}$$

Puis en multipliant la première équation par  $\frac{\partial f_3}{\partial x}$  et additionnant la seconde équation on obtient  $\frac{\partial Z}{\partial x} \frac{\partial f_1}{\partial y} \frac{\partial f_2}{\partial z} \frac{\partial f_3}{\partial x} + \frac{\partial Z}{\partial x} = 0$ , d'où (B.14).  $\blacksquare$

**Généralisation.** Soit  $n \geq 3$ . On se donne  $n$  variables  $x, y, z, t_4, \dots, t_n$ .

Et ces variables sont supposées être liées :

$$Z(x, y, z, t_4, \dots, t_n) = 0. \quad (\text{B.18})$$

Donc  $n - 1$  variables sont indépendantes.

On suppose que la relation implicite (B.18) peut être explicitée sous les trois formes :

$$x = f_1(y, z, t_4, \dots, t_n), \quad y = f_2(z, x, t_4, \dots, t_n), \quad z = f_3(x, y, t_4, \dots, t_n). \quad (\text{B.19})$$

Ainsi les variables  $t_4, \dots, t_n$  sont considérées comme des paramètres.

**Proposition B.8** Quand  $F$  est  $C^2$  et  $\frac{\partial F}{\partial x_i}(x, y, z, t_4, \dots, t_n) \neq 0$  en tout  $x, y, z, t_4, \dots, t_n$  où  $x_i = x$  ou  $y$  ou  $z$ , on a :

$$\frac{\partial f_1}{\partial y}(y, z, t_4, \dots, t_n) \frac{\partial f_2}{\partial z}(z, x, t_4, \dots, t_n) \frac{\partial f_3}{\partial x}(x, y, t_4, \dots, t_n) = -1, \quad (\text{B.20})$$

quand  $y = f_2(z, x, t_4, \dots, t_n)$  et  $z = f_3(x, y, t_4, \dots, t_n)$ . Encore noté en thermodynamique :

$$\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_{z, t_4, \dots, t_n} \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_{x, t_4, \dots, t_n} \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_{y, t_4, \dots, t_n} = -1. \quad (\text{B.21})$$

**Preuve.** Similaire.  $\blacksquare$