

Mathématiques

Module

...

T. Horsin

*On présente diverses approches de la thermodynamique qui mettent en lumière les équivalences de différences approches ou hypothèses.*

*Diverses visions mathématiques de l'entropie<sup>1</sup>. Version du 20-07-2016, 21:02.*

*On peut me signaler les erreurs ou les incorrections  
qui émaillent sûrement ce document, nullement original, en m'écrivant là:*

**`mailto:thierry.horsin@cnam.fr`**

---

<sup>1</sup> Terme introduit par R. Clausius

# 1 Système thermodynamique

## 1.1 hypothèses néophytes et paramètres

*Une approche par l'entropie:*

*On peut mathématiquement décrire un système thermodynamique à l'aide d'un ouvert convexe  $\mathcal{O} \subset \mathbb{R}^{N+1}$  et d'une fonction dite entropie dépendant des  $N + 1$  variables dans  $\mathcal{O}$ , dont la première  $X_0 = E$  est appelée énergie interne*

$$S : \mathcal{O} \rightarrow \mathbb{R}$$

*$S$  est concave*

$$\frac{\partial S}{\partial E} > 0$$

*$S$  est positivement homogène de degré 1.*

*On note  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$  la température thermodynamique qui est donc toujours  $> 0$ .*

### **Examinons les hypothèses en regard de l'approche usuelle de la thermodynamique.**

*Le fait que  $S$  est positivement homogène se traduit comme suit:*

*une séparation fictive dans un milieu à l'équilibre ne perturbe pas les équilibres à l'intérieur de chacun des deux nouveaux milieux:*

*Si tant est que l'on ait un peu de continuité sur  $S$ , on en déduit que*

$$S(\lambda \mathbb{X}) = \lambda S(\mathbb{X}), \forall \lambda \in \mathbb{R}.$$

*Il s'ensuit que les variables  $E, X_1, \dots, X_N$  sont additives.*

*En complément, si deux milieux à l'équilibre sont mis ensemble de telles façons qu'aucune force externe ne travaille pendant le processus alors, selon le second principe de la thermodynamique,*

$$S(\mathbb{X} + \mathbb{Y}) \geq S(\mathbb{X}) + S(\mathbb{Y}),$$

*ce qui en développant et en utilisant l'homogénéité*

$$S(\lambda X + (1 - \lambda)Y) \geq \lambda S(X) + (1 - \lambda)S(Y),$$

*c'est à dire que  $S$  est concave.*

*Grâce au théorème des fonctions implicites, l'existence de la température thermodynamique permet de dire que (au moins localement)  $E$  est une fonction de  $S, X_1, \dots, X_N$ .*

*Les pressions internes sont données ou définies par les quantités*

$$P_k := -\frac{\partial E}{\partial X_k}.$$

*Remarquons que*

$$S(\lambda E, \lambda X_1, \dots, \lambda X_n) = \lambda S(E, X_1, \dots, X_n),$$

*donc*

$$E(S(\lambda E, \dots),) = E(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_n) = \lambda E(\dots)$$

*ce qui montre que  $E$  est positivement homogène de degré 1.  $P_k$  est donc positivement homogène de degré 0.*

*Par ailleurs, on a*

$$X_0 = E(S(X_0, X_1, \dots), X_1, \dots)$$

*donc si on dérive par rapport à  $X_i$   $i \geq k$  alors on obtient*

$$0 = \frac{\partial E}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial X_k} + \frac{\partial E}{\partial X_k},$$

*ce qui implique que*

$$\frac{\partial S}{\partial X_k} = \frac{P_k}{T}.$$

*On résume par la formule de Gibbs:*

$$dE = TdS - \sum_{k=1}^N P_k dX_k, \quad (1.1)$$

$E$  est convexe.

Les "principes"<sup>2</sup> thermodynamiques sont les suivants: à l'équilibre, on a un maximum de l'entropie par rapport à chacun des paramètres internes et un minimum de l'énergie par rapport à chacun des paramètres internes.

Compte-tenu de la convexité de  $E$  (ou de la concavité de  $S$ ), on peut définir les quantités suivantes:

### Définition 1.1.1

L'énergie libre de Helmholtz est

$$F(T, V) = \inf_S (E(S, V) - TS).$$

Rappelons que  $T = \frac{\partial E}{\partial S}$  et  $V$  est une des autres variables.

$F$  est une fonction convexe. En effet

$$\begin{aligned} & F(\lambda T_1 + (1 - \lambda)T_2, \lambda V_1 + (1 - \lambda)V_2) \\ & \geq \inf_S E(S, \lambda V_1 + (1 - \lambda)V_2) - (\lambda T_1 + (1 - \lambda)T_2)S \\ & \geq \inf_S (\lambda(E(S, V_1) - T_1 S) + (1 - \lambda)(E(S, V_2) - T_2 S)) \end{aligned}$$

Comme l'inf d'une somme est  $\geq$  à la somme des inf, on en déduit que  $F$  est convexe par rapport à  $V$ .

Compte tenu de la dépendance par rapport à  $T$ , on a aussi la convexité par rapport à  $T$ . La fonction  $F$  est semi-continue supérieurement c'est à dire

$$\forall \varepsilon > 0, f(x) \leq f(x_0) + \varepsilon,$$

si  $x$  est assez proche de  $x_0$ .

<sup>2</sup> Ce ne sont pas les principes conduisant à la notion d'énergie interne, etc

### Définition 1.1.2

L'enthalpie  $H$  est

$$H(S, P) = \inf_V (E(S, V) + PV).$$

### Définition 1.1.3

L'enthalpie libre est

$$G(T, P) = \inf_{S, V} E(S, V) + PV - TS.$$

*Si on suppose que  $E$  est  $C^2$  strictement convexe et que les inf sont atteints (alors c'est en un point unique), on a, au minimum*

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T \text{ donc}$$

$$F(T, V) = E - \frac{\partial E}{\partial S} S$$

de même

$$H = E + PV, \text{ avec } P = -\frac{\partial E}{\partial V}$$

et

$$G = E - TS + PV \text{ avec } T = \frac{\partial E}{\partial S} \text{ et } P = -\frac{\partial E}{\partial V}.$$

*(Si  $E$  n'est pas strictement convexe, cela s'interprète comme une transition de phase.)*

*Remarquons que  $F$  est strictement concave en  $T$  et strictement convexe en  $V$ .*

*En effet*

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} - S(T, V) - T \frac{\partial S}{\partial T} = -S,$$

$$\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{\partial E}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial V} + \frac{\partial E}{\partial V} - T \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial E}{\partial V} = -P,$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\frac{\partial S}{\partial T},$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \frac{\partial S}{\partial V}, \text{ or}$$

$$T = \frac{\partial E}{\partial S}(S(T, V), V) \quad \text{donc}$$

$$1 = \frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(S(T, V), V) \frac{\partial S}{\partial T}(T, V)$$

$$0 = \frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(S(T, V), V) \frac{\partial S}{\partial V} + \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \quad \text{donc}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \right)^2 \frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}},$$

donc

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} > 0$$

par la positivité du déterminant et

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} < 0,$$

par stricte convexité de  $E$ .

On sait déjà que  $\frac{\partial E}{\partial S} = T$  et que  $\frac{\partial E}{\partial V} = -P$  ?

On a  $F(T, V) = E - \frac{\partial E}{\partial S}(S(T, V), V)S(T, V) = E - TS$  donc

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} - S - T \frac{\partial S}{\partial T} = -S$$

.

De même

$$\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{\partial E}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial V} + \frac{\partial E}{\partial V} - T \frac{\partial S}{\partial V} = -P.$$

On a  $H(S, P) = E(S, V) + PV$  donc

$$\frac{\partial H}{\partial S} = \frac{\partial E}{\partial S} = T$$

et

$$\frac{\partial H}{\partial P} = V.$$

De même, comme  $G(T, P) = E + PV - ST$ , on a

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial G}{\partial P} = V.$$

Toutes les fonctions étant supposées 2 fois différentiables en chaque point on a, par le théorème de Schwarz,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_S &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \end{aligned}$$

ces relations étant bien sûr obtenues en dérivant par rapport à une variable l'autre étant supposée constante ce qui explique la notation souvent utilisée en physique de

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \dots$$

quand la variable de dérivation n'est pas la variable naturelle.

## 1.2 Modèle de système à l'équilibre thermique

Approche par rendement:

On considère un sous-ensemble  $\Sigma$  de  $\mathbb{R}^2$ , simplement connexe (sans trou) et ouvert (quand on est dans cet ensemble, on est toujours entouré par des éléments de cet ensemble). Les paramètres pensés sont la température et le volume.

On suppose qu'on a une fonction  $P$  sur  $\Sigma$  et on considère  $\Gamma$  un chemin orienté de  $\Sigma$ .

On définit une 1-forme différentielle sur  $\Sigma$  par

### Définition 1.2.1

$$\delta W = PdV$$

est la 1-forme de travail et le travail le long de  $\Gamma$  par

$$W(\Gamma) = \int_{\Gamma} PdV,$$

l'intégrale curviligne de la 1-forme de travail.

Historiquement, la différence entre température et chaleur étaient mal perçues. On a introduit le concept de chaleur latente, comme la propension que l'introduction ou la suppression de chaleur/température avait à modifier le volume. On a de même introduit la notion de capacité calorifique à volume constant comme étant la quantité de fluide calorifique (qui transmettait la chaleur) contenu dans un volume donné.

On se donne donc deux fonctions  $L_V$  la chaleur latente par rapport au volume et  $C_V$  la capacité thermique à volume constant. On supposera  $C_V > 0$  et  $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$ .

On définit

### Définition 1.2.2

$$\delta Q = L_V dV + C_V dT,$$

la 1-forme différentielle de chaleur et le gain de chaleur le long de  $\Gamma$  par l'intégrale curviligne

$$\int_{\Gamma} L_V dV + C_V dT.$$

### Définition 1.2.3

$\Gamma$  sera dit adiabatique si  $\delta Q$  s'annule sur les vecteurs tangents à  $\Gamma$  c'est à dire si en notant  $t \mapsto (T(t), V(t))$  une paramétrisation de  $\Gamma$  alors



$$L_V(T(t), V(t))V'(t) + C_V(T(t), V(t))T'(t) = 0.$$

Si on cherche  $\Gamma$  sous la forme  $V(T)$ , on a une équation différentielle à résoudre

$$V'(T) = -\frac{C_V(T, V)}{L_V(T, V)}.$$

### Définition 1.2.4

$\Gamma$  sera appelée cycle de Carnot<sup>3</sup> si elle est fermée et constituée de deux isothermes et deux adiabatiques intercalées successivement Figure 1.1.

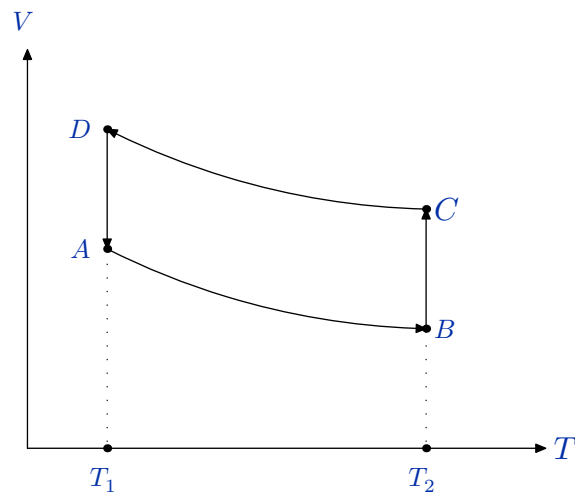


Figure 1.1 Cycle de Carnot

Sur la figure 1.1, on a

$$Q(\Gamma, A \rightarrow B) = 0, \quad Q(\Gamma, C \rightarrow D) = 0.$$

De A à B, la température augmente, et de C à D la température diminue.

Supposons  $L_V > 0$ .

De A à B, il n'y a pas de perte ni d'échange de chaleur. De B à C, le volume augmente à température constante, donc  $Q^+ := Q(\Gamma, B \rightarrow C) > 0$ , et aussi  $Q^- := Q(\Gamma, D \rightarrow A) < 0$ . On dit dans ce cas là que  $\Gamma$  est un moteur thermique.

Le premier principe de la thermodynamique peut être énoncé de la manière suivante:

<sup>3</sup> Nicolas Léonard Sadi Carnot, 1796-1832, polytechnicien.

## Premier principe de la thermodynamique:

Pour tout cycle thermique  $\Gamma$ , on a  $W(\Gamma) = Q(\Gamma)$ .

Comme  $\Sigma$  est simplement connexe, il s'ensuit que

$\delta Q - \delta W$  est une 1-forme exacte sur  $\Sigma$ . Il existe alors une fonction  $E$  dont la différentielle vérifie

$$dE = \delta Q - \delta W.$$

### Définition 1.2.5

$E$  s'appelle l'énergie interne du fluide.

Afin de traiter des exemples, rappelons des définitions standards:

### Définition 1.2.6

$$C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \text{capacité calorifique à pression constante,}$$

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \text{capacité calorifique à volume constant,}$$

$$L_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \text{chaleur latente par rapport à la pression,}$$

$$L_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \text{chaleur latente par rapport au volume,}$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \text{coefficient d'expansion thermique,}$$

$$K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \text{coefficient de compression isotherme,}$$

$$K_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \text{coefficient de compression adiabatique}$$

Ces coefficients apparaissent de manière assez naturelle:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial E(S(T, V), V)}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial S} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = C_V$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial H(S(T, P), P)}{\partial T} = \frac{\partial H}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} = C_P$$

De plus

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \text{ donc } \frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{\partial^2 F}{\partial T^2},$$

et la concavité de  $F$  donne que  $C_V > 0$ . De même  $C_p > 0$ .

On a

$$C_P - C_V = T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)$$

Or

$$G(T, P) = F(T, V(T, P)) + PV(T, P)$$

donc

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

et comme  $\frac{\partial F}{\partial V}(T, V) = -P$ , on a

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} + \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0.$$

Comme  $V \mapsto F(T, V)$  est strictement convexe, on en déduit que

$$C_P - C_V > 0, = -T \frac{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2}{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T},$$

la dernière égalité étant la formule de Kelvin<sup>4</sup>.

## 1.2.1 Exemple: le cas d'un gaz parfait.

Un gaz est parfait ssi

<sup>4</sup> William Thomson, Baron de Kelvin, physicien, étudiant de l'université de Cambridge.

$$PV = NRT$$

où  $N$  est le nombre de moles du gaz.

On a

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V}(E(S(T, V), V)) &= \frac{\partial E}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial V} + \frac{\partial E}{\partial V} \\ &= T \frac{\partial S}{\partial V} - P = T \frac{\partial P}{\partial T} - P = T \frac{\partial \left( \frac{NRT}{V} \right)}{\partial T} - \frac{NRT}{V} = 0. \\ \frac{\partial}{\partial P}(H(S(T, P), P)) &= \frac{\partial H}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial P} + \frac{\partial H}{\partial P} = T \frac{\partial S}{\partial P} + V = T \left( -\frac{\partial V}{\partial T} \right) + V = 0 \\ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V &= \frac{\partial S}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{C_V(T)}{T}, \\ \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T} = \frac{NR}{V} \\ C_P - C_V &= -T \frac{\frac{N^2 R^2}{V^2}}{\frac{NRT}{V^2}} = NR \end{aligned}$$

### Théorème 1.2.1

$E$  ne dépend que de  $T$ .  $C_V$  dépend seulement de  $T$ .  $C_P$  ne dépend que de  $T$ .

$$E = \int_{T_0}^T C_V(t) dt + E_0.$$

$$S = NR \ln(V) + \int_{T_0}^T \frac{C_V(t)}{t} dt + S_0$$

### Définition 1.2.7

Un gaz parfait est dit simple si

$$\frac{C_P}{C_V} = cte =: \gamma > 1.$$

On a alors

$$C_P - C_V = NR = (\gamma - 1)C_V = NR$$

donc

$$C_V = \frac{NR}{\gamma - 1}, C_P = \frac{\gamma NR}{\gamma - 1}.$$

et finalement

$$E(T) = \frac{NR}{\gamma - 1}(T - T_0) + E_0$$

et

$$S(T) = NR \ln(V) + \frac{NR}{\gamma - 1} \ln(T) + S_0$$

Prenons à nouveau un cycle de Carnot.

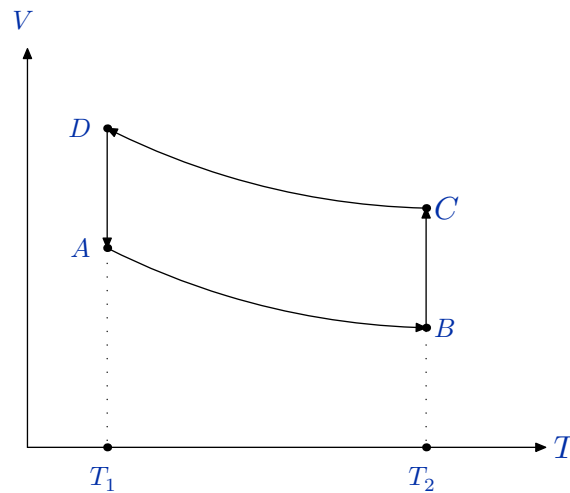


Figure 1.2 Cycle de Carnot

On rappelle que  $C_V(T), P = \frac{RT}{V}$  et  $L_V(T, V) = \frac{RT}{V}$ .

$$Q^+(V_B \rightarrow V_C) = \int_{V_B}^{V_C} \frac{rt}{v} dv = RT_2 \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right)$$

$$Q^-(V_D \rightarrow V_A) = - \int_{V_D}^{V_A} \frac{rt}{v} dv = RT_1 \ln\left(\frac{V_A}{V_D}\right)$$

Dans les parties adiabatiques ( $\delta Q = 0$ ) alors

$$\frac{dV}{VdT} = -\frac{C_V(T)}{RT},$$

ce qui donne

$$\ln(V_B/V_A) = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v(t)}{Rt} dt, \quad V_B = V_A \exp\left(- \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(t)}{Rt} dt\right).$$

et

$$V_D = V_C \exp\left(- \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_V(t)}{Rt} dt\right)$$

donc

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}, \quad \frac{V_A}{V_D} = \frac{V_B}{V_C},$$

finalement sachant que  $Q = Q^+ - Q^-$

$$W = Q = R(T_2 - T_1) \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right) = \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)Q^+.$$

## 1.2.2 Gaz de Van der Waals

La relation pour une mole est

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (V > b).$$

On écrit à nouveau

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}E(S(T, V), V)\right)_T = \frac{\partial E}{\partial S}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \frac{\partial E}{\partial V} = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{RT}{V-b} - P = \frac{a}{V^2}.$$

On en déduit que

$$E(T, V) = -\frac{a}{V^2} + f(T),$$

et donc que

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

est une fonction de  $T$  seulement.

De même

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial S}{\partial E}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}C_V(T),$$

et

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial S}{\partial E}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{T}\frac{a}{V^2} + \frac{P}{T} = \frac{R}{V-b}.$$

On en déduit que

$$E(T, V) = \int_{T_0}^T C_V(t)dt - \frac{a}{V} + E_0$$

$$S(T, V) = R \ln(V - b) + \int_{T_0}^T \frac{C_V(t)}{t}dt + S_0.$$

Si  $C_V$  est constante alors ceci donne

$$E = C_V T - \frac{a}{V} + E_0$$

$$S = R \ln(V - b) + C_V \ln(T) + S_0.$$

Si on exprime

$$T = \frac{E - E_0 + \frac{a}{V}}{C_V}$$

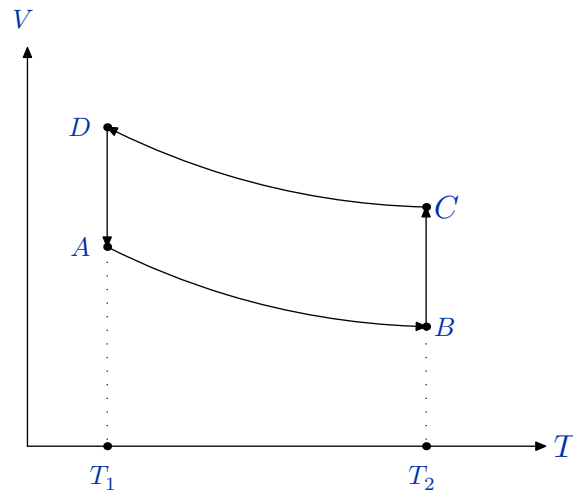
cela donne

$$S = R \ln(V - b) + C_V \ln\left(\frac{E - E_0 + \frac{a}{V}}{C_V}\right) + S_0$$

**Second principe de la thermodynamique: Pour tout moteur thermique le long d'un cycle de Carnot tel que  $T_1 < T_2$  alors**

$$W = \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)Q^+.$$

Considérons un moteur thermique.



**Figure 1.3** Cycle de Carnot

On a en notant  $V_*(t)$  l'adiabatique  $A \rightarrow B$  et  $V^*(t)$  l'adiabatique  $C \rightarrow D$

$$\begin{aligned} W &= \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)Q^+ = \int_{\Gamma} PdV = \int_{T_1}^{T_2} \int_{V_*(t)}^{V^*(t)} \frac{\partial P}{\partial T} dV dT \\ &= \frac{T_2 - T_1}{T_2} \int_{V_B}^{V_C} L_V dt. \end{aligned}$$

Si on divise par  $T_2 - T_1$  et qu'on prend la limite  $T_1 \rightarrow T_2$ , on obtient que



$$\int_{V_B}^{V_C} \frac{\partial P}{\partial T} dV = \frac{1}{T_2} \int_{V_B}^{V_C} L_V dt$$

et en faisant tendre  $C \rightarrow B$ , on obtient la formule de Clapeyron<sup>5</sup>

$$L_V = T \frac{\partial P}{\partial T}. \quad (1.2)$$

Comme  $\frac{\partial E}{\partial V} = L_V - P$  et  $\frac{\partial E}{\partial T} = C_V$ , on a

$$\begin{aligned} \frac{\partial \frac{L_V}{T}}{\partial T} &= \frac{1}{T} \frac{\partial L_V}{\partial T} - \frac{\partial L_V}{\partial T^2} \\ &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} + \frac{\partial P}{\partial T} \right) - \frac{1}{T} \frac{\partial P}{\partial T} \\ &= \frac{\partial C_V}{\partial V}, \end{aligned}$$

donc par simple connexité, il existe  $S(T, V)$ <sup>6</sup> tel que

$$dS = \frac{L_V}{T} dV + \frac{C_V}{T} dT = \frac{\delta Q}{T}.$$

A priori  $S$  est donc construite comme fonction de  $T$  et  $V$ . Comme

$$\frac{\partial E}{\partial T} = C_V,$$

on peut, par le théorème des fonctions implicites, écrire

$$T = T(E, V)$$

$P(T, V)$  donnant alors également une fonction de  $E, V$ .

On a alors

<sup>5</sup> Benoît Paul Emile Clapeyron, 1799-1864, Ingénieur général des mines (polytechnicien)

<sup>6</sup> Ainsi décrite l'entropie est essentiellement due à R. Clausius

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \frac{\partial T}{\partial E} = \frac{C_V}{T} \frac{\partial T}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

et

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \frac{\partial T}{\partial V} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{C_V}{T} \frac{\partial T}{\partial V} + \frac{L_V}{T}$$

or  $T = T(E, V)$  donc  $E(T(e, V), V) = e$  ( $E$  et  $T$  sont réciproques l'une de l'autre) donc

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \frac{\partial T}{\partial V} + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0,$$

donc

$$\frac{\partial T}{\partial V} = -\frac{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T} = -\frac{L_V - P}{C_V},$$

finalement

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T}.$$

Montrons que  $S$  est concave:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{\frac{\partial T}{\partial E}}{T^2} = -\frac{1}{C_V T^2} < 0.$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_E}{T} - P \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E}{T^2} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_E}{T} + \frac{P}{T^2} \frac{L_V - P}{C_V}.$$

Or

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_E = \frac{\partial P}{\partial V} + \frac{\partial P}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E$$

donc

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} &= \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_E}{T} + \frac{P}{T^2} \frac{P - L_V}{C_V} \\ &= \frac{\frac{\partial P}{\partial V}}{T} + \frac{\frac{\partial P}{\partial T} \frac{P - L_V}{C_V}}{T} + \frac{P}{T^2} \frac{L_V - P}{C_V} \\ &= \frac{\frac{\partial P}{\partial V}}{T} + \frac{P - L_V}{T^2 C_V} \left(T \frac{\partial P}{\partial T} - P\right) \\ &= \frac{\frac{\partial P}{\partial V}}{T} - \frac{(L_V - P)^2}{T^2 C_V} < 0. \end{aligned}$$

*S'agissant des dérivées croisées*

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E}{T^2} = \frac{L_V - P}{T^2 C_V},$$

*d'où*

$$r^2 - s^2 > 0.$$

*Finalement  $r < 0$ ,  $t < 0$  et  $r^2 - s^2 > 0$  donne que  $S$  est concave.*

### 1.2.3 Rendement d'un cycle

*Si on a un chemin  $\Gamma$ , on définit  $\delta q^+(t)$  et  $\delta q^-(t)$  les parties respectivement positives et négatives de  $\delta Q$ .*

*Avec cette définition et en notant  $Q^+(\Gamma) = \int_{\Gamma} \delta q^+(t) dt$ ,*

#### Définition 1.2.8

*Le rendement  $\eta(\Gamma)$  est  $\frac{W(\Gamma)}{Q^+(\Gamma)}$ .*

*Exemple: Si  $\Gamma$  est un moteur thermique avec  $0 < T_1 < T_2$ , on a*

$$\eta(\Gamma) = 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

On a

## Théorème 1.2.2

Si  $\Gamma$  est un cycle, quelconque de température minimale  $T_1$  et maximale  $T_2$  alors :

$$\eta(\Gamma) \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (1.3)$$

Soit  $\Gamma$  un cycle. On a

$$\int_{\Gamma} dS = 0 = \int_{\Gamma} \frac{\delta Q}{T},$$

donc

$$\frac{1}{T_2} \int_{\Gamma} \delta q^+(T) \geq \int_{\Gamma} \frac{\delta q^+(T)}{T} = \int_{\Gamma} \frac{\delta q^-(T)}{T} \geq \frac{1}{T_1} \int_{\Gamma} \delta q^-(T),$$

et comme

$$\eta = \frac{W(\Gamma)}{Q^+(\Gamma)} = 1 - \frac{Q^-(\Gamma)}{Q^+(\Gamma)} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

## 2 Dissipation

On considère à nouveau un ensemble appelé espace des états (les variables étant  $T, V$ ), ouvert convexe et non vide  $\mathbb{E}$

On fait maintenant dépendre  $W$  et  $Q$  des variables  $T, V$  et deux autres variables réelles  $x$  et  $y$  en supposant que

$$W(T, V, x, y) = P(T, V)y + W_1(T, V, x, y)$$
$$Q(T, V, x, y) = C_v(T, V)x + L_V(T, V)y + Q_1(T, V, x, y)$$

où  $W_1$  et  $Q_1$  sont deux termes de dissipation du travail et de la chaleur par "friction interne", tout deux au plus uniformément quadratiques en  $x$  et  $y$ .

On suppose à nouveau que

$$\frac{\partial P}{\partial V} < 0, L_v \neq 0, C_V > 0 \text{ dans } \mathbb{E}.$$

On définit le travail et le gain de chaleur le long d'un chemin  $\Gamma \in C^1$  par morceaux, mais cette fois-ci sans 1-forme différentielle, par

$$W(\Gamma) = \int_a^b W(T(t), V(t), T'(t), V'(t)) dt$$
$$Q(\Gamma) = \int_a^b Q(T(t), V(t), T'(t), V'(t)) dt$$

qui sont donc dépendants du chemin considérés.

**La première loi de la thermodynamique dans cette configuration sera: pour tout cycle  $\Gamma$ , on a**

$$W(\Gamma) = Q(\Gamma).$$

On retrouve alors

### Théorème 2.3

$E$  (l'énergie interne) existe, est de classe  $C^2$  et satisfait

$$\frac{\partial E}{\partial T} = C_V, \quad \frac{\partial E}{\partial V} = L_V - P.$$

Prenons un cycle  $\Gamma$  paramétré entre 0 et  $\tau$ . On a donc

$$\int_0^\tau W(T(t), V(t), T'(t), V'(t)) dt = \int_0^\tau Q(T(t), V(t), T'(t), V'(t)) dt,$$

donc

$$\int_0^\tau (P(T(t), V(t) - L_V)V'(t) - C_V T'(t)) dt = \int_0^\tau (Q_1 - W_1) dt \quad (2.1)$$

En faisant le changement  $t = \varepsilon u$  on a

$$\int_0^{\tau/\varepsilon} (P(T(\varepsilon u), V(\varepsilon u) - L_V)V'(\varepsilon u) - C_V T'(\varepsilon u)) \varepsilon du = \int_0^{\tau/\varepsilon} (P(T_\varepsilon(u), V_\varepsilon(u) - L_V)(V_\varepsilon)'(u) - C_V(T_\varepsilon)')$$

ce qui montre que la paramétrisation ne modifie pas l'intégrale. Mais si l'on estime le membre de droite de (2.1), par la borne uniformément quadratique sur  $W_1$  et  $Q_1$ , on obtient

$$\int_\Gamma C_V dT + (L_V - P) dV = 0,$$

ce qui assure l'existence de  $E$ .

En étendant n'importe quel chemin en un cycle sur  $[a, 1]$  avec  $a < 0$  et en jouant sur la paramétrisation de l'extension entre 0 et 1 on conclut que

$$W_1(T, V, x, y) = Q_1(T, V, x, y).$$

**Deuxième principe: identique au précédent.** On conclut alors à l'existence de  $S$  qui vérifie les mêmes propriétés que précédemment.

Compte tenu de l'ajout de termes de frictions, il est naturel de supposer que

$$W_1(T, V, x, y) = Q_1(T, V, x, y) \leq 0.$$

On en déduit

$$\int_{\Gamma} \frac{\delta Q}{T} dt \leq 0$$

pour tout cycle,

et que pour tout chemin  $\Gamma$  allant de  $(T_0, V_0)$  à  $(T_1, V_1)$  on a l'inégalité de Clausius

$$\int_{\Gamma} \frac{\delta Q}{T} \leq S(T_1, V_1) - S(T_0, V_0). \quad (2.2)$$

De la même façon on a

$$\eta \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

sur un cycle de température minimal  $T_1$  et maximal  $T_2$ .

## 3 Milieux continus et thermodynamique

### 3.1 Descriptif

On dispose d'une configuration de référence  $\mathcal{R}$  et d'une configuration variable  $\mathcal{R}(t)$  dépendant du temps.

Un élément de  $\mathcal{R}(t)$  est donc décrit par une variable  $x$  image d'une variable  $X$  à l'instant  $t$ ,  $X$  décrivant un élément de la configuration de référence.

On a donc une application

$$\chi : \mathcal{R} \times [0, \infty) \rightarrow \mathcal{R}(t) \subset \mathbb{R}^3$$

$$(X, t) \mapsto x = \chi(X, t)$$

que l'on suppose être une famille continue de difféomorphismes qui préservent donc l'orientation. On introduit  $\rho$  la densité de masse,  $T$  le tenseur des contraintes,  $b$  la densité de force,  $e$  la densité d'énergie interne,  $q$  le flux de chaleur,  $\theta$  la température,  $s$  la densité d'entropie,  $r$  l'apport massique de chaleur.

### 3.2 Cinématique

On prend  $V \subset \mathcal{R}$  un sous-domaine (ouvert pour simplifier) sur lequel on peut utiliser la formule de Stokes.

Soit  $V(t) = \chi(V, t)$ .

On a

$$\int_{V(t)} f(x, t) dx = \int_V f(\chi(X, t), t) \det(J_\chi(X, t)) dX$$

donc

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} f dx = \int_V \frac{\partial f}{\partial t}(\chi(X, t), t) \det(J_\chi(X, t)) dX + \int_V d_x f(\chi(X, t), t) \cdot \frac{\partial \chi}{\partial t}(X, t) \det(J_\chi(X, t)) dX$$



$$+ \int_V f(\chi(X, t), t) \frac{\partial}{\partial t} (\det(J_\chi(X, t))) dX,$$

or, la différentielle du déterminant est

$$\begin{aligned} \det(A + H) &= \det(A) \det(I + A^{-1}H) \\ &= \det(A) + \det(A) \operatorname{tr}(A^{-1}H) + o(H) \\ &= \det(A) + \operatorname{tr}(\operatorname{com}(A)H) + o(H), \end{aligned}$$

donc

$$\frac{\partial}{\partial t} (\det(J_\chi(X, t))) = \det(J_\chi(X, t)) \operatorname{tr}(J_\chi(X, t)^{-1} \frac{\partial}{\partial t} J_\chi(X, t)).$$

On a  $\mathbf{v}(\chi(X, t), t) = \frac{\partial \chi}{\partial t}(X, t)$ . De plus, pour le champ de vecteurs  $v = \frac{\partial \chi}{\partial t}$ , on a

$$\operatorname{div}_x(\mathbf{v}) = \operatorname{tr}(D_x \mathbf{v}).$$

Donc par changement de variable

$$\operatorname{div}_x(\mathbf{v}) = \operatorname{tr}((dH)^{-1} D\mathbf{v} \cdot DH) = \operatorname{tr}((DH)^{-1} D(\mathbf{v} \circ H)),$$

Finalement, comme la différentielle seconde est symétrique

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{V(t)} f dx &= \\ \int_{V(t)} \frac{\partial f}{\partial t} dx + \int_{V(t)} \nabla_x f(x, t) \cdot \mathbf{v} dx + \int_{V(t)} f(x, t) \operatorname{div}(\mathbf{v}) dx &= \\ \int_{V(t)} \left( \frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div}(f \mathbf{v}) \right) dx. \end{aligned}$$

Pour  $f = \rho$ , l'invariance de la masse et le fait que ceci soit indépendant de  $V$ , on a

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0,$$

dite équation de continuité ou conservation de la masse.

Si on prend  $f\rho$  à la place de  $f$ , on obtient

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho f dx &= \\ \int_{V(t)} \left( \frac{\partial(\rho f)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho f v) \right) dx &= \\ \int_{V(t)} \rho \left( \frac{\partial f}{\partial t} + v \cdot \nabla f \right) dx. \end{aligned}$$

On définit le gradient de déformation

$$F(X, t) = D_X \chi(X, t)$$

et le gradient de vitesse

$$L(X, t) = \frac{\partial F}{\partial t}(X, t) F^{-1}(X, t) = Dv(x, t),$$

relation déjà utilisée plus haut car  $x = \chi(X, t)$ .

## 3.3 Dynamique

### 3.3.1 Principe fondamentale de la dynamique

Il s'écrit

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \int_{V(t)} \rho \mathbf{v} dx \right) &= \int_{V(t)} b \rho dx + \int_{\partial V(t)} T \cdot \nu dS, \\ \rho \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right) &= \rho b + \operatorname{div} T. \end{aligned}$$

$T$  étant de même nature qu'une pression.

### 3.3.2 Variation de l'énergie

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \int_{V(t)} \rho \left( \frac{|\mathbf{v}|^2}{2} + e \right) dx \right) = \\ \int_{V(t)} \rho (\mathbf{v} \cdot \mathbf{b} + r) dx + \int_{\partial V(t)} (\mathbf{v} \cdot T \boldsymbol{\nu} - q \cdot \boldsymbol{\nu}) dS. \\ \rho \left( \frac{\partial e}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla e \right) = \rho r - \operatorname{div} q + T \cdot D \mathbf{v}. \end{aligned}$$

### 3.3.3 Inégalité de Clausius-Duhem<sup>7</sup>

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \int_{V(t)} \rho s dx \right) \geq \int_{V(t)} \rho \frac{r}{\theta} dx - \int_{\partial V(t)} \frac{q \cdot \boldsymbol{\nu}}{\theta} dS, \\ \rho \left( \frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s \right) \geq \frac{r \rho}{\theta} - \operatorname{div} \left( \frac{q}{\theta} \right) \end{aligned}$$

qui est une version de l'inégalité de Clausius vue plus haut. On définit la production d'entropie massique

$$\gamma = \left( \frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s \right) - \frac{r}{\theta} - \operatorname{div} \left( \frac{q}{\theta} \right) \geq 0.$$

## 3.4 Relations constitutives

Le volume spécifique est  $v = \frac{1}{\rho}$ .

### 3.4.1 Fluides

<sup>7</sup> Pierre Duhem, 1861-1916, ancien élève de l'école normale supérieure.

### 3.4.1.1 Fluides parfaits avec conduction de la chaleur

Un fluide est dit parfait si

$$e = e(s, v) \quad (3.1)$$

$$\theta = \theta(s, v) \quad (3.2)$$

$$T = T(s, v) \quad (3.3)$$

$$q = q(s, v, \nabla\theta). \quad (3.4)$$

Voyons que ces hypothèses imposent des restrictions sur ces quantités.

Comme  $\rho\theta\gamma \geq 0$ ,

on a

$$0 \leq \rho\theta\left(\frac{\partial s}{\partial t} + v \cdot \nabla s\right) - r\rho + \theta \operatorname{div}\left(\frac{q}{\theta}\right).$$

Donc

$$\begin{aligned} 0 &\leq \rho\theta\left(\frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s\right) - \rho\left(\frac{\partial e}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla e\right) - \operatorname{div}(q) + T \cdot D\mathbf{v} + \theta \operatorname{div}\left(\frac{q}{\theta}\right) \\ 0 &\leq \rho\theta\left(\frac{\partial s}{\partial t} + v \cdot \nabla s\right) - \rho\left(\frac{\partial e}{\partial t} + v \cdot \nabla e\right) + T \cdot \nabla v - \frac{1}{\theta} q \cdot \nabla \theta. \end{aligned}$$

Or

$$\frac{\partial e}{\partial t} = D_s e \frac{\partial s}{\partial t} + D_v e \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial e}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\partial e}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial t},$$

et

$$\begin{aligned} \mathbf{v} \cdot \nabla e &= D_x e \cdot \mathbf{v} = D_s e \cdot D_x s \cdot \mathbf{v} + D_v e \cdot D_x v \cdot \mathbf{v} \\ &= \frac{\partial e}{\partial s} \mathbf{v} \cdot \nabla s + \frac{\partial e}{\partial v} \mathbf{v} \cdot \nabla v. \end{aligned}$$

Or

$$\frac{\partial v}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla v = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho \right) = \frac{1}{\rho} \operatorname{div}(\mathbf{v}).$$

Donc

$$0 \leq \rho \left( \frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s \right) (\theta - \frac{\partial e}{\partial s}) + (T - \frac{\partial e}{\partial v} I) \cdot Dv - \frac{1}{\theta} q \cdot \nabla \theta.$$

On choisit un déplacement  $\chi$  à  $\rho(t_0)$  constant en espace, pour un  $t_0$  donné. Donc  $v$  est constant.

Il s'ensuit que  $\nabla \theta = 0$ .

Comme on peut choisir  $s$  et  $v$  quelconque, on en déduit que

$$\begin{aligned} \frac{\partial e}{\partial s} &= \theta \\ T &= -pI \\ \frac{\partial e}{\partial v} &= -p. \end{aligned}$$

De plus

$$q(s, v, \nabla \theta) \cdot \nabla \theta \leq 0$$

ce qui prouve que

$$q(s, v, 0) = 0$$

On retrouve l'équation d'Euler (lorsque  $b = 0$ )

$$\begin{aligned} \rho \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right) &= -\nabla p, \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) &= 0. \end{aligned}$$

## 3.4.2 Fluides visqueux

La différence est le fait que cette fois-ci on impose

$$T = T(s, v, D\mathbf{v}) = T_1(s, v) + l(s, v)(D\mathbf{v})$$

où  $l(s, v)$  est une application linéaire à valeurs dans les matrices symétriques.

L'inégalité de Clausius-Duhem conduit à

$$\rho\left(\theta - \frac{\partial e}{\partial s}\right)\left(\frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s\right) + \left(T_1 - \frac{\partial e}{\partial v} I\right) \cdot D\mathbf{v} + l(D\mathbf{v}) \cdot D\mathbf{v} - \frac{1}{\theta} q \cdot D\theta,$$

ce qui conduit à

$$\frac{\partial e}{\partial s} = \theta,$$

puis

$$0 \leq \left(T_1 - \frac{\partial e}{\partial v} I\right) \cdot D\mathbf{v} + l(D\mathbf{v}) \cdot D\mathbf{v}.$$

Si on pose  $p = -\frac{\partial e}{\partial v}$  alors on a  $T_1 + pI = 0$  et

$$T = -pI + l(D\mathbf{v}),$$

et on a l'inégalité de dissipation

$$l(L) \cdot L \geq 0.$$

L'invariance par transformation orthogonale correspondant à une hypothèse naturelle permet de montrer que

$$l(D\mathbf{v}) = \mu(D\mathbf{v} + {}^t D\mathbf{v}) + \lambda \operatorname{div}(\mathbf{v})I$$

et la dissipation que

$$\mu \geq 0, \lambda + \frac{2}{3}\mu \geq 0$$

En effet si c'est de la forme annoncée, en prenant  $v = X$ , on a

$\lambda + \mu \frac{2}{3} \geq 0$  et en prenant un champ à divergence nulle, on a  $\mu \geq 0$ .

Voyons maintenant la forme annoncée.

Supposons que l'on observe l'évolution depuis un point  $y(t)$  et avec une rotation  $Q(t)$ .

On a donc

$$\chi_1(X, t) = y(t) + Q(t)(\chi(X, t) - O)$$

en changeant d'origine  $O$ .

On a

$$\mathbf{v}_1(X, t) = y'(t) + Q'(t)(\chi(X, t) - O) + Q(t)(\mathbf{v}(X, t)).$$

On a

$$\chi(X, t) = O + {}^tQ(t)(\chi_1(X, t) - y(t)),$$

ce qui implique que

$$\begin{aligned} D_{\chi_1} \mathbf{v}_1 &= Q(t)D_{\chi} \mathbf{v} D_{\chi_1} \chi + Q'(t)D_{\chi_1} \chi \\ &= Q(t)D_{\chi} \mathbf{v} {}^tQ(t) + Q'(t) {}^tQ(t). \end{aligned}$$

Or

$$Q(t) {}^tQ(t) = Id$$

donc

$$Q'(t) {}^tQ(t) + Q(t) {}^tQ'(t) = 0,$$

donc  $Q'(t) {}^tQ(t)$  est une matrice antisymétrique.

$$l(Q(t)D_{\chi} \mathbf{v} {}^tQ(t) + Q'(t) {}^tQ(t)) = Q(t)l(D_{\chi} \mathbf{v}) {}^tQ(t)$$

Prenons  $Q$  tel que  $Q(t)$  est orthogonale et telle que  $Q(0) = I$ ,  $Q'(0) = \frac{1}{2}(A - {}^tA)$  pour une matrice  $A$  donnée. Par exemple  $Q(t) = \exp(\frac{1}{2}(A - {}^tA)t)$ . On en déduit en prenant  $t = 0$

$$l(\frac{1}{2}(A + {}^tA)) = l(A).$$

On en déduit que  $l$  peut être considéré comme une application linéaire de  $S^3$  dans  $S^3$  (les matrices symétriques).

Montrons que si  $e$  est un vecteur propre de  $A$  matrice symétrique alors  $e$  est aussi un vecteur propre de  $l(A)$ . Soit  $\lambda$  la valeur propre associée à  $e$

En effet soit  $Q$  la transformation valant l'identité sur  $e^\perp$  et  $Q(e) = -e$ .

On a

$${}^tQAQ(e) = \lambda e$$

donc

$${}^tQAQ = A$$

ce qui montre que

$${}^tQl(A)Q = l(A).$$

On a

$$l(A)(e) = -{}^tQl(A)(e)$$

donc

$$l(A)(e) = \alpha e.$$

On en déduit que

$$l(A) = \alpha_0(A)I + \alpha_1(A)A + \alpha_2(A)A^2$$

En effet, c'est clair si  $A$  a 3 valeurs propres distinctes deux à deux, puisqu'alors  $G(A)$  ayant les mêmes sous-espaces propres, il suffit d'exprimer les valeurs propres de  $G(A)$  en fonction des valeurs propres de  $A$  grâce à la matrice de Van der Monde.

Si  $A$  a deux valeurs propres distinctes. L'une de ces valeurs est associée à un sous-espace propre de dimension 1. Soit  $e$  le vecteur propre associé.



N'importe quel vecteur de  $e^\perp$  étant un vecteur propre de  $l(A)$ , il s'ensuit que  $l(A)$  a deux valeurs propres distinctes au plus et que  $e^\perp$  est inclus dans un de ces sous-espaces propres. Il s'ensuit que l'on peut prendre  $\alpha_2(A) = 0$ .

Si  $A$  est un multiple de l'identité, il s'ensuit que  $l(A)$  l'est également. On en déduit que  $l$  est de la forme voulue (cf Gurtin).

Pour tout  $Q$  orthogonale, on a

$$l({}^tQAQ) = \alpha_0({}^tQAQ)I + \alpha_1({}^tQAQ){}^tQAQ + \alpha_2({}^tQAQ)({}^tQAQ)^2 = {}^tQl(A)Q$$

donc

$$l(A) = \alpha_0({}^tQAQ)I + \alpha_1({}^tQAQ)A + \alpha_2({}^tQAQ)A^2,$$

et finalement

$$\alpha_0({}^tQAQ)I + \alpha_1({}^tQAQ)A + \alpha_2({}^tQAQ)A^2 = \alpha_0(A)I + \alpha_1(A)A + \alpha_2(A)A^2.$$

Si  $A$  a trois valeurs propres distinctes alors ceci implique

$$\alpha_i({}^tQAQ) = \alpha_i(A), \quad i = 0, 1, 2$$

si  $A$  n'a qu'au plus deux valeurs propres distinctes alors  $\alpha_2(A) = 0$  mais  $\alpha_2({}^tQAQ) = 0$  également puisque  ${}^tQAQ$  a au plus deux valeurs propres distinctes. Si  $A$  est proportionnel à l'identité on a aussi  $\alpha_1$  qui vaut 0.

Donc

$$\alpha_i({}^tQAQ) = \alpha_i(A), \quad i = 0, 1, 2$$

Or grâce à un choix judicieux de  $Q$ , ceci signifie que les  $\alpha_i$  sont des fonctions des valeurs propres de  $A$ , invariantes par toutes permutations.

Ce sont donc des fonctions symétriques de trois nombres.

Prenons le cas particulier où  $A = e \otimes e$ , c'est à dire  $A$  est la projection-dilatation sur l'espace engendré par  $e$ .

On a donc

$$l(A) = \alpha(e)e \otimes e + \beta(e)I,$$

mais comme on peut, par transformation orthogonale, envoyer  $e$  sur n'importe quel vecteur  $e'$ , on en déduit que  $\alpha(e)$  et  $\beta(e)$  ne dépendent pas de  $e$ .

Par linéarité  $\beta$  est donc proportionnel à la trace. D'où la forme annoncée pour  $l$ .

A priori les coefficients dépendent de  $s$  et  $v$ . Si ils sont pris constants alors, en l'absence de  $b$  on obtient

$$\rho \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right) = -\nabla p + \mu \Delta \mathbf{v} + (\lambda + \mu) \nabla \operatorname{div} \mathbf{v}.$$

et si on a incompressibilité on en déduit les équations de Navier-Stokes incompressibles usuelles.

### 3.4.3 milieu élastique

On dira qu'un milieu est élastique (avec conduction de la chaleur) si

$$\begin{aligned} e(x, t) &= e(s(x, t), D_X \chi(X(x, t), t)) \\ \theta &= \theta(s, D_X \chi) \\ T &= T(s, D_X \chi) \\ q &= q(s, D_X \chi, \nabla \theta) \end{aligned}$$

On a de nouveau

$$0 \leq \rho \left( \theta \left( \frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s \right) - \frac{\partial e}{\partial t} - \mathbf{v} \cdot \nabla e \right) + T \cdot Dv - \frac{1}{\theta} q \cdot \nabla \theta.$$

Maintenant

$$\frac{\partial e}{\partial t} = \frac{\partial e}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\partial e}{\partial D_X \chi} \left( \frac{\partial D_X \chi}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial D_X \chi}{\partial t} \right)$$

et

$$\frac{\partial e}{\partial x_i} = \frac{\partial e}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial x_i} + \frac{\partial e}{\partial D_X \chi} \frac{\partial D_X \chi}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_i}$$

finalement

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla e = \frac{\partial e}{\partial s} \left( \frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s \right) + \frac{\partial e}{\partial D_X \chi} \cdot \left( \frac{\partial D_X \chi}{\partial t} + d_X^2 \chi \left( \frac{\partial X}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla X \right) \right).$$

Or en utilisant la notation  $\psi = \chi^{-1}$ , donc

$$X = \psi(\chi(X, t), t)$$

donc

$$\frac{\partial X}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla X = 0.$$

Finalement

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla e = \frac{\partial e}{\partial s} \left( \frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s \right) + \frac{\partial e}{\partial D_X \chi} \cdot \frac{\partial D_X \chi}{\partial t}.$$

Rappelons que

$$D_x v = D_x \frac{\partial \chi(X, t)}{\partial t} = D_X \frac{\partial \chi}{\partial t}(X, t) \cdot d_x X$$

donc

$$D_x v \cdot d_x X^{-1} = \frac{\partial D_X \chi}{\partial t} = D_x v d_X x$$

Il s'ensuit (en utilisant le produit scalaire) que

$$0 \leq \rho \left( \left( \theta - \frac{\partial e}{\partial s} \right) \left( \frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s \right) + \left( T - \rho \frac{\partial e}{\partial D_X \chi} D_X \chi^t \right) \cdot D_x v - \frac{1}{\theta} q \cdot D\theta \right)$$

On en déduit à nouveau que

$$\theta = \frac{\partial e}{\partial s}$$

$$T = \rho \frac{\partial e}{\partial D_X \chi} D_X \chi^t$$

puis que

$$q \cdot p \leq 0$$

### 3.4.4 milieu visco-élastique

Cette fois-ci

$$\begin{aligned} e(s, D_X \chi) \\ \theta(s, D_X \chi) \\ T = T_1(s, D_X \chi) + l(s, D_X \chi)[Dv] \\ q = q(s, D_X \chi, D\theta) \end{aligned}$$

qui conduit ici à

$$T = \rho \frac{\partial e}{\partial D_X \chi} D_X \chi^t + l[Dv].$$

### 3.4.5 En l'absence de mouvement et sous incompressibilité

On suppose donc que  $\mathbf{v} = 0$  et que  $\mathbf{b} = 0$ , tandis que  $\rho = 1$ .

On a donc maintenant

$$\frac{\partial e}{\partial t} = r - \operatorname{div} q$$

L'inégalité d'entropie qui est

$$\frac{\partial s}{\partial t} \geq \frac{r}{\theta} - \operatorname{div} \left( \frac{\mathbf{q}}{\theta} \right).$$

La production locale d'entropie est donnée par

$$\gamma = \frac{\partial s}{\partial t} - \frac{r}{\theta} + \frac{\operatorname{div}(q)}{\theta} - \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla \theta}{\theta^2} \geq 0.$$

Il s'ensuit que

$$0 \leq \gamma\theta = \left(\theta \frac{\partial s}{\partial t} - \frac{\partial e}{\partial t}\right) - \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla \theta}{\theta}.$$

On définit alors

### Définition 3.4.1

$$f = -\theta s + e$$

l'enthalpie massique.

On a donc

$$\frac{\partial f}{\partial t} + s \frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla \theta}{\theta} \leq 0.$$

On prend alors des relations constitutives

$$e(\theta, \nabla \theta)$$

$$s(\theta, \nabla \theta)$$

$$q(\theta, \nabla \theta)$$

et donc  $f(\theta, \nabla \theta)$ . On a donc

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \theta} + s\right) \frac{\partial \theta}{\partial t} + \nabla_{\nabla \theta} f \cdot \nabla \left(\frac{\partial \theta}{\partial t}\right) + \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla \theta}{\theta} \leq 0.$$

Par liberté de choix, on en déduit que

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} = -s$$

que  $f$  ne dépend pas de  $\nabla \theta$  puis que

$$\nabla_{\nabla \theta} e(\theta, \nabla \theta) = \theta \nabla_{\nabla \theta} s(\theta, \nabla \theta).$$

et donc que  $s$  et  $e$  ne dépendent que de  $\theta$ , ainsi que l'énergie libre.

### Définition 3.4.2

La quantité  $c_v(\theta) = \frac{d}{d\theta}e$  est la capacité massique.

On a alors

$$\frac{d}{d\theta}f = c_v - s - \theta \frac{d}{d\theta}s = c_v + \frac{d}{d\theta}f - \theta \frac{d^2}{d\theta^2}f$$

donc

$$c_v(\theta) = \theta \frac{d}{d\theta}s(\theta) = -\theta \frac{d^2}{d\theta^2}f.$$

On en déduit que

$$\frac{\partial e}{\partial t} = \frac{\partial e}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial t}$$

donc

$$c_v(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial t} + \operatorname{div}(\mathbf{q}(\theta, \nabla \theta)) = r. \quad (3.5)$$

### Définition 3.4.3

On dit que le matériau suit une loi de Fourier si

$$\mathbf{q}(\theta, \nabla \theta) = -A \nabla \theta.$$

On a la condition  $X \cdot AX \geq 0$ . ( $A$  n'est pas nécessairement symétrique).

## 4 Appendices

### 4.1 Difféomorphisme

### 4.2 Appendice : Théorème des fonctions implicites

### 4.3 Appendice : Convexité, concavité

### 4.4 Théorème de Frobenius, théorème de Chow, situation adiabatiquement inatteignable

#### 4.4.1 Le théorème de Frobenius

##### 4.4.1.1 Crochet de Lie

*Rappelons que l'on dispose du théorème suivant:*

#### **Théorème 4.4.1**

*Soit  $\Omega \subset E$  un ouvert d'un espace vectoriel normé et  $f : \Omega \rightarrow F$   $F$  étant aussi un evn. Soit  $a \in \Omega$ , telle que  $f$  est deux fois différentiable en  $a$  alors  $f''(a)$  est une application bilinéaire continue symétrique de  $E \times E$  dans  $F$ .*

*En particulier cela se traduit dans le cas de la dimension finie par l'égalité*

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}(a) = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i}(a).$$

*Ainsi lorsque l'on dérive dans deux directions constantes, l'ordre de dérivation n'intervient pas.*

Restreignons nous à la dimension finie et considérons  $X$  et  $Y$  deux fonctions vectorielles définies sur  $\Omega$  de régularité suffisante (par exemple deux fois différentiables en  $a$ ).

La fonction  $x \mapsto f'(x).X(x)$  est différentiable en  $a$  et sa différentielle est l'application linéaire

$$h \mapsto f''(a).h.X(a) + f'(a).(DX(a).h)$$

qui appliquée à  $Y(a)$  donne

$$D(x \mapsto f'(x).X(x))|_{x=a}.Y(a) = f''(a).Y(a).X(a) + f'(a).(DX(a).Y(a)).$$

De même on a

$$D((x \mapsto f'(x).Y(x))|_{x=a}.X(a) = f''(a).X(a).Y(a) + f'(a).(DY(a).X(a)).$$

Le défaut de symétrie se mesure alors par la quantité

$$f'(a).(DX(a).Y(a) - DY(a).X(a))$$

qui fait donc apparaître un vecteur qui en coordonnées s'écrit

$$\sum_{j=1}^N Y_j \frac{\partial X^i}{\partial x_j} - X_j \frac{\partial Y^i}{\partial x_j}$$

qui mesure le défaut de commutativité.

Par définition on note

## Définition 4.4.1

*Le crochet de Lie*

$$[X, Y] = \left( \sum_{j=1}^N X_j \frac{\partial Y^i}{\partial x_j} - Y_j \frac{\partial X^i}{\partial x_j} \right)_{i=1 \dots N}.$$

Pour décrire le théorème de Frobenius dans le cas de la thermodynamique, il convient de rappeler que l'on décrit un système thermodynamique par des variables indépendantes d'un système



isolé. Ces variables le long de transformations sont liées par des relations différentielles. Les transformations apparaissent donc comme des variétés (surfaces) intégrales de ces relations. Tel est l'objet du théorème de Frobenius.

Plus précisément: Commençons par décrire les objets différentielles.

Prenons d'abord le cas de la dimension 3.

Soit  $X : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$  un champs de vecteurs de classe  $C^1$  (on peut diminuer cette hypothèse).

Il existe, pour tout  $v_0 \in \mathbb{R}^3$ , et  $t_0 \in \mathbb{R}$ , un voisinage  $I$  ouvert contenant  $t_0$  et une unique fonction  $v : I \rightarrow \mathbb{R}^3$  de classe  $C^1$  telle que

$$\forall t \in I, v'(t) = X(v(t)), \quad v(t_0) = v_0.$$

On dit que  $v$  est une courbe intégrale de  $X$ .

Peut-on généraliser cette notion ?

On se donne donc en plus  $Y : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$ .

On cherche une application  $v : U \rightarrow \mathbb{R}^3$  sur une voisinage ouvert  $U$  de  $(0, 0)$  dans  $\mathbb{R}^2$  de classe  $C^1$  telle que

$$\frac{\partial v}{\partial x} = X(v), \quad \frac{\partial v}{\partial y} = Y(v)$$

On voit que si un tel  $v$  existe alors  $\frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial x}$ .

Ainsi

$$dX(v).Y = dY(v).X. \tag{4.1}$$

Si ceci est valable quel que soit la position initiale c'est à dire quel que soit  $v(0, 0)$  alors on en déduit que la relation (4.1) doit être satisfaite en tout point.

On en déduit alors que  $[X, Y] = 0$ .

Plus généralement peut-on trouver une condition nécessaire pour que  $v$  une immersion satisfasse

$$\begin{cases} \frac{\partial v}{\partial x} = \lambda_1 X + \lambda_2 Y \\ \frac{\partial v}{\partial y} = \mu_1 X + \mu_2 Y \end{cases} \tag{4.2}$$

Dire que c'est une immersion est dire que ces deux vecteurs sont linéairement indépendants (en particulier en tout point  $X$  et  $Y$  le sont). La question naturelle sous-jacente est "existe-t-il" (même localement) une surface dont l'espace tangent en chaque point est déterminé par  $X$  et  $Y$ . Si cela est le cas, on dit que le système déterminé par les champs de vecteurs  $X$  et  $Y$  est complètement intégrables.

Cela revient à construire une surface dont en chaque point l'espace tangent est donné par les vecteurs  $X$  et  $Y$ .

La condition de Schwarz implique que

$$\lambda_1 dX \cdot \frac{\partial v}{\partial y} + \lambda_2 dY \cdot \frac{\partial v}{\partial y} - \mu_1 dX \frac{\partial v}{\partial x} - \mu_2 dY \frac{\partial v}{\partial x} \in \text{Span}(X, Y)$$

soit

$$(\lambda_1 \mu_2 - \mu_1 \lambda_2) dX \cdot Y + (\lambda_2 \mu_1 - \mu_2 \lambda_1) dY \cdot X \in \text{Span}(X, Y).$$

Compte tenu de la condition d'immersion cette dernière condition est équivalente à

$$[X, Y] \in \text{Span}(X, Y).$$

Remarquons ensuite que la propriété  $[X, Y] = 0$  implique que  $\phi^X$  et  $\phi^Y$  commutent.

Faisons d'abord quelques observations. On note  $\phi^X(t)$  le flot de  $X$  au temps  $t$

Par unicité on a

$$\phi^X(t+s) = \phi^X(t) \circ \phi^X(s)$$

$$D_x \phi^X(t+s) = D_x \phi^X(t)(\phi^X(s)) D_x \phi^X(s)$$

$$s=0, D_x \phi(t) = D_x \phi^X(t) \circ D_x \phi(0) \Rightarrow D_x \phi(0) = \text{Id}$$

$$s=-t \Rightarrow D_x \phi^X(t, \phi^X(-t)) \cdot D_x \phi^X(-t)(x) = \text{Id},$$

$$D_x \phi^X(-t, \phi^X(t)) \cdot D_x \phi^X(t)(x) = \text{Id}.$$

Soit  $\phi_t^X$  le flot au temps  $t$  de  $X$ . Considérons (pour un  $x$  fixé)

$$h(t) = \phi_{-t} * Y(\phi_t(x))$$

On voit très facilement que  $h'(0) = [X, Y](x)$ .

Maintenant

$$\begin{aligned}h'(t) &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\phi_{-t-s} * Y(\phi_{t+s}(x)) - \phi_{-t} * Y(\phi_t(x))}{s} \\&= \phi_{-t} * \left( \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\phi_{-s} * Y(\phi_{t+s}(x)) - Y(\phi_t(x))}{s} \right) \\&= \phi_{-t}^*[X, Y](\phi_t(x))\end{aligned}$$

Ainsi, en particulier, on a  $[X, Y] = 0$  ssi  $h(t) = \text{cte partout}$ . On a donc  $\phi_{-t} * (Y(\phi(t, x))) = Y(x)$  donc  $Y(\phi(t, x)) = \phi_t^X * Y(x)$ .

Soit  $\phi_s^Y$  le flot de  $Y$ .

Soit  $s \mapsto \phi^X(t, \phi^Y(s, x))$  a pour dérivée  $\phi_t^X * Y(\phi_s^Y(x)) = Y(\phi^X(t, \phi^Y(s, x)))$  et en 0 vaut  $\phi^X(t, x)$  c'est donc

$\phi^Y(s, \phi^X(t, x))$  et réciproquement.

On en déduit que  $\phi^X$  et  $\phi^Y$  commutent ssi  $[X, Y] = 0$ .