**Par Denis Chadebec**

# Invention de l'entropie

Sommaire

**Pages paires : figures, tableaux, images**
**Pages impaires : commentaires de la page paire qui lui fait face**

Note : de nombreux tableaux de proportion (page 45) sont proposés dans cet ouvrage.
Ils vous permettront une forte économie d'efforts de mémoire de formules mathématiques diverses. En effet un tableau permet de déduire sans effort et sans erreur nombre de ces forules (quetrièmproportionnelle, produits croisés égaux, quotients égaux). En plus, ces tableaux ne sont pas à mémoriser : chacun peut les dresser en mettent en œuvre sa logique naturelle personnelle.

En espérant que cet ouvrage puisse vous être utile …

**L'énergie**

## §01- L'énergie

1. Richard *Feynman* (prix Nobel de physique, 1965), dans le tome 1 de son *cours de Mécanique*, 1979, a écrit "L'*énergie nous apparait sous un très grand nombre de formes différentes, et il existe une formule pour chacune. Ce sont : l'énergie gravitationnelle, l'énergie cinétique, l'énergie thermique, l'énergie élastique, l'énergie électrique, l'énergie chimique, l'énergie de rayonnement, l'énergie nucléaire, l'énergie de masse. Il est important de se rendre compte que dans la physique d'aujourd'hui, nous n'avons aucune connaissance de ce qu'est l'énergie*"

2. Avant de parler d'énergie, il faut définir de quel ensemble d'objets nous parlons :

on appelle **système physique** ou pour faire plus court **système** un ensemble donné de corps.

3. Ce système, à un instant donné, possède de l'énergie : on parle alors d'énergie stockée.
4. Ce système échange avec son environnement de l'énergie. On parle alors d'énergie transférée.

5. Les paragraphes précédente montre la nécessité de classer les formes sous lesquelles l'énergie peut exister.
6. Ce classement peut être défini en se posant des questions dont la réponse est oui ou non.
7. Cette énergie est-elle cinétique, potentielle, ou est-ce un travail non conservatif ?
8. Cette énergie est-elle d'origine interne au système ou externe ?
9. Les corps et leurs mouvements sont-ils macroscopiques ou microscopiques ?
10. Le seuil de taille des corps est la visibilité au microscope optique.
11. L'ensemble de réponses possibles est exposé dans le tableau ci-dessous. En rouge sont les énergies classées dans le domaine de la thermodynamique.

| Nature | Qualités | | Manifestations |
|---|---|---|---|
| Cinétique | Interne | Micro | Chaleur |
| | | Macro | Courants de matière, mouvement des solides |
| Potentielle | Interne | Micro | Cohésion de la matière, forces entre ions ou entre électrons et noyaux, forces nucléaires faible et forte |
| | | Macro | Forces entre parties électrisées ou aimantées du corps |
| | Externe | Micro | Mouillage du corps par son environnement |
| | | Macro | Forces entre corps électrisé ou aimanté et son environnement |
| Travaux non conservatifs | Interne | Micro | Effet Joule, conduction de la chaleur |
| | | Macro | Frottements internes |
| | Externe | Micro | Rayonnement de la chaleur entre le système et son environnement |
| | | Macro | Pression et frottements du corps sur son environnement. |

## §02 La calorie

1. La température était initialement une sensation naturelle du "chaud" et du "froid". Mais elle n'est pas fiable.
2. Parce que notre corps est trompé par les changements de température : une personne vivant dans un climat hivernal très froid (-25 °C) arrive dans un réfrigérateur réglé à -18 °C a la sensation d'être "au chaud".
3. Il a été necessaire de trouver une grandeur mesurable (une longueur, une tension électrique par exemple) strictement croissante avec la température, c'est-à-dire un thermomètre.
4. Mais sa graduation exige une convention numérique pour deux températures dites de référence. De plus, cette référence devait être facile à trouver dans la vie courante de l'époque.
5. **Définition du degré FARENHEIT** (1724) :

Le zéro est la température de fusion d'un mélange d'un volume égal de chlorure d'ammonium et d'eau.

Le 96 est température du sang d'un cheval. En effet, on savait alors que la température interne d'un mammifère reste stable pendant toute sa vie et est la même pour tous les individus d'une même espèce.

Par exemple avec cette échelle (table 2a) :

- La glace fond alors à 32 ° Farenheit.
- L'eau bout à 212 ° Farenheit.

6. **Définition du degré centigrade** (CELSIUS, 1742)
   Zéro Celcius = fusion de la glace.
   100 Celcius = vapeur au-dessus de l'eau bouillante.
   La table 2a permet d'établir les formules de conversion.
7. Description des premiers thermomètres
   (Figure 2a) :
   Les température de référence de Celcius sont
   pour le zéro l'eau liquide environnant des glaçons fondants,
   pour le 100 la vapeur au-dessus de l'eau bouillante.
   (Figure 2b) : c'est un thermomètre gradué selon les deux conventions.
   (Figure 2c) : La tension mesurée est proportionnelle à la différence entre les températures J1 et J2.
8. **Définition ancienne de la calorie**
   Elle fut inventée à une époque où nul n'avait la moindre idée sur la nature de la chaleur. Aussi procédérait-on comme pour les températures : choisir comme référence une matière très répandue (l'eau) et des conditions physiques faciles à mettre en œuvre (l'eau sous la glace l'hiver à des températures ambiantes négatives reste liquide et sa température reste stable à +4 °C). Ce comportement est très rare chez les liquides (on ne connaît que l'ammoniaque) et est la raison de la présence de la vie dans des climats très froids (la "température des poissons"). La table 2c (qui n'est pas une proportion) explique le concept.
9. Exemple de calcul : chauffage d'une piscine de dimensions 20 **m** 10 **m** 15 **m** de 18 **°C** à 60 **°C**.
   Sachant la masse volumique de l'eau (table 1), parce que le volume de la piscine est
   $V$ = 20 **m** x 10 **m** x 15 **m** = 20 x 10 **dm** x 10 x 10 **dm** x 15 x 10 **dm** = 3 000 000 = 3 x $10^6$ $\mathbf{dm^3}$,
   nous avons $m$ = 1000 $\mathbf{kg \cdot m^{-3}} \times 3 \times 10^6$ $\mathbf{m^3}$= $10^9$ **kg**,
   donc $Q$ = 1000 $\mathbf{cal\ kg^{-1} \cdot °C^{-1}} \times 3 \times 10^9$ **kg** x (60 **°C** – 18 **°C**) = 1,26 x $10^{10}$ **cal**.
   La grandeur de ce nombre (12,6 milliards) montre que la calorie est une unité très petite. D'où l'usage fréquent de la **kilocalorie** (**kcal**).
10. Il faudra attendre l'étude des "gaz parfaits" (§14) pour concevoir l'existence d'une température minimale universelle et la mesurer (- 273,15 **°C**) et définir une **température absolue** (unité : le **Kelvin**, symbole **K**).
    La formule de conversion est θ(en **K**) = θ(en **°C**) + 273,15.

| Farenheit | Celsius |
|---|---|
| 212 – 32 | 100 – 0 |
| $\theta_F - 32$ | $\theta_C - 0$ |

Table 2a

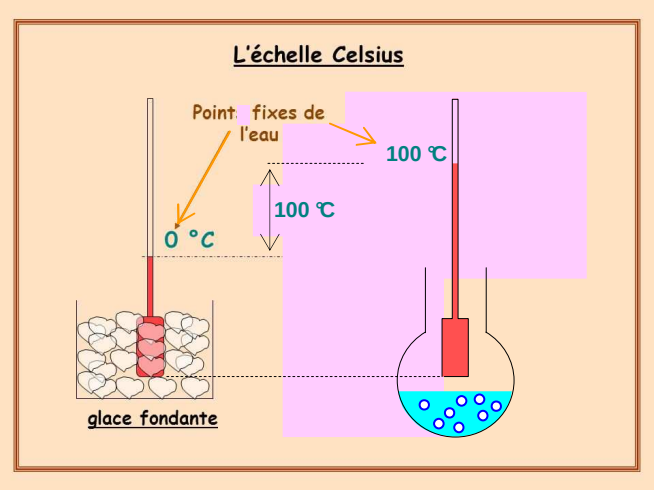



Fig 2a

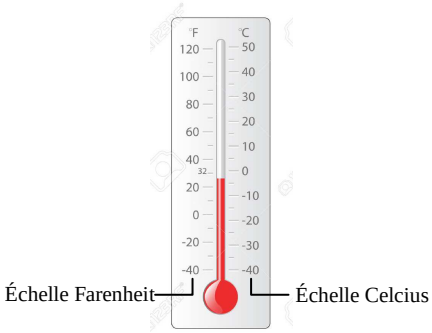



Fig 2b

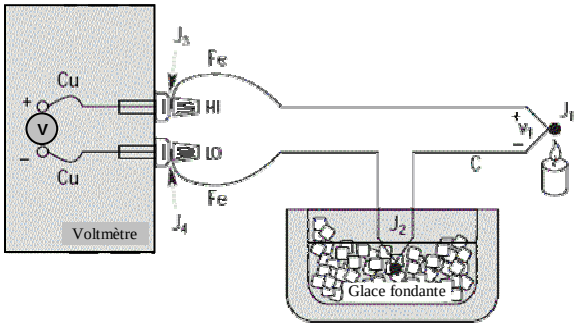



Fig 2c
Fe = fil de fer,
C = fil de carbone,
$J_1$ et $J_2$ = jonctions entre fer et carbone
Cu = fil de cuivre
HI et LO = bornes de contact
$J_3$ et $J_4$ = contacts

| Eau liquide à +4°C | |
|---|---|
| Masse (**kg**) | Volume (**m**$^3$) |
| 1000 | 1 |
| *m* | *V* |

Table 2b

| Masse d'eau (**kg**) | Variation de température (**°C**) | Calories (**cal**) |
|---|---|---|
| 1 | 1 | 1000 |
| 1 | $\theta - \theta_o$ | $1000\ (\theta - \theta_o)$ |
| *m* | $\theta - \theta_o$ | $1000\ m\ (\theta - \theta_o)$ |

Table 2c :
définition de la calorie

## §03- L'électricité, la chimie et le magnétisme

1. L'effet chimique se manifeste dans les électrolyseurs.
2. Le plus ancien connu est celui de l'eau (figure 3a).
   Ce montage est désigné par le code d'écriture
   (matière de l'anode) / solution / (matière de la cathode).
   Les électrodes sont en platine (qui ne réagit pas avec la solution) de symbole chimique Pt.
   La solution (qu'on appelle électrolyte) est de la soude aqueuse de formule chimique NaOH ou de l'acide sulfurique aqueux de formule chimique $H_2SO_4$. Elle est codée $(NaOH)_{aq}$ ou $(H_2SO_4)_{aq}$.
   Le mot "aqueux" signifie "dissous dans l'eau".
   Le code désignant l'électrolyseur est donc Pt/$(NaOH)_{aq}$/Pt ou Pt / $(H_2SO_4)_{aq}$/Pt.

3. On connaît de nombreux types d'électrolyseurs aux aspects très variés. Montés en série (fig. 3b), ils démontrent une loi fondamentale : toutes les masses et tous les volumes apparus à la surface ou autour des électrodes obéissent à une et une seule proportion, que l'électrolyseur soit monté seul ou dans une série. Coulomb avait proposé que toutes ces grandeurs étaient proportionnelles à une seule grandeur caractéristique électrique, la même quelque soit les électrolyseurs et leur nombre en série, nommée "quantité d'électricité" ou "charge électrique qui passe" (table 18a et 18b).

4. Les chercheurs devaient donc convenir de choisir un électrolyseur de référence pour définir une unité de charge. Ils n'y parvinrent pas. L'électrolyseur le plus fiable et le plus robuste était Ag / $(AgNO_3)_{aq}$ / Ag.
   Ag est l'élément chimique argent, $AgNO_3$ est le nitrate d'argent. Ce sera Joule (§04) qui proposa la définition actuelle du Coulomb.

5. Coulomb définit aussi le courant constant comme la proportionnalité de la charge qui passe avec le temps (table 4c).

### L'électricité et le magnétisme

6. En 1818 Oersted cherchait comment mettre en évidence la modification physique de l'espace autour des courants électriques. C'est pourquoi il eut l'idée d'une aiguille aimantée placée sous un fil conducteur préalablement orienté du sud au nord magnétiques terrestres et constata son changement d'orientation au passage du courant : initialement parallèle au fil (en rouge), elle prend une autre orientation. La flèche du vecteur $\overrightarrow{B}_{\text{fil}}$ est proportionnelle à l'intensité du courant électrique.
   Tout se passe (table 3d) comme si la longueur $B_{fil}$ de la flèche bleue et $I$ sont proportionnels. Le coefficient $\beta$ dépend du choix de l'aiguille et de la distance qui la sépare du fil, ce qui donne toute une gamme d'instruments de mesure de l'intensité nommés aujourd'hui **ampèremètres**.

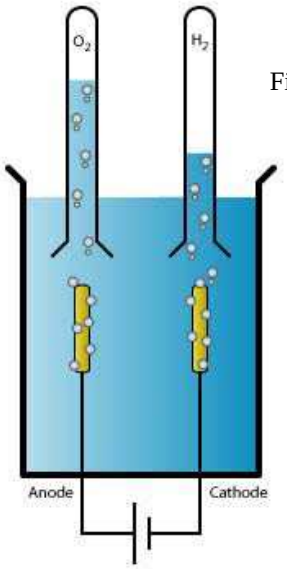



Fig. 3a : électrolyse de l'eau

| Charge électrique qui passe | Anode | Cathode | |
|---|---|---|---|
| $q$ | $m_A$ | $m_C$ | Masse |
| 1 | $M_A$ | $M_C$ | (Référence) |

Table 18a
Notion de quantité d'électricité

| Charge électrique qui passe | Anode | Cathode | |
|---|---|---|---|
| $q$ | $v_A$ | $v_C$ | Volume |
| 1 | $V_A$ | $V_C$ | (Référence) |

Tables 3b : définition selon Coulomb des charges électriques qui passent

| Charge qui passe | Temps | |
|---|---|---|
| 1 $I$ | 1 | |
| $q$ | $t$ | |

Table 4c : définition de l'intensité $I$ du courant électrique constant selon Coulomb

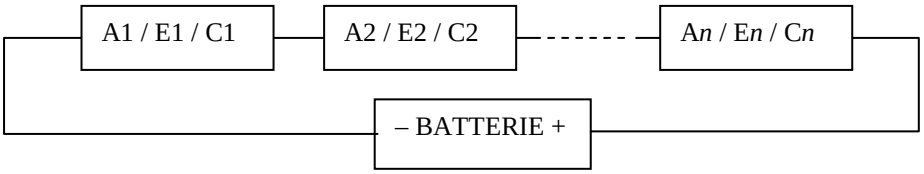



Fig 3b : électrolyseurs montés en série

Nord terrestre

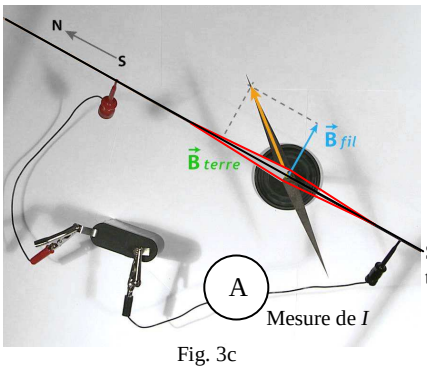



Fig. 3c

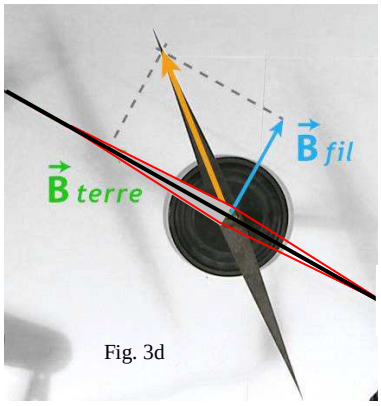



Fig. 3d

| Champ magnétique | Intensité au sens de Coulomb |
|---|---|
| $B_{fil}$ | 1 |
| β | $I$ |

Table 4d : principe de la "boussole à la tangente"

## §04- L'électricité, le travail et la chaleur

1. James Prescott JOULE était d'abord un chimiste, particulièrement intéressé par les chaleurs dégagée par les réactions chimiques. Il a étendu ses investigations à l'électricité puis à la mécanique. Voici trois de ses expériences fondamentales et les conclusions qu'il en a tirées. Son idée directrice était que le travail, l'énergie cinétique, la chaleur et l'électricité sont tous des manifestations de la consommation d'une quantité de quelque chose qu'on appellera plus tard énergie.

2. La figure 4a montre son premier centre d'intérêt : la chaleur dégagée dans les conducteurs électriques traversés par un courant. L'intuition initiale était
   1- si on double l'intensité en conservant la tension électrique et le temps de l'expérience alors la quantité de chaleur dégagée doublera.
   2- si on triple la tension électrique en conservant l'intensité et le temps de l'expérience alors la quantité de chaleur dégagée triplera.
   3- si on quadruple le temps de l'expérience en conservant la tension électrique et l'intensité alors la quantité de chaleur dégagée quadruplera.

   Ces trois réflexion suggérèrent une loi du genre

   chaleur dégagée = tension x intensité x temps.

   D'où le formule $U\,I\,t$ qu'il avait testée (fig. 4b).

   Les figures 4c et 4d montre son deuxième centre d'intérêt : le travail fourni par les moteurs électriques.

3. A la suite de ces premiers résultats ont émergé deux idées.
   1° Définir une fois pour toutes l'unité de $I$ qui rend la constante $\alpha$ égale à 1, et ce sera l'**Ampère** (symbole **A**).
   2° Monter des expériences établissant directement, sans passer par l'électricité, le lien direct entre travail et chaleur (figure 4e et 4f). En effet la comparaison des formules donne $m\,g\,h = \alpha\,U\,I\,t = \frac{\alpha}{\beta}\,Q$. La constante $J = \frac{\alpha}{\beta}$ semblait valoir entra 4 et 5.

4. Joule passa une bonne partie de sa carrière de chercheur sur ce thème. En effet, d'importentes difficultés techniques contrarièrent les travaux : ce sont ce qu'on appelle aujourd'hui les pertes d'énergie. Par exemple,
   - les moteurs ne commencent à tourner que si $U\,I$ dépasse un seuil, donc il faut du temps pour qu'il démarre donc une perte de quantité $U\,I\,t$ qui n'est pas converti en travail.
   - De même l'expérience de la figure 4a montre que tout conducteur électrique dégage de la chaleur quand le courant le traverse, donc que dans le moteur qui tourne une autre partie de quantité $U\,I\,t$ n'est pas converti en travail.
   - Les matières constituant le mtériel des calorimètres échangent de la chaleur avec l'eau qu'ils contiennent, et qu'il a fallu mesurer.
   - Enfin, aucune paroi de calorimètre n'est parfaite : lentement, de la chaleur s'échappe et il a fallu mesurer les partes de chaleur des calorimètre pour chiffrer les pertes de quantité $U\,I\,t$.

5. Conclusion : vers 1848, la communauté scientifique admit une équivalence entre travail et chaleur, avec le système d'unité d'aujourd'hui : temps en **s**, longueurs en **m**, masses en **kg**, tension électrique en **V**, intensité électrique en **A** et travail en **J**. Le coefficient $J$ de la table de proportion 4a est aujourd'hui estimé à $\boxed{J = 4{,}18399538\ \mathbf{J\ cal^{-1}}}$ (formule 4a).

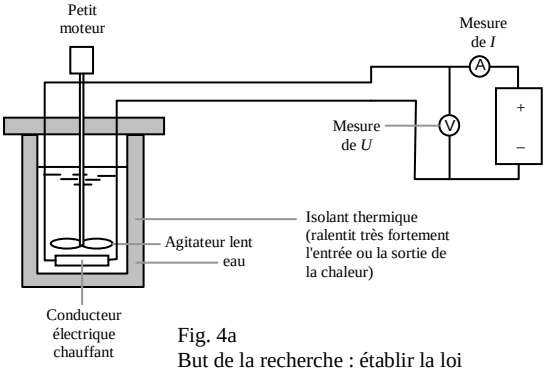



Fig. 4a
But de la recherche : établir la loi naturelle $Q = f(U,I, t)$,
la fonction $f$ étant à deviner.

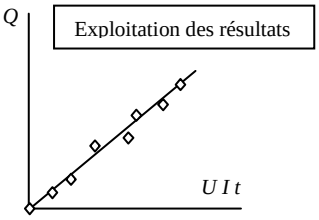



Fig. 4b
Modèle mathématique testé : $Q = \beta\ U\ I\ t$ où $\beta$ est une constante.
Unités de l'époque : $Q$ en **calories**, $U$ en **Volts**, $t$ en **secondes** et $I$ en **unité provisoire** (par exemple en mg d'argent déposé sur la cathode d'un électrolyseur $Ag/Agcl_{aqueux}/Ag$ par seconde)

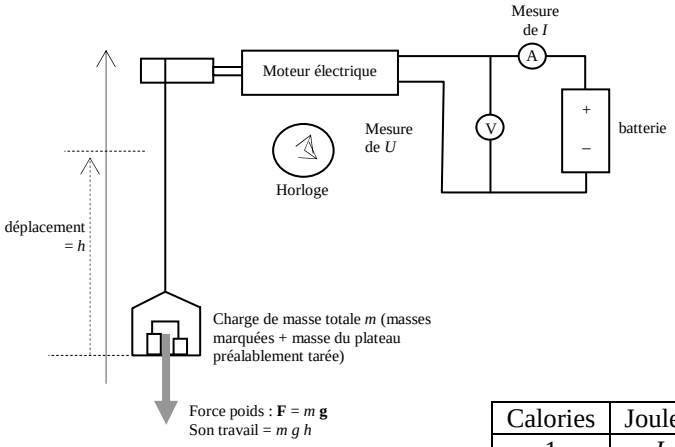



Fig. 4c
But de la recherche : établir la loi naturelle
$\sum W_{non\ cons} = f(U,I, t)$,
la fonction $f$ étant à deviner.

| Calories | Joules |
|---|---|
| 1 | *J* |
| *Q* | *W* |

Table 4a
Conversion entre Joules et calories

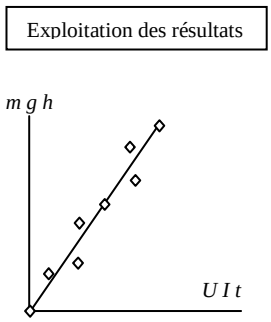



Fig. 4d
Modèle mathématique testé : $m\ g\ h = \alpha\ U\ I\ t$ où $\alpha$ est une constante.
Unités de l'époque : $U$ en **Volts**, $t$ en **secondes**, $m$ en **kg**, $g$ en **m s**$^{-2}$, $h$ en **m** et $I$ en **unité provisoire** (par exemple en mg d'argent déposé sur la cathode d'un électrolyseur $Ag/Agcl_{aqueux}/Ag$)

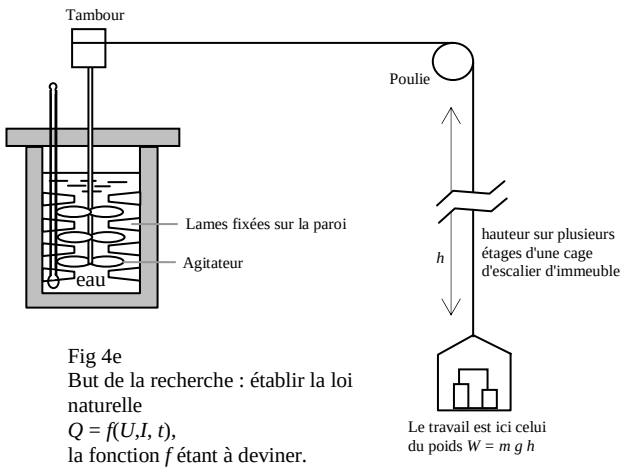



Fig 4e
But de la recherche : établir la loi naturelle
$Q = f(U,I, t)$,
la fonction $f$ étant à deviner.

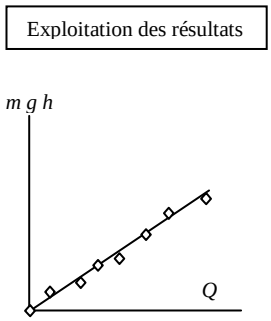



Fig 4f
Modèle mathématique testé : $m\ g\ h = J\ Q$.
Unités de l'époque : $t$ en **secondes**, $m$ en **kg**, $g$ en **m s**$^{-2}$, $h$ en **m**, donc $W = m\ g\ h$ en **Joules, symbole** J, $Q$ en **calories** et $I$ en **Ampères**, désormais définie. La valeur de $J$ est alors 4180 **J cal**$^{-1}$.

## §05- L'énergie et les unités en électricité

1. Le refus d'accompagner les valeurs chiffrées des grandeurs par leur unité dans les applications numériques des lois de la physique est une erreur. Par exemple, pour une vitesse constante la formule $V = \frac{x}{t}$ appliquée avec les valeurs $x$ = 50 **m** et $t$ = 4 **s** donne le calcul $V = \frac{50\ \mathbf{m}}{4\ \mathbf{s}} = \frac{50}{4}\frac{\mathbf{m}}{\mathbf{s}} = 12{,}5\ \frac{\mathbf{m}}{\mathbf{s}}$.

   Bien entendu, pas question d'écrire les unités dans les formules littérales comme $V = \frac{x}{t}$ et les enfants comprennent tous spontanément les risques de confusion.
   L'écriture en "grasses" les unités est justifié par le fait que dans les calculs numériques les grandeurs jouent le rôle des vecteurs unitaires dans les espaces vectoriels, les nombres jouant celle des coordonnées, et que les unités comme les vecteurs peuvent faire l'objet d'opérations au même titre que les nombres (théorie du calcul tensoriel).

2. **Les conversions**
   Les conversions d'unité et sous-unités sont souvent ratées par les enfants. Sauf chez mes élèves depuis que je leur avais recommandé de dresser des tableaux de proportion (§XX). Par exemple pour convertir 52400 **mm** en **m** on dresse le tableau 5a en se posant la question "combien de **mm** dans 1 **m** ?".
   De même, convertir 1000 calories en Joules donne le tableau 5f donc le résultat
   $\boxed{W = J\ \boldsymbol{Q} \text{ avec } J = 4{,}18399538 \text{ J cal}^{-1}}$, soit $W$ = 4183,99538 **J**.

### L'Ampère

3. Le Volt était aux débuts de l'électricité le pouvoir d'un élément de pile de Volta (figure 5a) de mettre en mouvement le fluide électrique, à une époque où nul n'en connaissait la nature. Nous savons que cette définition ne concerne que les piles avant qu'elle ne commence son effet, ce qu'on appelle la **force électromotrice**.
4. L'expérimentation des piles montra l'indépendance entre la force électromotrice mesurée, les dimensions des pièces et le volume ou la concentration de l'électrolyte, mais aussi la dépendance par rapport à la nature chimique de celui-ci et des électrodes.
5. A l'époque de Joule, il y avait pratiquement une unité de charge et une unité d'intensité par électrolyseur (§05). Joule était contraint d'en choisir une comme référence, donc ses résultats pour les effets mécanique et thermique (§04) de l'électricité pourraient être présentés par le tableau 5c ci-contre. Les physiciens de cette époque s'étaient concertés pour convenir un choix d'unité pour $I$ tel que si $W$ est en **Joules**, $U$ en **Volts** et $t$ en **secondes** alors $K$ vaut exactement 1, et que cette unité fut appelée **Ampère**.

### L'électron-Volt

6. La loi de Coulomb est en fait une définition des courants constants (l'adjectif "continu" habituel est incorrect). La table 10 donne la loi $Q = I\ t$ qui permet de définir le **Coulomb** à partir de l'**Ampère** et de la **seconde**.
   Jointe à la loi de Joule cela donne $W = U\ Q$ (table 20e). Une application chiffrée avec les unités montre que le **Joule** est la multiplication du **Volt** par le **Coulomb**.

   Si on dit *on appelle electron-Volt le travail subi par un électron traversant une tension de 1 Volt*, cela donne immédiatement
   $W = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ **Coulomb** x 1 **Volt** = $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ **Joule** d'où le tableau de conversion 20f.

| **mm** | **m** |
|---|---|
| 1000 | 1 |
| 52400 | *L* |

Table 5a
Conversion
d'unités

| Charge qui passe | Temps |
|---|---|
| *Q* | *t* |
| 1 *I* | 1 |

Table5b
Définition de
l'intensité
électrique

| **Joules** | **…** |
|---|---|
| *W* | *U I t* |
| *K* | 1 |

Table 5c
Définition de
l'Ampère

| Charge qui passe | Travail |
|---|---|
| *Q* | *W* |
| *K* | 1 *U* |

Table 5d
Définition du
Coulomb

| **Joules** | **…** |
|---|---|
| *Q* | *U I t* |
| *L* | 1 |

Table 5e Chaleur
et électricité

| **cal** | **J** |
|---|---|
| *Q* | *W* |
| 1 | *J* |

Table 5f
Chaleur et
travail

| e-Volts | Joules |
|---|---|
| 1 | $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ |
| $0{,}625 \cdot 10^{+19}$ | 1 |
| | |

Table 5g
Conversion entre e-Volts et Joules

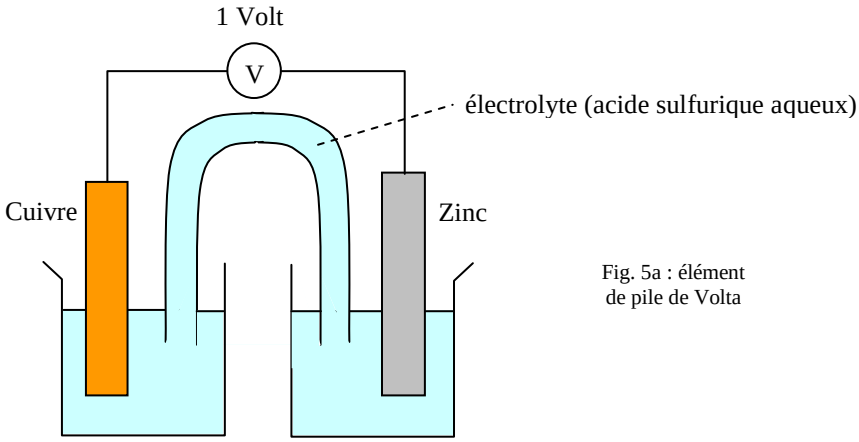



Fig. 5a : élément
de pile de Volta

**§06- Le voltmètre de Thomson**

Principe : c'est un condensateur dont une armature est fixe et l'autre mobile (elle peut tourner) suspendue à un fil de torsion fin et conducteur. Un dispositif de projection optique donne une image sur un écran dont le déplacement est proportionnel à la tension électrique mesurée.

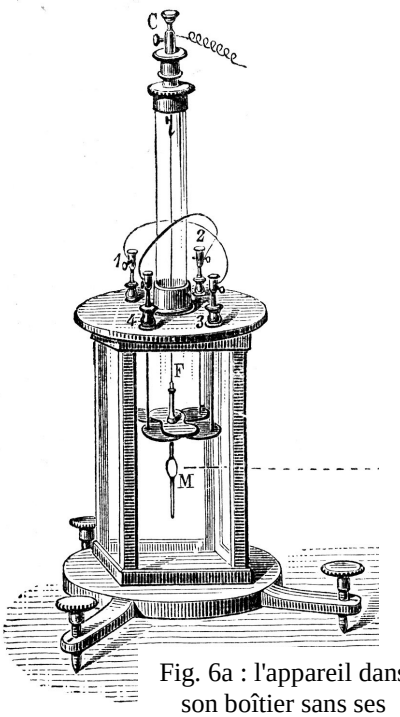



Fig. 6a : l'appareil dans son boîtier sans ses équipements

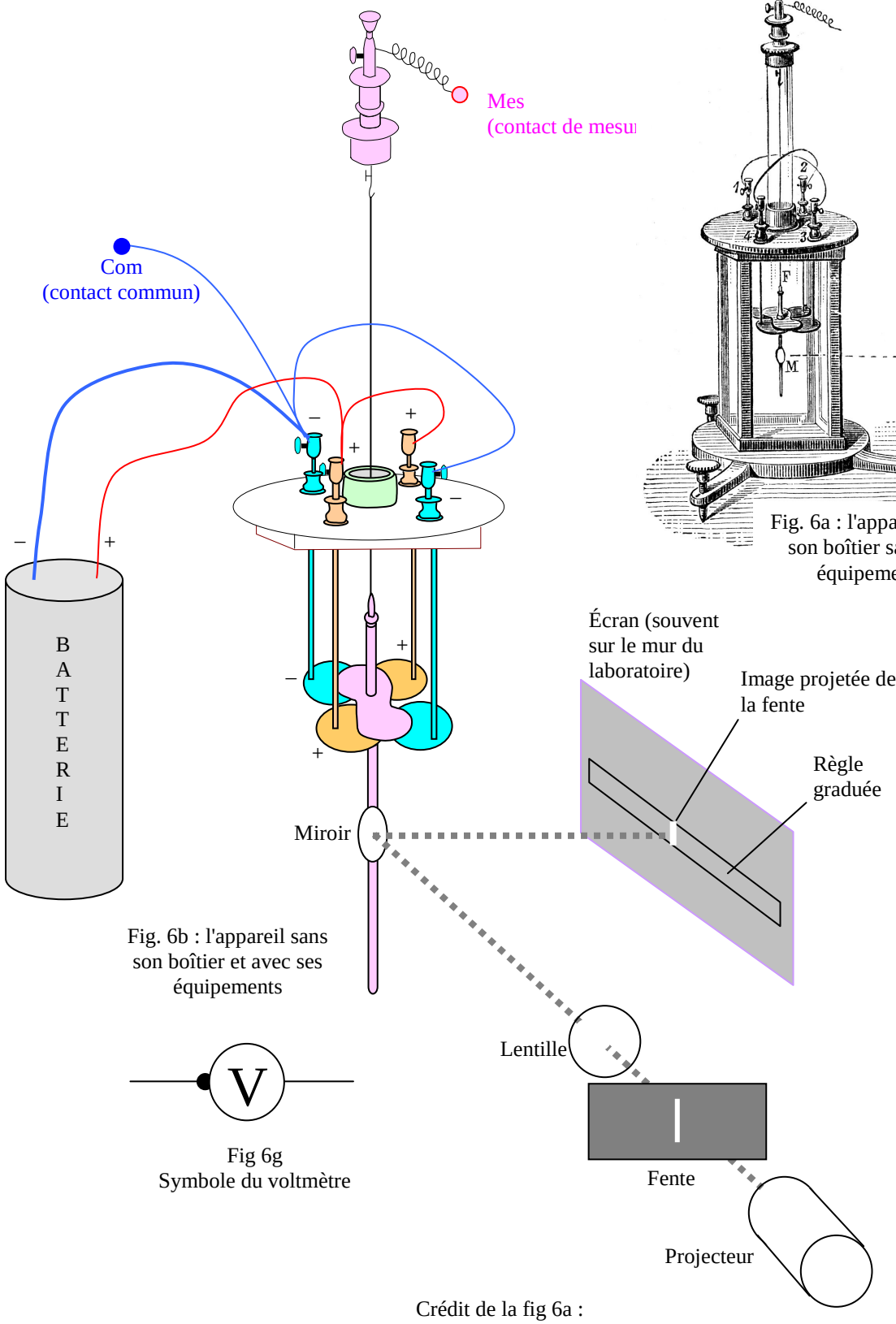
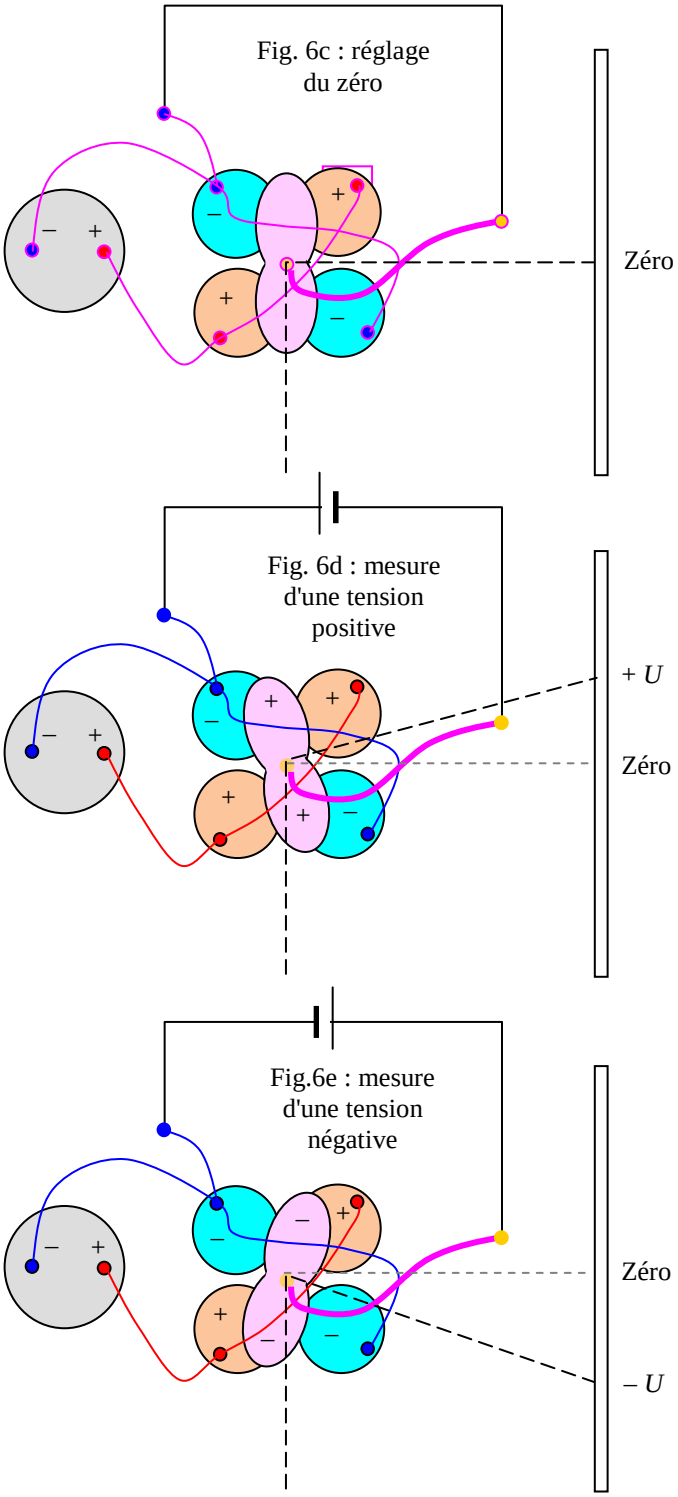
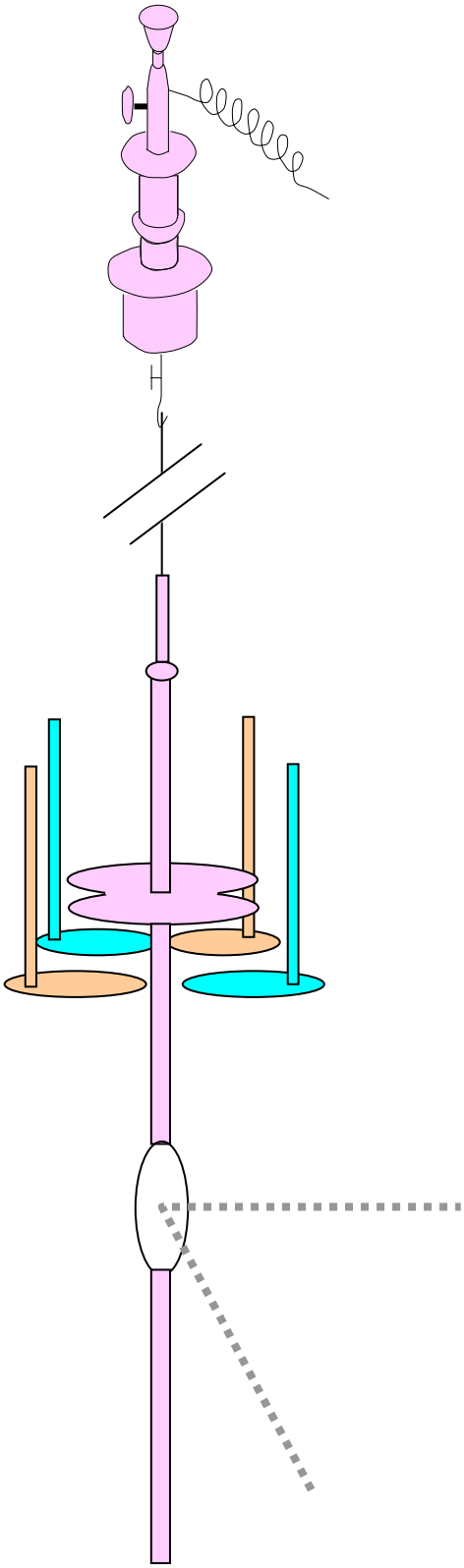



Fig. 6b : l'appareil sans son boîtier et avec ses équipements

Fig 6g
Symbole du voltmètre

Crédit de la fig 6a :
https://www.google.fr/search?q=gravure+%C3%A9lectrom%C3%A8tre+thomson&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwjbuZG02uvbAhWIWRQKHSelAM4QsAQIPQ&biw=1366&bih=611#imgdii=BgyprzKG37xDmM:&imgrc=p67VwTJ_wfyA7M:



Étalonnage de l'appareil

1- En tournant la pièce au sommet, on place l'image de la fente au centre de la règle graduée (fig. 21b).
2- On branche une batterie de force électromotrice connue *U* Volts (fig. Ann 4).
3- On trace un trait sous l'image de la fente et le nomme + *U*.
4- On branche la batterie dans l'autre sens (fig. Ann 5).
5- On trace un trait sous l'image de la fente et le nomme – *U*.

Fig. 6f :
les parties électriques

# La thermodynamique

## §07 Nature de la chaleur

1. L'étude des systèmes complexes en physique passe d'abord par une décomposition en pensée en sous-systèmes ou parties assez petites et les mouvements en succession de mouvements assez petits pour pouvoir les considérer comme des corps en translation. Se posent alors les quetions théoriques suivantes.
   - L'ensemble de systèmes peut-il être n'importe quoi ? Dans les conditions précédentes, oui.
   - Mais jusqu'à quelle échelle la taille des dits petits systèmes peut aller ? Existe-t-il un seuil vers les très petites échelles ? Oui, il existe un seuil : la visibilité des parties du système en mouvement à travers les instruments optiques, les microscopes en particulier.
2. On adopte le vocabulaire suivant :
   est **macroscopique** un mouvement visible directement ou à travers un instrument d'optique,
   est **microscopique** un mouvement non visible directement ou à travers un instrument d'optique.
   Au début du XIXe siècle deux écoles de physiciens étaient en concurrence sur **la nature de la chaleur**.

3. **Un retour sur les débuts de la thermodynamique**
   À la fin du XVIIIe siècle, deux théories dominaient les milieux scientifiques.
   **L'école latine**, française en particulier, enseignait que la chaleur est un fluide subtil (le *calorique* de masse volumique nulle) dont la quantité totale est toujours conservée et s'écoulant spontanément du chaud vers le froid. Un cause de chauffage (frottement ou réaction chimique ou encore courant électrique) était sensé libérer du calorique parce que sa température dépasse celle de tout son environnement.
   **L'école anglo-saxonne**, suivant l'idée générale qu'on recherche des explications le plus universellement applicables possibles, faisait de la chaleur un cas particulier d'énergie mécanique. Mais comme l'observation d'un corps immobile chaud ne montre pas plus de mouvement visible que les mêmes corps froids, les mouvements expliquant la chaleur ne pouvaient être que d'amplitude trop petite pour pouvoir être observés directement ou à travers un dispositif optique comme un microscope.

**Le juge dans cette dispute a été l'expérimentation**.

4. En 1824 Sadi Carnot écrit « La production de travail par une machine à feu est intimement liée au transport d'une certaine quantité de calorique du foyer au réfrigérant ; [...] la chaleur n'engendre de puissance motrice qu'à la condition de passer d'un corps chaud à un corps froid » (réflexions sur la puissance motrice du feu).
5. Benjamin Thomson, comte de **Rumford** fut impressionné par le bouillonnement de l'eau de refroidissement tant que dure l'alésage des fûts de canon des usines allemandes Krupp. Il pressentit dès lors en 1798 le principe d'équivalence de l'énergie en observant la production de chaleur lors du forage des canons.
6. **Davy**, l'inventeur de la lampe de mineur utilisable sans danger dans des zones grisoutées (1817), fit la même remarque quand on frotte l'un contre l'autre deux glaçons en 1799. Une conséquence prévisible de la théorie latine de la chaleur est que la poursuite de l'alésage des fûts de canons ou le frottement entre les deux glaçons finirait par devenir **adiabatiques** (sans dégagement de chaleur) par épuisement du calorique dans les zones de contact, ce qui n'a jamais été observé.
7. Le biologiste britannique **Brown** (figure 7c) observa au microscope dans des inclusions aqueuses fossiles l'agitation désordonnés de squelettes de bactéries mortes il y a plusieurs millions d'années, interprété par l'effet visible des collisions des molécules d'eau invisibles parce que trop petites.

8. En mécanique, pour les mouvements autres que les translations (toutes les parcelle du corps font simultanément le même déplacement), on divise en pensée le corps en parcelles suffisamment petites et pendant des temps assez courts pour pouvoir les considérer comme des parties de matière en translation.
9. Cette décomposition mentale peut aller jusqu'où dans les petites échelles de longueurs ? Jusqu'aux atomes ? Dans ce cas on franchirait le seuil entre le *microscopique* (mouvements invisibles directement ou à travers un dispositif optique) et le *macroscopique*. **Le mouvement brownien donne une idée de cette échelle seuil : en-dessous du micromètre**.

10. **Enrichissement du classement des énergies**
    Outre le classement en travaux non conservatifs, énergies potentielles et énergies cinétiques, il faut diviser chacune de ces classes en macroscopique et microscopique. La formuletion mathématique du théorème de la conservation de l'énergie devient alors complexe et on n'a pas pris l'habitude de l'écrire.

Fig. 7a : lampe de sûreté de Davy pour les mineurs

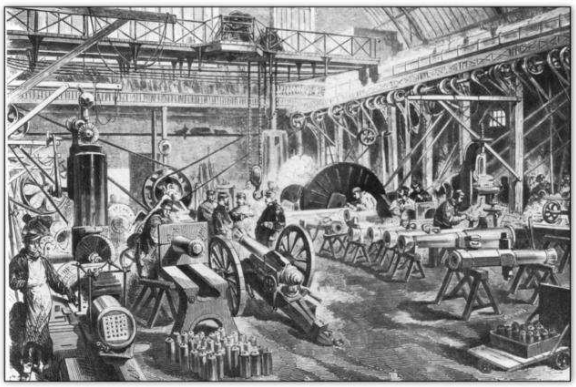


Fig. 7b : Industrie de canons, France, 1878

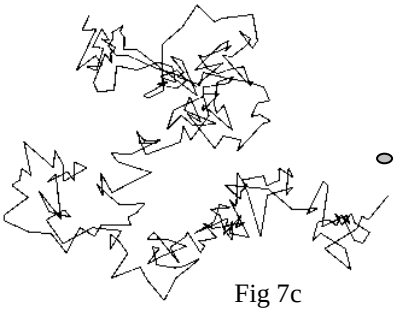


Fig 7c

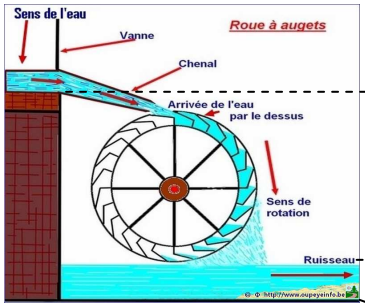



Fig. 7d : analogie entre la puissance motrice de l'eau et du calorique

Niveau haut (source chaude)

$Z_{haut} - Z_{bas}$
$(T_{chaud} - T_{froid})$

Niveau bas (source froide)

$Z_{haut}$ – zéro
$(T_{chaud}$ – zéro$)$

Niveau de la mer (zéro absolu)

Coefficient de Carnot :
Travail = $K\,(T_{chaud} - T_{froid})$
analogue à
Travail = $m\,g\,(Z_{haut} - Z_{bas})$

Rendement maximal de Carnot :
Travail max = $K\,(T_{chaud} - T_{froid})$ analogue à
Travail = $m\,g\,(Z_{haut} - Z_{bas})$

$$\frac{\text{Travail}}{\text{travail max}} = \frac{m\,g\,(Z_{haut} - Z_{bas})}{m\,g\,(Z_{haut} - \text{zéro})} = \frac{Z_{haut} - Z_{bas}}{Z_{haut}}\left(\frac{T_{chaud} - T_{froid}}{T_{chaud}}\right)$$

## §08 Invention de l'entropie

1. Soit un système physique isolé dont les températures des parties sont variées (figure 8a).
2. Notion : un **système physique isolé** n'échange pas de chaleur avec son environnement.
3. Si un système est mentalement divisé en sous-systèmes numéros 1, 2, … $N$ alors son énergie interne thermique a une variation nulle alors que chacune de ses parties en échange avec les autres :
   $\mathrm{d}Q = \mathrm{d}Q_1 + \mathrm{d}Q_2 \ldots + \mathrm{d}Q_N = 0$.
4. Nous savons que les températures des diverses parties $T_n$ évoluent toutes vers une température commune limite $T$. Divisons les deux membres par cette température :
   $\frac{\mathrm{d}Q_1}{T} + \frac{\mathrm{d}Q_2}{T} \ldots + \frac{\mathrm{d}Q_N}{T} = 0$.
5. Nous savons aussi que cette température $T$ est quelque part entre la plus chaude des $T_n$ et la plus froide. Nous savons encore que les parties chaudes perdent de la chaleur et que les froides en gagnent donc la formule peut s'écrire aussi
   $$\underbrace{\sum_{\text{chaudes}} \frac{\mathrm{d}Q_n}{T}}_{\substack{\text{Quotients}\\ \text{négatifs}}} + \underbrace{\sum_{\text{froides}} \frac{\mathrm{d}Q_n}{T}}_{\substack{\text{Quotients}\\ \text{positifs}}} = 0$$
6. Il est naturel de remplacer le diviseur commun $T$ par les températures initiales puisque nous sommes en début du processus d'égalisation des températures. Mais alors pour les parties froides le remplacement de $T$ par $T_n$ plus petit agmente l'importance du quotient $\frac{\mathrm{d}Q_n}{T}$ alors que pour les parties chaudes le remplacement de $T$ par $T_n$ plus grand diminue l'importance du quotient $\frac{\mathrm{d}Q_n}{T}$. À droite nous n'avons plus "= 0", mais "⩾ 0" :
7. $\sum_{\text{chaudes}} \frac{\mathrm{d}Q_n}{T} + \sum_{\text{froides}} \frac{\mathrm{d}Q_n}{T} \geqslant 0$.
8. Nous avons affaire à une nouvelle grandeur $S$, nommée **entropie** par CLAUSIUS dont la variation est définie par $\mathrm{d}S = \sum_{\text{chaudes}} \frac{\mathrm{d}Q_n}{T} + \sum_{\text{froides}} \frac{\mathrm{d}Q_n}{T} = \sum_{\text{parties}} \frac{\mathrm{d}Q_n}{T}$.
9. Par passage à la limite des parties aussi proches du volume nul qu'on veut, on passe de la somme à l'intégrale (§XX) et on conclut ceci.
   $\boxed{\text{La variation de l'entropie du système } \delta S = \sum_{\text{toutes les parties du système}} \frac{\mathrm{d}Q_n}{T} \text{ est positive ou nulle}}$.
   Cette expression est la description mathématique de l'irréversibilité de l'évolution spontanée des températures d'un système isolé, en entendant par "isolé" le fait que la quantité de chaleur qu'il possède ne varie pas.
10. Entropie de changement d'état : la chaleur échangée par une matière pure en changement d'état, du fait que sous une pression donnée la température est constante, est $\delta Q = n\,L$ où $n$ est le nombre de moles et $L$ la chaleur spécifique (chaleur latente) de changement d'état par unité de masse. On a donc $\boxed{\mathrm{d}S = \frac{n\,L}{T}}$.
11. Entropie de changement de température : la chaleur échangée par une matière (pure ou non) est proportionnelle à la masse et à la variation de température $\delta Q = n\,C\,\mathrm{d}T$ donc $\mathrm{d}S = n\,C\,\frac{\mathrm{d}T}{T}$ donc
    $\boxed{\mathrm{d}S = n\,C\,\mathrm{d}\ln T}$.

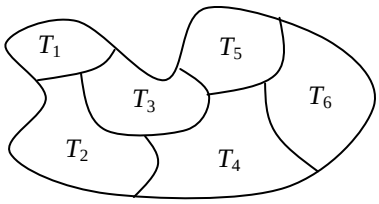
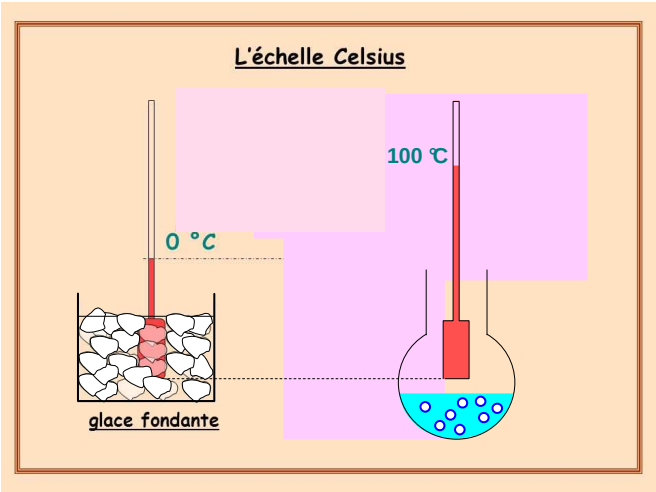
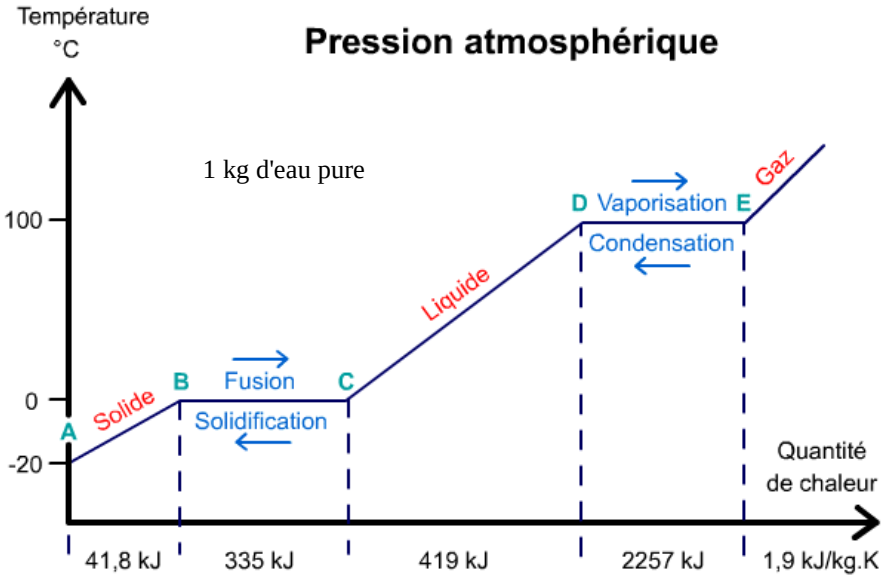

$T_1$
$T_5$
$T_3$
$T_6$
$T_2$
$T_4$

Fig 8a


L'échelle Celsius
100 °C
0 °C
glace fondante


Température
°C
Pression atmosphérique
1 kg d'eau pure
100
0
-20
A
B
C
D
E
Solide
Fusion
Solidification
Liquide
Vaporisation
Condensation
Gaz
Quantité
de chaleur
41,8 kJ
335 kJ
419 kJ
2257 kJ
1,9 kJ/kg.K

## §09 Premier principe de la thermodynamique

1. La démonstration précédente peut être recommencée à partir de l'hypothèse d'une variation de la quantité de chaleur contenue dans le système. Nommons d$Q$ cette variation. Le système n'est plus isolé thermiquement donc la première équation doit être écrite corrigée de cette variation d$Q$ : $\sum \mathrm{d}Q_{i\ \text{froides}} + \sum \mathrm{d}Q_{i\ \text{chaudes}} = \mathrm{d}Q$.
2. La division par la température finale $T$ donne alors $\sum \frac{\mathrm{d}Q_{i\ \text{froides}}}{T} + \sum \frac{\mathrm{d}Q_{i\ \text{chaudes}}}{T} = \frac{\mathrm{d}Q}{T}$.
3. La substitution du diviseur commun $T$ par les températures initiales augmentent le total des deux sommes à gauche : $\sum \frac{\mathrm{d}Q_{i\ \text{froides}}}{T_{i\ \text{froides}}} + \sum \frac{\mathrm{d}Q_{i\ \text{chaudes}}}{T_{i\ \text{chaudes}}} = \frac{\mathrm{d}Q}{T} + \varepsilon$, réécrit $\sum \frac{\mathrm{d}Q_i}{T_i} = \frac{\mathrm{d}Q}{T} + \varepsilon$ où $\varepsilon$ est une quantité positive.
4. Premier cas : d$Q$ est algébriquement positif : alors on retrouve la loi de croissance de l'entropie.
5. Deuxième cas : d$Q$ est algébriquement négatif : alors intervient une subtilité de raisonnement.

- Si $\frac{\mathrm{d}Q}{T}$ est (au signe près) moins important que $\varepsilon$ alors $\frac{\mathrm{d}Q}{T} + \varepsilon$ est algébriquement positif et on retrouve la loi de croissance de l'entropie.
- Si $\frac{\mathrm{d}Q}{T}$ est (au signe près) plus important que $\varepsilon$ alors $\frac{\mathrm{d}Q}{T} + \varepsilon$ est algébriquement négatif et là l'entropie décroît.

6. Conséquence : il existe un seuil en-dessous duquel une variation de la quantité de chaleur du système, *quelque soit son signe*, le laisse soumis à la loi de croissance de l'entropie, ce qu'on appelle en thermodynamique un **processus réversible**.
7. Considérons maintenant l'énergie interne $U$ du système. En physique lorsque deux grandeurs sont dépendantes l'une de l'autre, en-dessous d'un certain seuil, les petites variations sont assimilables comme proportionnelles (§M01). Supposons donc l'énergie interne et l'entropie physiquement reliés. Le principe général précédent donne une loi du genre $\mathrm{d}S = k\,\mathrm{d}U$.
8. Considérons une situation dans laquelle l'énergie interne du système ne varie que si l'environnement varie, ce qu'on appelle un système **quasi-isolé**.
   1- Au début du processus, l'énergie interne est stable.
   2- Un petit changement se produit dans l'environnement du système.
   3- Le système réagit : dans quelle mesure son énergie interne et son entropie vont-elles varier ?
9. Imaginons deux petits changements de sens opposé dans l'environnement, nommés $\mathrm{C}^+$ et $\mathrm{C}^-$.
10. Alors les deux variations correspondantes de l'énergie interne $\mathrm{d}^+U$ et $\mathrm{d}^-U$ sont de signe algébrique opposé.
11. ***Première situation*** : $\frac{\mathrm{d}Q}{T}$ est en-dessous du seuil $\varepsilon$ : alors les changements $\mathrm{C}^+$ et $\mathrm{C}^-$ sont sans effet sur l'entropie ou induisent une croissance de celle-ci. Dans la formule de la ligne 7, la seule valeur qui convienne pour $k$ est zéro, donc tout se passe comme si l'énergie interne varie alors que l'entropie reste fixe, ce qu'on écrit symboliquement $\mathrm{d}U = (\mathrm{d}U)_S$. Si on veut exprimer les effets des variations d$x_i$ des grandeurs $x_i$ ayant une incidence sur celle de l'énergie interne, alors si celles-ci sont assez petites (§M01) on admet que leurs effets sont proportionnels, ce qu'on écrit $(\mathrm{d}U)_S = \sum_i X_i\,\mathrm{d}x_i$.
12. Cette situation est appelée d'après la ligne 6 **processus réversible**.
13. ***Deuxième situation*** : $\frac{\mathrm{d}Q}{T}$ est au-dessus du seuil $\varepsilon$ : alors le raisonnement précédent est inapplicable. Il faut donc corriger la formule précédente des effets sur l'énergie de la variation l'entropie et écrire $\mathrm{d}U = \sum_i X_i\,\mathrm{d}x_i + K\,\mathrm{d}S$.
14. Cette situation est appelée **processus irréversible**.
15. Mais d'après CLAUSIUS le coefficient multiplicateur de d$S$ est la température, donc $\mathrm{d}U = \sum_i X_i\,\mathrm{d}x_i + T\,\mathrm{d}S$.
16. En thermodynamique, la grandeur $x_i$ intervenant le plus fréquemment est le volume $V$ des corps. Or le travail d'une force pressante est $\pm P\,\mathrm{d}V$ le signe dépendant du contexte physique du calcul. On sait par expérience (brusque compression ou brusque détente d'un gaz) que l'énergie interne $U$ du système diminue pendant les dilatations (augmentation du volume) donc le signe est moins et on retient $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \sum_{\text{autres causes}} X_i\mathrm{d}x_i$
17. Cette expression est connue comme l'**identité fondamentale de la thermodynamique**.
    Elle est aussi désignée comme le **premier principe de la thermodynamique**.
18. Les grandeurs $X_i$ les plus courantes sont les concentrations des composants d'un mélange chimique, la susceptibilité magnétique, la permittivité électrique, la tension superficielle, etc.

Rudolf Clausius

Définition : $\delta Q$ = petite variation de la chaleur

$$\sum \delta Q_{i\ \text{froides}} + \sum \delta Q_{i\ \text{chaudes}} = \delta Q$$

démonstration mathématique en 1850

$$\sum \frac{\delta Q_{i\ \text{froides}}}{T_{i\ \text{froides}}} + \sum \frac{\delta Q_{i\ \text{chaudes}}}{T_{i\ \text{chaudes}}} = \frac{\delta Q}{T} + \varepsilon$$

Toujours positif

Positif ou négatif

Il nomme cette grandeur **variation de l'entropie**. On l'écrit $\delta S$

Dans un corps quasi-isolé

Les parties chaudes se refroidissent

Les parties froides se réchauffent

Constat expérimental aussi vieux que l'invention du feu

Deux cas

$\delta Q \geqslant 0$

$\frac{\delta Q}{T} \geqslant 0$

$\delta Q \leqslant 0$

Deux cas

$\delta Q$ moins important que $\varepsilon$

$\delta Q$ plus important que $\varepsilon$

$\frac{\delta Q}{T} + \varepsilon \leqslant 0$

$\frac{\delta Q}{T} + \varepsilon \geqslant 0$

L'entropie est croissante : $\delta S \geqslant 0$

L'entropie est décroissante : $\delta S \leqslant 0$

On dit que le processus est inversible

## §10 Enthalpie

1. Étymologie : ce mot vient du préfixe *en-* et du grec *thalpein* : « chauffer ».
2. La définition de ce mot est attribuée à Kamerlingh ONNES (1853-1926), l'inventeur de la supraconductivité.
3. Soit un système à la température $T$ et sous la pression $P$ et son environnement à la température $T'$ et sous la pression $P'$, le tout étant isolé au sens que l'énergie du tout $U + U'$ est constante : $\mathrm{d}U + \mathrm{d}U' = 0$ . Uniquement pour l'environnement détaillons selon l'identité fondamentale de la thermodynamique (§09) :
   $\mathrm{d}U + T' \mathrm{d}S' - P' \mathrm{d}V' = 0$.
4. Cherchons l'expression mathématique de la chaleur $\mathrm{d}Q' = T' \mathrm{d}S'$ échangée par l'environnement en l'absence de toute variation autre que celle du volume :
   $\mathrm{d}U + \mathrm{d}Q' - P' \mathrm{d}V' = 0$.
5. Si le tout est isochore (le volume est constant) alors $\mathrm{d}V + \mathrm{d}V' = 0$ donne
   $\mathrm{d}U + \mathrm{d}Q' + P' \mathrm{d}V = 0$.
6. Si la pression est égale des deux côté de la frontière du système (pression uniforme) $P = P'$ donc
   $\mathrm{d}U + \mathrm{d}Q' + P \mathrm{d}V = 0$.
7. Identifiant la variation de la quantité de chaleur de l'environnement
   $\mathrm{d}Q' + (\mathrm{d}U + P \mathrm{d}V) = 0$.
8. Enfin, si la pression reste stable (processus isobare)
   $\mathrm{d}Q' + \mathrm{d}(U + P V) = 0$.
9. La chaleur échangée par l'environnement est l'opposé algébrique de la variation de la grandeur $\boxed{H = U + P V}$ nommée **enthalpie** du système. Ce mot en grec veut dire "se chauffer". En effet, les personnes qui se réchauffent auprès d'un poêle font partie de l'environnement du système charbon & air !
10. Considérons maintenant l'évolution de l'enthalpie dans des circonstances quelconques. Une petite variation (M01) donne $\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}P \cdot V + P \cdot \mathrm{d}V$. Le détail de la variation de $U$ donne $\mathrm{d}U = T \mathrm{d}S - P \mathrm{d}V + \sum X_i \mathrm{d}x_i$ donc le travail $P \mathrm{d}V$ disparaît du calcul : $\boxed{\mathrm{d}H = T \mathrm{d}S + V \mathrm{d}P + \sum X_i \mathrm{d}x_i}$ .
11. Les changements d'état sont classés par enthalpie croissante sur la figure 10a.

## §11 L'énergie libre

1. Soit un système à la température $T$ et son environnement à la température $T'$.
2. Hypothèse : le tout est isolé au sens que son énergie $U + U'$ est constante : $\mathrm{d}U + \mathrm{d}U' = 0$ .
3. Cherchons l'expression mathématique du travail échangé par l'environnement. On adapte l'expression de la variation de l'énergie interne de l'environnement (§09) à toutes les espèces de travaux autres que ceux générés par le changement de volume : $\mathrm{d}U' = T'\,\mathrm{d}S' + \mathrm{d}W'$.
4. Hypothèse : le tout est en équilibre thermodynamique (pas de variation de son entropie) alors $\mathrm{d}S + \mathrm{d}S' = 0$ donne $\mathrm{d}U' = T'(-\mathrm{d}S') + \mathrm{d}W' = 0$ donc $\mathrm{d}U - T'\,\mathrm{d}S + \mathrm{d}W' = 0$.
5. Hypothèse : la température est égale des deux côté de la frontière du système (température homogène)
   $T = T'$ donc $\mathrm{d}U - T\,\mathrm{d}S + \mathrm{d}W' = 0$.
6. Hypothèse : le processus est isotherme (la température ne varie pas) alors (§XX) $\mathrm{d}(T\,S) = \mathrm{d}T \cdot S + T\,\mathrm{d}S$ avec $\mathrm{d}T$ nulle, donc $\mathrm{d}(U - T\,S) + \mathrm{d}W' = 0$.
7. Le travail échangé par l'environnement est donc l'opposé algébrique de la variation de la grandeur $\boxed{F = U - T\,S}$ nommée **énergie interne libre** et parfois **énergie de HELMHOLTZ** du système.
8. Considérons maintenant l'évolution de l'enthalpie dans des circonstances quelconques. Une petite variation (M01) donne $\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - \mathrm{d}T \cdot S - T \cdot \mathrm{d}S$. Le détail de la variation de $U$ donne $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \sum X_i\,\mathrm{d}x_i$ donc la chaleur $T\,\mathrm{d}S$ disparaît du calcul : $\boxed{\mathrm{d}F = -P\,\mathrm{d}V + \sum X_i\,\mathrm{d}x_i}$ .

## §12 L'enthalpie libre.

1. Considérons un système A à la température $T$ et son environnement A' à la température $T'$.
2. Hypothèse : le processus est réversible (§09), donc le tout obéit à la loi de croissance de l'entropie.
3. Estimer l'entropie d'un tout comme celui-ci est une difficulté : en effet, il faut considérer non seulement les grandeurs physiques du système qui nous intéresse, mais aussi de tout ce qui l'entoure. Aussi les usagers du second principe de la thermodynamique ont-ils cherché une loi dérivée ne faisant intervenir que les grandeurs du seul système.
4. Détaillant la formule fondamentale du §19, nous avons donc $\mathrm{d}U + T' \,\mathrm{d}S' - P' \,\mathrm{d}V' = 0$.
5. Le tout (ligne 2) obéit à la loi de croissance de l'entropie : $\mathrm{d}S_{\text{A et A'}} \geqslant 0$.
6. Vu l'additivité de l'entropie, $\mathrm{d}S_{\text{A et A'}} = \mathrm{d}S + \mathrm{d}S'$ donc $\mathrm{d}S' = \mathrm{d}S_{\text{A et A'}} - \mathrm{d}S$ donc
   $\mathrm{d}U + T' \,\mathrm{d}S_{\text{A et A'}} - T' \,\mathrm{d}S - P' \,\mathrm{d}V' = 0$.
7. Hypothèse : le système et son environnement sont à la même température (température uniforme)
   $\mathrm{d}U + T \,\mathrm{d}S_{\text{A et A'}} - T \,\mathrm{d}S - P' \,\mathrm{d}V' = 0$.
8. Hypothèse : le volume du tout est constant (processus isochore)
   $\mathrm{d}U + T \,\mathrm{d}S_{\text{A et A'}} - T \,\mathrm{d}S + P' \,\mathrm{d}V = 0$.
9. Hypothèse : la pression est égale des deux côté de la frontière du système (pression uniforme)
   $\mathrm{d}U + T \,\mathrm{d}S_{\text{A et A'}} - T \,\mathrm{d}S + P \,\mathrm{d}V = 0$.
10. Si à gauche on enlève le terme algébriquement positif $T\,\delta S_{\text{A et A'}}$ l'égalité devient l'inégalité
    $\mathrm{d}U - T \,\mathrm{d}S + P \,\mathrm{d}V \leqslant 0$.
11. Hypothèse : la pression et la température sont constants (processus isobare et isotherme)
    $\mathrm{d}(U - T\,S + P\,V) \leqslant 0$.
12. La quantité $\boxed{G = U - T\,S + P\,V}$ nommée **enthalpie libre** et parfois **énergie interne libre de GIBBS** est toujours déroissante, donc $\boxed{\delta G \leqslant 0}$.

    La **loi de décroissance de l'enthalpie libre** est la version pratique de la loi de croissance de l'entropie.
13. Considérons maintenant l'évolution de l'enthalpie libre dans des circonstances quelconques. Une petite variation (M01) donne $\mathrm{d}G = \mathrm{d}U - \mathrm{d}T \cdot S - T\,\mathrm{d}S + \mathrm{d}P \cdot V + P \cdot \mathrm{d}V$. Le détail de la variation de $U$ donne $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \sum X_i \,\mathrm{d}x_i$ donc le travail $P\,\mathrm{d}V$ et la chaleur $T\,\mathrm{d}S$ disparaissent du calcul :

    $\boxed{\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \sum X_i \,\mathrm{d}x_i}$.

## §13 Potentiel chimique

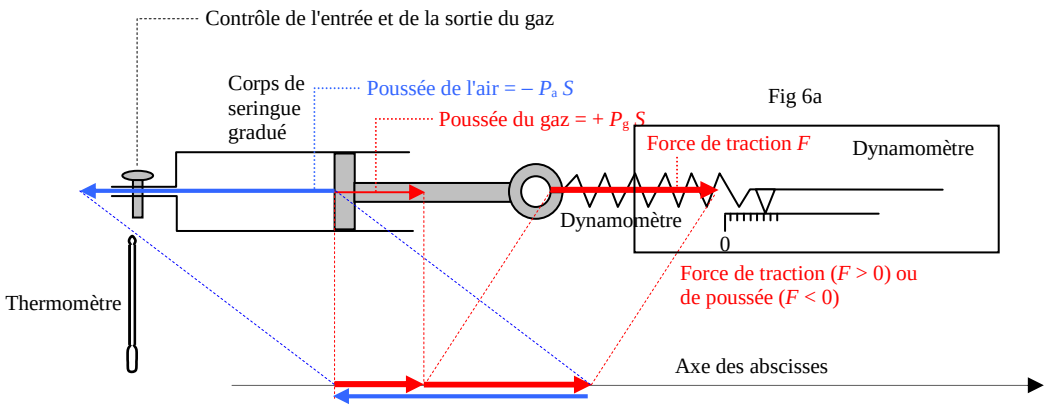
1. Rappelons la formule du premier principe de la thermodynamique (§09) : $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \sum X_i\,\mathrm{d}x_i$.
2. Parmi les $x_i$ il y a les quantité de matières (exprimées en moles, §XX) des composants chimiques. Les multiplicateurs $X_i$ sont appeléd potentiels chimiques.
3. Si on nomme $n_i$ les nombre de moles et $\mu_i$ les potentiels chimiques, alors la formule de la ligne 1 s'adapte ainsi : $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \sum \mu_i\,\mathrm{d}n_i + \sum X_k\,\mathrm{d}x_k$.
4. Soit maintenant un système A et son environnement A'. On s'intéresse aux conséquences énergétiques des échanges de matières par l'environnement.
5. Pour l'environnement, $\mathrm{d}U' = T'\,\mathrm{d}S' - P'\,\mathrm{d}V' + \sum \mu'_i\,\mathrm{d}n'_i + \sum X'_k\,\mathrm{d}x'_k$.
6. Hypothèse : l'ensemble A et A' est isolé, donc $\mathrm{d}U + \mathrm{d}U' = 0$.
   En conséquence, $\mathrm{d}U + T'\,\mathrm{d}S' - P'\,\mathrm{d}V' + \sum \mu'_i\,\mathrm{d}n'_i + \sum X'_k\,\mathrm{d}x'_k = 0$.
7. Hypothèses : le tout est en équilibre thermodynamique, donc $\mathrm{d}S + \mathrm{d}S'$ est nulle.
8. En conséquence, $\mathrm{d}U - T'\,\mathrm{d}S - P'\,\mathrm{d}V' + \sum \mu'_i\,\mathrm{d}n'_i + \sum X'_k\,\mathrm{d}x'_k = 0$.
9. Hypothèse : le tout est isochore, donc $\mathrm{d}V + \mathrm{d}V' = 0$, donc $\mathrm{d}U - T'\,\mathrm{d}S + P'\,\mathrm{d}V + \sum \mu'_i\,\mathrm{d}n'_i + \sum X'_k\,\mathrm{d}x'_k = 0$.
10. Hypothèse : Les quantités globales des composants sont constantes, donc $\mathrm{d}n_i + \mathrm{d}n'_i = 0$ donc
    $\mathrm{d}U - T'\,\mathrm{d}S + P'\,\mathrm{d}V - \sum \mu'_i\,\mathrm{d}n_i + \sum X'_k\,\mathrm{d}x'_k = 0$.
11. Hypothèse : la température, la pression et les potetiels chimiques sont uniformes : $T = T'$, $P = P'$ et, pour tout $i$ on a $\mu_i = \mu'_i$ donc $\mathrm{d}U - T\,\mathrm{d}S + P\,\mathrm{d}V - \sum \mu_i\,\mathrm{d}n_i + \sum X'_k\,\mathrm{d}x'_k = 0$.
    Hypothèse : il n'y a pas de variation des grandeurs physiques autres que l'entropie, le volume ou les nombres de moles, donc $\mathrm{d}U - T\,\mathrm{d}S + P\,\mathrm{d}V - \sum \mu_i\,\mathrm{d}n_i = 0$.
12. Hypothèse : la pression, la température et les potetiels chimiques sont constants, donc
    $\mathrm{d}(U - T\,S + P\,V - \sum \mu_i\,n_i) = 0$.
13. La grandeur entre parenthèse n'a pas de nom ni de symbole particuliers. Elle est un analogue chimique de l'énergie libre $F$ de Gibbs : on va la nommer $\Phi$. On a donc $\boxed{\Phi = U - T\,S + P\,V - \sum \mu_i\,n_i}$.
14. Considérons maintenant l'évolution de l'enthalpie libre dans des circonstances quelconques. Une petite variation (M01) donne $\mathrm{d}\Phi = \mathrm{d}U - T\,\mathrm{d}S - \mathrm{d}T\,S + P\,\mathrm{d}V + \mathrm{d}P\,V + \sum \mu_i\,\mathrm{d}n_i - \sum \mathrm{d}\mu_i\,n_i$. Le détail de la variation de $U$ donne $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \sum X_i\,\mathrm{d}x_i$ donc il reste $\boxed{\mathrm{d}\Phi = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P - \sum n_i\,\mathrm{d}\mu_i}$.

## §14- Équation d'état des gaz parfaits

1. Elle est née de l'étude expérimentale (figure 6a) associée à l'émergence de la théorie moléculaire (§15).

2. Selon le sens par rapport à l'axe des abscisses, les forces sont comptées positivement ou négativement.

3. Calcul de la pression du gaz : $P^{\text{gaz}}$ est la solution de l'équation $P^{\text{gaz}} S - P^{\text{atmosphère}} S + F = 0$.
4. Une algèbre donne par addition aux deux membres de $P^{\text{atmosphère}} S$ puis soustraction de $F$, la formule $P^{\text{gaz}} S = P^{\text{atmosphère}} S - F$ puis par division des deux membres par l'aire $S$ donne $P^{\text{gaz}} = \dfrac{P^{\text{atmosphère}} S - F}{S}$.
5. Les résultats sont représentables graphiquement ainsi (figure 6b).
6. Les droites ont comme équation (table de proportion 6a) $P\,V = a\,(\theta - \theta_0)$.
7. La valeur $b$ se lit sur l'intersection avec l'axe des ordonnées. La valeur $a$ est le coefficient directeur. C'est ainsi que la valeur $\theta_o = -273{,}15$ °C qu'on appelle le **zéro absolu** a été établie expérimentalement par extrapolation. On a donc $T$ (en **Kelvins**) = $\theta$ (en **°C**) + 273,15.
8. La convergence des droites (à raison d'une par gaz ou mélange de gaz) vers ce point suggère que cette température est une constante universelle de la physique.
9. **Les progrès simultanés de la chimie et de la physique des gaz** ont démontré (§XX) que le coefficient $a$ de l'équation $P\,V = a\,(\theta - \theta_0)$ est proportionnel au nombre $n$ de moles de molécules du gaz toutes espèces confondues, le coefficient de proportionnalité $R$ étant le même pour tous les gaz : $P\,V = n\,R\,(\theta - \theta_0)$.
10. Si on écrit $T$ la température entre parenthèses on trouve $\boxed{P\,V = n\,R\,T}$ qui est l'**équation d'état des gaz parfaits**.
11. L'adjectif "parfait" laisse entendre que les gaz réels n'obéissent pas tout à fait à cette loi. C'est vrai. La condition essentielle à vérifier est que le gaz soit dans des conditions loin de celle de la condensation (liquéfaction ou sublimation).



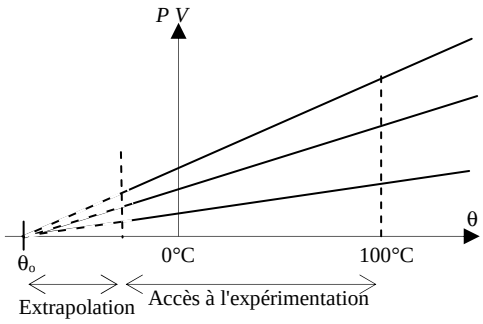




Fig. 6b

| Horizontalement | Verticalement |
|---|---|
| $\theta - \theta_o$ | $P$ $V$ |
| 1 | 1 $a$ |

Table 6a

## §15- Gaz parfaits et théorie moléculaire

1. Vocabulaire : un gaz est dit **monoatomique** si chacune de ses molécules est composée d'un seul atome.
2. **Hypothèse de départ** (figure 7a) : **un gaz est un ensemble de molécules séparées les unes des autres par de l'espace vide et ces molécules circulent en ligne droite dans le plus grand désordre**.
3. Imaginons (figure 7a) un axe Ox perpendiculaire à une face solide plane (S) plongée dans le gaz et construisons géométriquement sur (S) le parallélépipède rectangle (P).
4. Quand une molécule atteint la face (S), rebondit élastiquement et s'éloigne de (S) avec la même vitesse, l'abscisse de la vitesse passe de l'ancienne valeur $v_{xo} = u_x$ à la nouvelle $v_x = - u_x$ . On peut écrire que l'abscisse de la vitesse moléculaire varie de $v_x - v_{xo} = - 2\, u_x$.
5. Multiplié par la masse cela donne $m\,(v_x - v_{xo}) = - 2\, m\, u_x$.
6. Considérons pendant un temps $t$, l'ensemble des collisions. En additionnant membre à membre sur cet ensemble on obtient $\sum_{\text{pendant } t} m\,(v_x - v_{xo}) = - 2 \sum_{\text{pendant } t} m\, u_x = - 2\, m \sum_{\text{pendant } t} u_x$ .
7. On peut effectuer la somme à droite par tranches de valeurs de vitesse. Découpons mentalement (figure 7b) l'ensemble des valeurs possibles de $u_x$ en tranches numérotées $i$ d'épaisseur $\delta u$ assez petite pour pouvoir négliger la diversité des valeurs de $u_x$ autour d'une valeur $u_{xi}$ (petite variation, M01) :
$$\sum_{\text{pendant } t \text{ sur une tranche n° i}} m\,(v_x - v_{xo}) = - 2\, m \sum_{\text{pendant } t \text{ sur une tranche n° i}} u_{ix}.$$
8. Soit $N_i$ le nombre de molécules dont l'abscisse de la vitesse est dans la tranche numéro $i$. Pendant le temps $t$ la moitié de ces molécules vont rebondir sur (S). Alors comme toutes les masses sont égales et toutes les vitesses presque égales on peut écrire à gauche $N_i\, m\,(v_x - v_{xo})$ et à droite $- 2 \cdot N_i/2 \cdot m\, u_{xi}$. Ici, $N_i\, m$ est la masse $M_i$ des molécules de la tranche $i$ donc $M_i\,(v_x - v_{xo}) = - N_i\, m\, u_{ix}$.
9. Soit sur la figure 7a le parallélépipède ($P_i$) de base (S) et de longueur $u_x\, t$. Faisons intervenir la définition de la force par NEWTON : $v_x - v_{xo} = a_i\, t$ où $a_i$ est l'accélération des molécules, laquelle multipliée par la masse $M_i$ donne la force $F_i$ subie par ces molécules de la part de S : $F_i\, t = - N_i\, m\, u_{ix}$ . La surface subit alors la force opposée $F_i\, t = + N_i\, m\, u_{ix}$.
10. Une division par l'aire $S$ donne à gauche la pression $P_i$ subie par les molécules de la part de la surface S donc $P_i\, S\, t = N_i\, m\, u_{ix}$ . Une multiplication par $u_{ix}$ donne $P_i\, S\, u_{xi}\, t = N_i\, m\, u_{ix}^2$ . Mais on a vu que $u_{xi}\, t$ est la longueur du parallépipède $P_i$ qui multiplié par l'aire $S$ donne son volume $V_i$ donc $P_i\, V_i = N_i\, m\, u_{ix}^2$ .
11. Une division par ce volume donne à droite $\frac{N_i}{V_i}$ qui est la concentration $c_i$ des molécules de la tranche $i$ : $P_i = c_i\, m\, u_{ix}^2$ . Multiplions par le volume $V$ de tout le gaz : $P_i\, V = c_i\, V\, m\, u_{ix}^2$ . Ici $c_i\, V$ est (table 7a) le nombre de molécules $N_i$ de la tranche d'abscisse de vitesse n° $i$ de tout le gaz.
12. En général leur énergie cinétique est $E_{\text{cin } i} = \frac{1}{2}\, m\, u_i^2$ avec $u_i^2 = u_{ix}^2 + u_{iy}^2 + u_{iz}^2$ (ref. ligne 18). Vu le désordre des mouvements moléculaires les trois valeurs $u_{ix}^2$, $u_{iy}^2$ et $u_{iz}^2$ sont égales entre elles donc égales au tiers de $u_i^2$, donc $P_i\, V = \frac{2}{3}\, N_i\, E_{\text{cin } i}$. On additionne sur toutes les tranches, ce qui donne en fin de compte $P\, V = \frac{2}{3}\, E_{\text{cin gaz}}$.

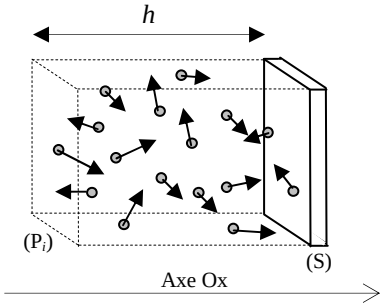



Fig 7a

| Nombre de molécules | Volume |
|---|---|
| $N$ | $V = S\,L$ |
| $c$ | 1 |

Table 7a

| Distance | Temps |
|---|---|
| $L$ | $t$ |
| $u$ | 1 |

$u$ est la vitesse d'une molécule

Table 7b

| Force pressante | Aire pressée |
|---|---|
| $F$ | $S$ |
| $P$ | 1 |

Table 7c

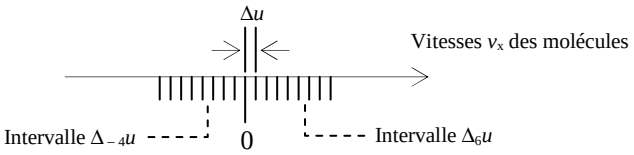



Fig. 7b

## §16 Entropie et désordre des vitesses moléculaires

1. L'énergie cinétique moléculaire monoatomique moyen est $E_{\text{un atome}} = \frac{1}{2} m\, u^2$.
2. L'énergie cinétique moléculaire monoatomique moyen est aussi selon la théorie de Boltzmann $E_{\text{un atome}} = \frac{3}{2} k_B\, T$.
3. À cause du désordre ds mouvement moléculaires, la part de chaque coordonnée dans la moyenne du carré de la vitesse est la même en abscisse, en ordonnée et en cote : $u_x^2 = u_y^2 = u_z^2 = \frac{u^2}{3}$.
4. On a donc $\frac{3}{2} k_B\, T = \frac{1}{2} m\, (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) = \frac{3}{2} m\, u_x^2$ donc $\boxed{k_B\, T = m\, u_x^2}$.
5. Une petite variation de la vitesse donne une petite variation de la température et de l'énergie $k_B\, \mathrm{d}T = m\, 2\, u_x\, \mathrm{d}u_x = m\, 2\, u_x\, \mathrm{d}u_x$.
6. La quantité de chaleur $Q_{\text{gaz}}$ possédée par le gaz est $N\, E_{\text{un atome}} = \frac{3}{2} N\, k_B\, T$.
7. La quantité de chaleur $Q_{\text{gaz}}$ possédée par le gaz est aussi $N\, E_{\text{un atome}} = \frac{3}{2} N\, m\, u_x^2$.
8. Sa variation $\mathrm{d}Q_{\text{gaz}}$ est $N\, \mathrm{d}E_{\text{un atome}} = \frac{3}{2} N\, k_B\, \mathrm{d}T$ .
9. La même variation est $\frac{3}{2} N\, m\, 2\, u_x\, \mathrm{d}u_x$ donc $\mathrm{d}Q_{\text{gaz}} = 3\, N\, m\, u_x\, \mathrm{d}u_x$.
10. La définition par Clausius de l'entropie est $\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q_{\text{gaz}}}{T} = \frac{k_B\, \mathrm{d}Q_{\text{gaz}}}{k_B\, T} = \frac{3\, k_B\, N\, m\, u_x\, \mathrm{d}u_x}{m\, u_x^2} = 3\, k_B\, N \frac{\mathrm{d}u_x}{u_x}$.
11. Mais $\mathrm{d}(2\, m\, u_x) = 2\, m\, u_{x,\,\text{après}} - 2\, m\, u_x = 2\, m\, (u_{x,\,\text{après}} - u_x) = 2\, m\, \mathrm{d}u_x$, donc $\frac{\delta u_x}{u_x} = \frac{2\, m\, \delta u_x}{2\, m\, u_x} = \frac{\delta(2\, m\, u_x)}{2\, m\, u_x}$. On a donc $\mathrm{d}S = 3\, k_B\, N \frac{\delta(2\, m\, u_x)}{2\, m\, u_x}$. L'introduction des facteurs 2 est un artifice de calcul qui sera justifié ligne 16.
12. Vu la définition du logarithme, $\mathrm{d}S = 3\, k_B\, N\, \mathrm{dln}(2\, m\, u_x)$.
13. Vu l'égalité entre $u_x$ , $u_y$ et $u_z$, la formule précédente est équivalente à $\mathrm{d}S = k_B\, N\, \mathrm{dln}(2\, m\, u_x) + k_B\, N\, \mathrm{dln}(2\, m\, u_y) + k_B\, N\, \mathrm{dln}(2\, m\, u_z)$.
14. La figure 16a montre les limites de fluctuation des coordonnées de la vitesse des molécules du gaz.
15. On sait (figure 16a) que $2\, m\, u_x$ est l'intervalle de variations des coordonnées de l'abscisse de l'impulsion $m\, v_x$ des molécules, ce qu'on devrait nommer $\Delta(m\, v)_x$. On tient le même raisonnement en ordonnée et en cote. On retiendra donc $\mathrm{d}S = k_B\, N\, \mathrm{dln}\, \Delta(m\, u_x) + k_B\, N\, \mathrm{dln}\, \Delta(m\, v_y) + k_B\, N\, \mathrm{dln}\, \Delta(m\, v_z)$.
16. On retient $\mathrm{d}S = k_B\, \mathrm{d}\big[N \ln \Delta(m\, u_x)\, \Delta(m\, v_y)\, \Delta(m\, v_z)\big] = k_B\, \mathrm{dln}\big[\Delta(m\, u_x)\, \Delta(m\, v_y)\, \Delta(m\, v_z)\big]^N$.

17.

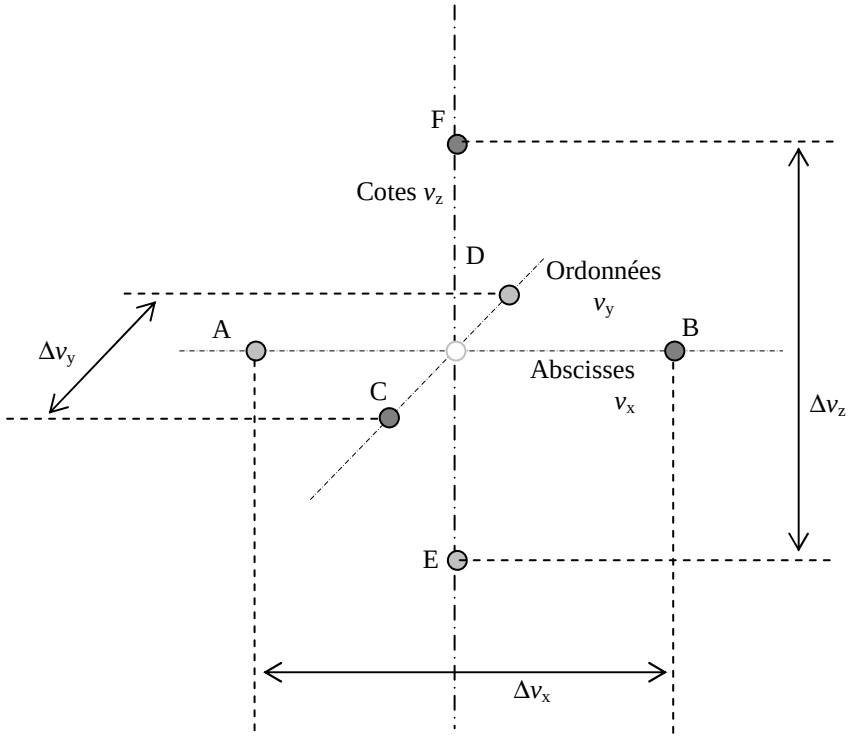



Fig. 16a : fluctuations des coordonnées de la vitesse

| Point | A | B | C | D | E | F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Abscisse | - $u_x$ | + $u_x$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ordonnée | 0 | 0 | - $u_y$ | + $u_y$ | 0 | 0 |
| Cote | 0 | 0 | 0 | 0 | - $u_z$ | + $u_z$ |

Table 16a : coordonnée des points de la fig. 16a

**§17 Entropie et désordre moléculaire de position**

18. La définition de l'entropie précédente §16 est physiquement incomplète, comme le montre cette expérience de pensée de Gibbs (figure 17a).
19. Soit (figure 17a1) un cylindre dont l'intérieur est divisé en deux chambres séparées A et B par une cloison amovible K qui n'est pas fermée. La vanne V est ouverte et permet l'entrée de l'air extérieur d'occuper les deux chambres. La vanne W est fermée.
20. On monte (figure 17a2) une pompe à la sortie de la vanne V et la met en service. Les chambres A et B sont vidées.
21. On ferme V et met en place la cloison K, puis démonte la pompe (figure 17a3).
22. On branche (figure 17a4) sur V une bonbonne de gaz A et sur W une de gaz B. On ouvre les deux vannes. Les chambres A et B se remplissent respectivement de gaz A et B.
23. On ouvre ensuite (figure 17a5) la cloison K. Conformément à l'intuition de chacun de nous, les deux gaz lentement se mélangent.
24. Interprétation : vu le désordre de leurs mouvements, la moitié des molécules de la chambre B de la figure 17a2 se dirigent vers la chambre A, rebondissent sur K et donc restent dans B. Mais (figure 1a4) l'absence de la cloison K permet à la moitié des molécules de B d'aller vers A et à la moitié des molécules de A d'aller vers B. Le résultat est irréversible, donc on a pensé que ce phénomène participe aussi au processus spontané de la croissance de l'entropie, donc doit aussi être incorporé dans sa définition.
25. Argument du "démon de maxwell" : pour contraindre à remettre toutes les molécules de A dans la chambre A et donc toutes les molécules de B dans la chambre B, il faut un être imaginaire qui trie et oriente les molécules de sorte que toutes celles du gaz A se retrouvent dans la chambre A et donc que toutes celles du gaz B se retrouvent dans la chambre B. Ce démon est consommateur d'énergie, donc de chaleur alors que dans le processus de mélange n'a modifié en rien la statistique des vitesses des molécules, donc aurait du se faire sans modification de la quantité de chaleur des gaz.
26. Il existe donc une perte de chaleur associée à la croissance de l'entropie des gaz.
27. Augmenter le volume d'un gaz parfait suscite un travail $-P\,\mathrm{d}V$ occasionnant une fois cette dilatation terminée et une fois la température stabilisée une variation de température $\mathrm{d}T$ solution de l'équation $-P\,\mathrm{d}V = +n\,R\,\mathrm{d}T$ où $n$ est en moles le nombre de molécules. Le gaz a donc modifié la quantité de chaleur qu'il avait de $\mathrm{d}Q = n\,R\,\mathrm{d}T$.
28. Le signe moins devant $P\,\mathrm{d}V$ vient du fait expérimental de l'échauffement des gaz comprimés et de leur refroidissement quand on les détend.
29. La variation d'entropie correspondante est $\mathrm{d}S = \dfrac{\mathrm{d}Q}{T} = n\,R\,\dfrac{\mathrm{d}T}{T} = n\,R\,\mathrm{dln}\,T$.
30. $-\dfrac{P\,\mathrm{d}V}{P\,V} = \dfrac{+n\,R\,\mathrm{d}T}{n\,R\,T} = \dfrac{\mathrm{d}T}{T}$ donne $\dfrac{\mathrm{d}V}{V} = \dfrac{\mathrm{d}T}{T}$ donc $\mathrm{d}S = n\,R\,\mathrm{dln}\,V$.
31. Introduisant le constante de Boltzmann $\mathrm{d}S = n\,N_\mathrm{A}\,\dfrac{R}{N_\mathrm{A}}\,\mathrm{dln}\,V$ où $N_\mathrm{A}$ est le nombre d'Avogadro, donc $\mathrm{d}S = N\,k_\mathrm{B}\,\mathrm{dln}\,V$.
32. Pour un parallélépipède rectangle aux arêtes parallèles aux axes du repère de l'espace, le volume $V$ est donné par $V = \Delta x\,\Delta y\,\Delta z$ où $\Delta x$, $\Delta y$ et $\Delta z$ sont les longueurs des arêtes, donc l'expace de fluctuation des coordonnées des molécules du gaz. On a donc $\mathrm{d}S = N\,k_\mathrm{B}\,\mathrm{dln}\,(\Delta x\,\Delta y\,\Delta z)$.
33. Vu la propriété fondamentale du logarithme $\mathrm{d}S = N\,k_\mathrm{B}\,\mathrm{dln}\,\Delta x + N\,k_\mathrm{B}\,\mathrm{dln}\,\Delta y + N\,k_\mathrm{B}\,\mathrm{dln}\,\Delta z$.
    On retient $\mathrm{d}S = k_\mathrm{B}\mathrm{dln}\,(\Delta x\,\Delta y\,\ln \Delta z)^N$.
34. En regroupant le résultat du paragraphe précédent,

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}S &= k_\mathrm{B}\mathrm{dln}\,(\Delta x\,\Delta y\,\ln \Delta z)^N + k_\mathrm{B}\,\mathrm{dln}\big[\Delta(m\,u_x)\,\Delta(m\,v_y)\,\Delta(m\,v_z)\big]^N \\
&= k_\mathrm{B}\mathrm{d}\Big\{\ln\,(\Delta x\,\Delta y\,\ln \Delta z)^N + \mathrm{dln}\big[\Delta(m\,u_x)\,\Delta(m\,v_y)\,\Delta(m\,v_z)\big]^N\Big\} \\
&= k_\mathrm{B}\mathrm{d}\Big\{\ln\,(\Delta x\,\Delta y\,\ln \Delta z)^N\,\big[\Delta(m\,u_x)\,\Delta(m\,v_y)\,\Delta(m\,v_z)\big]^N\Big\} \\
&= k_\mathrm{B}\mathrm{d}\Big\{\ln\,(\Delta x\,\Delta y\,\ln \Delta z)\,\big[\Delta(m\,u_x)\,\Delta(m\,v_y)\,\Delta(m\,v_z)\big]\Big\}^N.
\end{aligned}$$

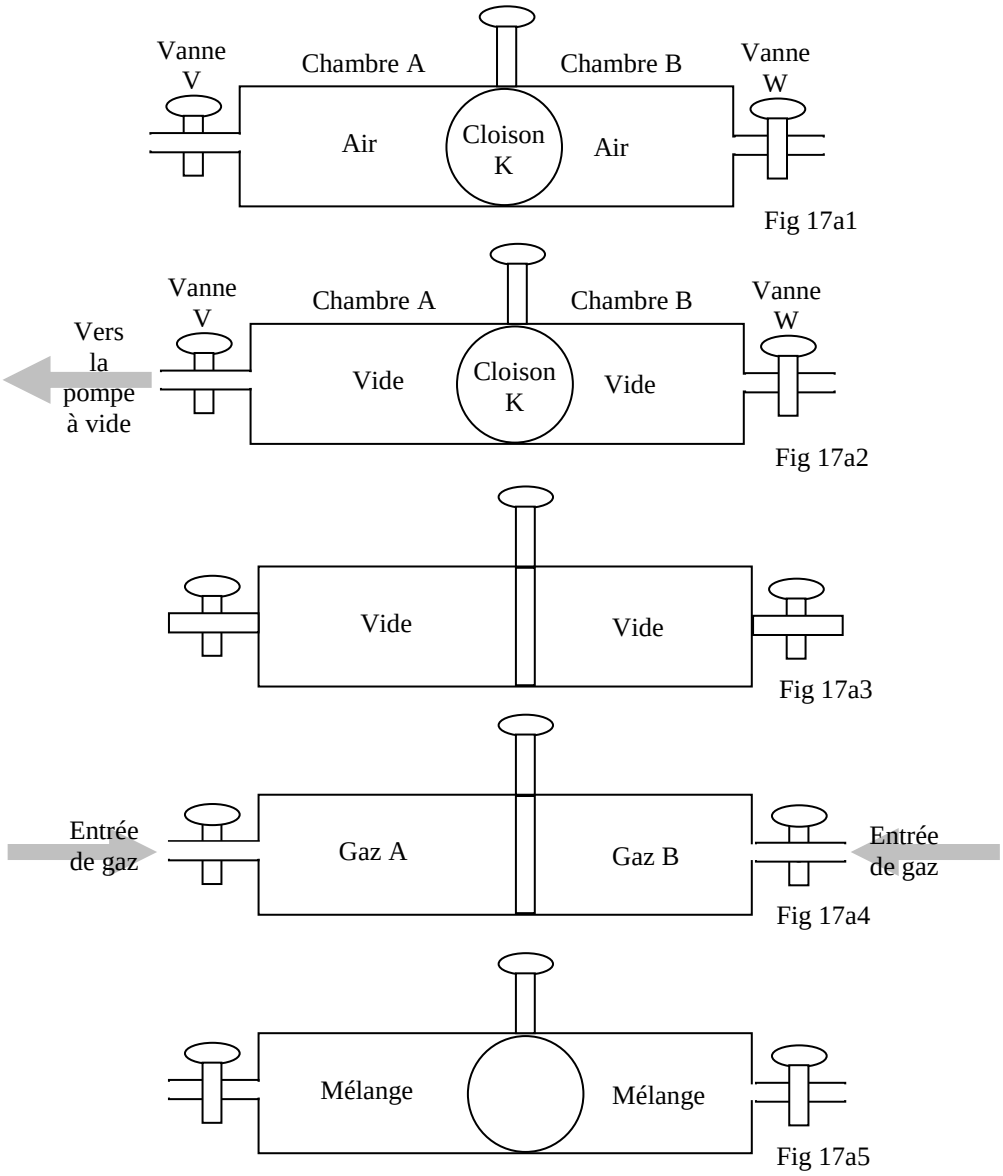



Fig. 17a :
expérience de Gibbs

## §18 Les relations de Maxwell

1. Les potentiels thermodynamiques sont
   l'énergie interne $U$,
   l'enthalpie $H = U + P\,V$,
   l'énergie libre (ancienne énergie de Helmholtz) $F = U - T\,S$,
   l'enthalpie libre ou (ancienne énergie libre de Gibbs) $G = U - T\,S + P\,V$,
   le grand potentiel ou potentiel grand canonique (ancienne énergie de Landau) $\Phi = U - \sum_{\text{espèces } i} \mu_i\,N_i$.
2. Leurs petites variations sont respectivement

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \sum_{\text{espèces } i} \mu_i\,\mathrm{d}N_i + \sum \text{autres } X_n\,\mathrm{d}X_n\,,\quad \mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P + \sum_{\text{espèces } i} \mu_i\,\mathrm{d}N_i + \sum \text{autres } X_n\,\mathrm{d}X_n\,,$$

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V + \sum_{\text{espèces } i} \mu_i\,\mathrm{d}N_i + \sum \text{autres } X_n\,\mathrm{d}X_n\,,\quad \mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \sum_{\text{espèces } i} \mu_i\,\mathrm{d}N_i + \sum \text{autres } X_n\,\mathrm{d}X_n\,,$$

$$\mathrm{d}\Phi = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V - \sum_{\text{espèces } i} N_i\,\mathrm{d}\mu_i + \sum \text{autres } X_n\,\mathrm{d}X_n\,.$$

3. Il s'en suit l'identification (§XX) de toute une collection de dérivées partielles :

$$-\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{\partial F}{\partial V} = P\,,\quad \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{\partial H}{\partial S} = T\,,\quad \frac{\partial H}{\partial P} = \frac{\partial G}{\partial P} = V\,,\quad -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial G}{\partial T} = S\,,$$

$$\frac{\partial U}{\partial N_i} = \frac{\partial H}{\partial N_i} = \frac{\partial F}{\partial N_i} = \frac{\partial G}{\partial N_i} = \mu_i\quad ;\quad -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu_i} = N_i.$$

4. On dispose (§XX) de l'identité de Schwartz $\dfrac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \dfrac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$.
5. Il s'en suit toute une collection d'**équations de Maxwell**. Une seule sera démontrée, les autres le seront par analogie. ici on se sert de l'énergie interne $U$.

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} \text{ et } T = \frac{\partial U}{\partial S} \text{ donc } \frac{\partial P}{\partial S} = -\frac{\partial}{\partial S}\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = -\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = -\frac{\partial}{\partial V}\frac{\partial U}{\partial S} = -\frac{\partial T}{\partial V}.$$

   Les dérivées inverses s'en déduisent (§XX) en gardant la même relation : $\dfrac{\partial S}{\partial P} = -\dfrac{\partial V}{\partial T}$.
6. Les équations de Maxwell les plus usitées sont :
   - celles issues de l'énergie interne ou du grand canonique $\dfrac{\partial P}{\partial S} = -\dfrac{\partial T}{\partial V}$ et $\dfrac{\partial S}{\partial P} = -\dfrac{\partial V}{\partial T}$
   - celles issues de l'enthalpie $\dfrac{\partial V}{\partial S} = \dfrac{\partial T}{\partial P}$, et $\dfrac{\partial S}{\partial V} = \dfrac{\partial P}{\partial T}$
   - celles issues de l'énergie libre $\dfrac{\partial T}{\partial P} = \dfrac{\partial V}{\partial S}$, et $\dfrac{\partial P}{\partial T} = \dfrac{\partial S}{\partial V}$
   - celles issues de l'enthalpie libre $\dfrac{\partial T}{\partial V} = -\dfrac{\partial P}{\partial S}$, et $\dfrac{\partial V}{\partial T} = -\dfrac{\partial S}{\partial P}$.
7. Born inventa un procédé de mémorisation de toutes ces définitions et formules dit "carré de Born" (table 18a). Les grandeurs variables $S$, $V$, $P$ et $T$ sont dans les coins encadrent le symbole du potentiel associé, par exemple pour $U$ c'est $S$ et $V$, et le multiplicateur d'une grandeur variable est dans le coin opposé, par exemple c'est $T$ pour $\mathrm{d}S$.
8. Pour le nom des potentiels $U$, $F$, $G$ et $H$, lire la table 18b. Les mots encadrent le symbole. Par exemple $H$ est l'enthalpie interne.
9. Pour la définition des potentiels, lire la table 18c. Chaque potentiel est défini à partir du précédent en descendant : $H$ et $F$ à partir de $U$, $G$ à partir de $H$ ou $F$. Toutes les formules sont du genre $A \pm B\,C$. Le signe est celui qui est entre les potentiels Par exemple le signe entre $H$ et $G$ est moins. Les variables multipliées sont sur la diagonale parallèle. Par exemple $H = U + P\,V$ , $G = H - T\,S$.
10. Pour la variation des potentiels $U$, $F$, $G$ et $H$, lire la table 18c. Les variables qui varient (sans le signe) encadrent le potentiel et leurs multiplicateurs (avec leur signe) sont dans les coins opposés. On additionne les produits. Par exemple pour $H$, on a $\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P$ et pour $G$ on a $\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P$.
11. Pour les équations de Maxwell, lire la table 18d. Les deux dérivées associées sont sur deux lignes ou deux colonnes. La variable fixée est sur la ligne ou la colonne du dénominateur. Le signe est celui de la variable fixée. Exemples : $+\left.\dfrac{\partial S}{\partial P}\right|_{\text{T fixé}} = -\left.\dfrac{\partial V}{\partial T}\right|_{\text{P fixé}}$ donne $\dfrac{\partial S}{\partial P} = -\dfrac{\partial V}{\partial T}$ et $-\left.\dfrac{\partial P}{\partial T}\right|_{\text{V fixé}} = -\left.\dfrac{\partial S}{\partial V}\right|_{\text{T fixé}}$ qui donne $\dfrac{\partial P}{\partial T} = \dfrac{\partial S}{\partial V}$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *S* | | *U* | | *V* |
| | | | | |
| *H* | | | | *F* |
| | | | | |
| *P* | | *G* | | *T* |

Table 18a Le carré de Born

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *S* | interne | *U* | énergie | *V* |
| interne | | | | énergie |
| *H* | | | | *F* |
| enthalpie | | | | libre |
| *P* | enthalpie | *G* | libre | *T* |

Table 18b Le carré de Born pour nommer les potentiels

a

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *S* | | *U* | | *V* |
| | + | | – | |
| *H* | | | | *F* |
| | – | | + | |
| *P* | | *G* | | *T* |

Table 18c Le carré de Born pour définir les potentiels

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| –*S* | | *U* | | *V* |
| | | | | |
| *H* | | | | *F* |
| | | | | |
| –*P* | | *G* | | *T* |

Table 18d Le carré de Born pour exprimer les variations des potentiels

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| –*S* | | | | *V* |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| –*P* | | | | *T* |

Table 18d Le carré de Born pour exprimer les dérivées des variables

## §19 Coefficients calorimétriques

1. Pour un corps donné, l'**équation d'état** estune formule reliant les grandeurs pression $P$, volume $V$ et température $T$, une écriture comme $f(P\ ;\ V\ ;\ T) = 0$.
2. Exemple des gaz parfaits : $P\ V - n\ R\ T = 0$.
3. Etant donnée une équation d'état, il existe en tout trois manières d'exprimer la chaleur échangée par un corps avec son environnement. En effet, on a $\delta f \approx \frac{\partial f}{\partial P}\,\delta P + \frac{\partial f}{\partial V}\,\delta V + \frac{\partial f}{\partial T}\,\delta T$ nulle, recopié pour gagner de la place $0 \approx \alpha\ \delta P + \beta\ \delta V + \varepsilon\ \delta T$.
4. Autrement dit, chacune des variations $\delta P$, $\delta V$, et $\delta T$ est imposée par les deux autres. C'est pourquoi quand on écrit par exemple $\frac{\delta f}{\delta P} \approx \frac{\partial f}{\partial P}$ on doit préciser si les variations de $f$ et de $P$ sont entendues à volume fixe ou à température fixe. Dans ces cas, on a convenu d'écrire respectivement $\left(\frac{\delta f}{\delta P}\right)_V \approx \left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)_V$ et $\left(\frac{\delta f}{\delta P}\right)_T \approx \left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)_T$.
5. On isole la variation de volume : $\delta V \approx -\frac{\alpha}{\beta}\,\delta P - \frac{\varepsilon}{\beta}\,\delta T$. Par identification des dérivées, $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{\alpha}{\beta}$ et $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\varepsilon}{\beta}$. Par inversion d'une dérivée, $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -\frac{\beta}{\varepsilon}$.
6. En multipliat membre à membre $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = +\frac{\alpha}{\varepsilon}$.
7. On isole la variation de la pression à partir de la ligne 3 : $\mathrm{d}P = -\frac{\beta}{\alpha}\,\mathrm{d}V - \frac{\varepsilon}{\alpha}\,\mathrm{d}T$. Par identification d'une dérivée, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\varepsilon}{\alpha}$. Avec la ligne 6, on obtient l'**identité de Reech** $\boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -1}$.
8. Toute expression de la chaleur échangée $\delta Q$ par le corps s'exprime toujours par deux seulement des variations $\delta P$, $\delta V$, et $\delta T$. Selon l'habitude des physiciens, l'influence de $\delta P$, $\delta V$, ou $\delta T$ sur $\delta Q$ est proportionnelle tant que ces variations sont assez petites :
   a- $\delta Q \approx C_V\,\delta T + l\,\delta V$,
   b- $\delta Q \approx C_P\,\delta T + h\,\delta P$,
   c- $\delta Q \approx \lambda\,\delta P + \mu\,\delta V$.
9. Les plus importantes sont $C_V$ (la chaleur spécifique isochore) et $C_P$ (la chaleur spécifique isobare). La raison est qu'on peut exprimer les autres à partir de ces deux-là grâce à l'équation d'état.
10. D'après la ligne 8b, $\delta Q = C_P\,\delta T + h\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \delta V\right]$ donc $\delta Q = \left[C_P + h\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]\delta T + h\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \delta V$. Par identification avec la ligne 8a, $C_P + h\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = C_V$ donc $C_P - C_V = -\,h\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, donc en multipliant par l'opposée de la dérivée inverse $\boxed{-\,(C_P - C_V)\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = h}$.
11. D'après la ligne 8a, $\delta Q = C_V\,\delta T + l\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \delta P\right]$ donc $\delta Q = \left[C_V + l\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\delta T + l\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \delta P$. Par identification avec la ligne 8b, $C_V + l\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_P$ donc $C_V - C_P = -\,l\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, donc en multipliant par l'opposée de la dérivée inverse $\boxed{(C_P - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = l}$.
12. D'après les ligne 8a et 8c, à volume constant, $C_V\,\delta T = \lambda\,\delta P$ donne directement $\lambda = C_V\left(\frac{\delta T}{\delta P}\right)_V$ et les lignes 8b et 8c à pression constante $C_P\,\delta T = \mu\,\delta V$ donne $\mu = C_P\left(\frac{\delta T}{\delta V}\right)_P$ et donc $\boxed{\lambda = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_V \text{ et } \mu = C_P\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}$.
13. $T$ et $V$ varient et font varier l'énergie interne selon $\delta U \approx T\,\delta S - P\,\delta V$. Le premier terme est la chaleur échangée par le corps, soit (ligne 8a) $C_V\,\delta T + l\,\delta V$ donc $\delta U \approx C_V\,\delta T + (l - P)\,\delta V$.
14. D'autre part, <u>en cas de réversibilité</u> l'entropie ne varie pas donc $\delta U_{S\ \text{fixée}} \approx -\,P\,\delta V$.
15. Par identification de la dérivée, $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,S} = C_V$ et $l - P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,S}$, donc $l = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,S}$.

16. Vu la ligne 8 du §19, après multiplication par la dérivée inverse, $C_P - C_V = l \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

17. Par substitution sur la ligne 17 de $l$, $C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

18. Une **transformation adiabatique** d'un corps est par définition un changement d'état sans échange de chaleur. On peut mettre zéro à gauche des équations de la ligne 8. Les deux premières donnent $C_V\,\delta T \approx -\,l\,\delta V$ et $C_P\,\delta T \approx -\,h\,\delta P$ donc en divisant membre à membre $\frac{C_P}{C_V} \approx \frac{h\,\delta P}{l\,\delta V}$ donc en multipliant les deux membres par $\frac{l}{h}$ et il vient $\frac{l}{h}\frac{C_P}{C_V} = \frac{\delta P}{\delta V}$ donc à la limite $\frac{l}{h}\frac{C_P}{C_V} = \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V}$. Parce que c'est un changement d'état, <u>l'équation d'état est inapplicable</u> donc la derivée n'est plus sensées être à $P$, $V$ ou $T$ constant. Nous l'exprimerons avec deux "d" droits en non deux "$\partial$" ronds. On a coutume d'écrire $\gamma$ le rapport des coefficients calorimétriques donc $\boxed{\gamma = \frac{C_P}{C_V}}$ et on retiendra $\boxed{\gamma\frac{l}{h} = \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V}}$.

## §20 Coefficients calorimétriques des gaz parfaits

1. Pour une mole de gaz parfait on a l'équation d'état $P\,V = R\,T$.
2. Une petite variation des deux membres correspondent au passage d'un état stable à un autre état stable $\delta P \cdot V + P \cdot \delta V \approx R\,\delta T$, donc $\delta P \approx +\frac{R}{V}\delta T - \frac{P}{V}\delta V$, $\delta V \approx \frac{R}{P}\,\delta T - \frac{V}{P}\delta P$ et $\delta T \approx \frac{V}{R}\delta \mathrm{P} + \frac{P}{R}\delta \mathrm{V}$.
3. Par identification des dérivées partielles
$$\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V},\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P},\ 3\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{P}{V},\ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{V}{P},\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V}{R}\ \text{et}\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{P}{R}}\ .$$
4. Entrant ces formules dans celles de la §XX, $\boxed{-(C_P - C_V)\frac{V}{R} = h}$, $\boxed{(C_P - C_V)\frac{P}{R} = l}$, et $\boxed{\lambda = C_V\frac{V}{R}\ \text{et}\ \mu = C_P\frac{P}{R}}$.
5. De la ligne 4 vient $C_P - C_V = l\,\frac{R}{P}$. La formule $\delta \mathrm{Q} \approx C_V\,\delta T + l\,\delta V$ donne à température constante $\delta \mathrm{Q} \approx l\,\delta V$ qui montre que $l$ est la pression elle-même, donc $\boxed{C_P - C_V = R}$ (relation de Mayer, 1838).
6. **Transformation adiabatique** d'un gaz parfait : on part de l'équation générale $\gamma\frac{l}{h} = \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V}$ du §19. On a donc $\gamma\,l\,\mathrm{d}V = h\,\mathrm{d}P$. On substitue $l$ et $h$ : $-\gamma\frac{P}{R}\mathrm{d}V = \frac{V}{R}\mathrm{d}P$. On divise les deux membres par $P\,V$ : $-\gamma\frac{\mathrm{d}V}{V} = \frac{dP}{P}$. On reconnaît (§M07) les variations des logarithmes : $-\gamma\,\mathrm{dln}\,P = \mathrm{dln}\,V$ donne
$\gamma\,\mathrm{dln}\,V + \mathrm{dln}\,P = 0$ donc vu que $\gamma$ est sensé être une constante physique du gaz, $\mathrm{d}(\gamma\ln V + \ln P) = 0$ donc $\mathrm{d}(\ln V^\gamma + \ln P) = 0$ donc $\mathrm{dln}\,P\,V^\gamma = 0$ donc $\ln P\,V^\gamma$ reste constant donc $\boxed{P\,V^\gamma = \text{constante}}$.

**§21 Enthalpie libre de Boltzmann.**

13. Il avait proposé que $E_{\text{cin gaz}}$ est proportionnel à leur température et équitablement réparties sur les molécules et les trois dimensions de l'espace (abscisse, ordonnée et cote) nommées **degrés de liberté**, chacun de ces degrés étant affecté de l'énergie $\frac{1}{2} k_B T$.
14. Ainsi $N$ molécules ont chacune 3 degrés de liberté donc le gaz contient 3 $N$ degrés de liberté, ce qui donne $E_{\text{cin gaz}} = 3 N \frac{1}{2} k_B T$ donc $P V = \frac{2}{3} E_{\text{cin gaz}}$. donne $P V = N k_B T$.
15. Par identification avec l'équation d'état du gaz parfait $P V = n R T$ du § 14 où $n$ est le nombre de moles de molécules, on trouve $P V = n A \frac{R}{A}$ T où $A$ est le nombre d'Avogadro, d'où par identification $\boxed{k_B = \frac{R}{A}}$ .
16. La quantité de chaleur possédée par le gaz est le cumul des énergies cinétiques de ses molécules, donc est $Q_{\text{gaz}} = 3/2\ P V$ donc est $\boxed{Q_{\text{gaz monoatomique}} = 3/2 \cdot n R}$. Pour un gaz biatomique, Boltzmann suggéra que la rotation est un quatrième degré de liberté affecté de l'énergie $\frac{1}{2} N R$ donc $\boxed{Q_{\text{gaz biatomique}} = 2\ n R}$.
17. Si l'élongation des deux atomes intervient à son tour, Boltzmann suggéra qu'on en plus l'énergie $1/2 \cdot N R$ et alors $\boxed{Q_{\text{gaz monoatomique}} = 5/2 \cdot n R}$ .
18. Les potentiels thermodynamiques sont additifs au sens que $f(\cup \text{ systèmes}) = \sum_{\text{réunion}} f(\text{système})$.
19. Par exemple l'enthalpie libre $G(\cup \text{ systèmes}) = \sum_{\text{réunion}} G(\text{système})$.
20. En conséquence, si on considère deux corps de même composition chimique dont l'un est $k$ fois plus gros que l'autre, alors l'enthalpie libre de l'un est égale à $k$ fois l'enthalpie de l'autre. Pour un corps pur, si l'un est $k$ fois plus gros que l'autre, le nombre de molécules de chaque espèce chimique est $k$ fois plus grand pour l'un que pour l'autre, donc une expression comme $G = \sum_{\text{espèces}} G(\text{espèce}) = \sum_{\text{espèces}} K_{\text{espèce}}\, n_{\text{espèce}}$ où $n_{\text{espèce}}$ est le nombre de moles de molécule de l'espèce. Si on numérote $i$ les espèces il vient $G = \sum_i K_i\, n_i$. Une réaction chimique provoque une variation $\delta G = \sum_i K_i\, \delta n_i$.
21. Mais on sait aussi que si les quantités de matière de chaque espèce varie de $\delta n_i$ l'enthalpie libre du corps varie de $\delta G = \sum_i \mu_i\, \delta n_i$ où $\mu_i$ est le potentiel chimique de l'espèce numérotée $i$. Par identification pour chaque espèce $i$ on a $K_i = \mu_i$, d'où l'expression générale de l'enthalpie libre $\boxed{G = \sum_i \mu_i\, n_i}$.
22. Considérone un gar parfait pur dans un certain état enfermé dans un contenant rigide (son volume ne varie pas). Son enthalpie libre s'exprime par la formule précédente $G = \mu\, n$. Un expérimentateur intervient en injectant une petite quantité de moles et le gaz passe dans un autre état voisin. L'enthalpie libre atteint une nouvelle valeur $G + \delta_1 G = \mu\, (n + \delta n)$. Ensuite, le gaz atteint son équilibre thermodynamique avec une troisième valeur de l'enthalpie libre $G + \delta_1 G + \delta_2 G = (\mu + \delta\mu)\, (n + \delta n)$. On s'intéresse à cette deuxième variation $\delta_2 G = \delta\mu\, (n + \delta n) \approx n\, \delta\mu$.
23. L'équation d'état peut être écrite avec la concentration au lieu de la pression : $P V = n R T$ donne $P = \frac{n}{V} R T$ donc $P = c R T$.
24. L'enthalpie libre varie pour n'importe quel corps sans changement de température ni de quantité de matière $\delta_2 G = V\, \delta P$. On a donc $\delta_2 G = V\, \delta c\, R T$.
25. Les lignes 10 et 12 donnent $n\, \delta\mu = V\, \delta c\, R T$ donc $c\, \delta\mu = \delta c\, R T$ donc $\delta\mu = \frac{\delta c}{c} R T = R T\, \delta \ln c$. Par intégration $\mu - \mu_o = R T\, (\ln c - \ln c_o) = R T \ln \frac{c}{c_o}$. En général la référence $c_0$ est 1 mol par unité de volume. On retiendra $\boxed{\mu = \mu_o + R T \ln c}$.
26. En cas de mélange de gaz parfaits l'enthalpie libre s'exprime $G = R T \sum_i n_i \ln c_i - R T \sum_i n_i \ln c_{io}$. Le deuxième terme est écrit $G_o$ donc $\boxed{G = G_o + R T \sum_i n_i \ln c_i}$.

## §22 Équilibre entre liquide et vapeur d'un corps pur

1. On sait par l'expérience que la liquéfaction d'un gaz pur ou la vaporisation du liquide se fait à une température donnée à pression constante.
2. Soit une mole de gaz en équilibre entre son état gazeux et son état liquide, nommons $x$ le nombre de moles en état liquide. Alors l'enthalpie libre totale est $G = x\,\mu_{liq} + (1 - x)\,\mu_{gaz}$.
3. À l'équilibre, l'enthalpie libre ne diminue plus et n'augmente pas encore, donc $\delta G = 0$ donc $\delta x\,\mu_{liq} + \delta(1 - x)\,\mu_{gaz} = 0$ donc $\delta x\,\mu_{liq} - \delta x\,\mu_{gaz} = 0$ donc $\mu_{liq} = \mu_{gaz}$.
4. Dans le liquide, à nombre de moles fixe, une variation de la pression et de la température occasionne une variation $\delta G_{liq} = x\,\delta\mu_{liq} = -S_{liq}\,\delta T + V_{liq}\,\delta P$ donc $\delta\mu_{liq} = -\frac{S_{liq}}{x}\,\delta T + \frac{V_{liq}}{x}\,\delta P = -S_{mol\ liq}\,\mathrm{d}T + V_{mol\ liq}\,\mathrm{d}P$. De même $\delta\mu_{gaz} = -S_{mol\ gaz}\,\mathrm{d}T + V_{mol\ gaz}\,\mathrm{d}P$. Cela démontre que le potentiel chimique est fonction de la température et de la pression.
5. Comparons deux équilibres entre liquide et gaz. Pour l'un $\mu_{liq}(P\,;\,T) = \mu_{gaz}\,(P\,;\,T)$ et pour l'autre $\mu_{liq}(P + \delta P\,;\,T + \delta T) = \mu_{gaz}\,(P + \delta P\,;\,T + \delta T)$. Les deux ont varié donc de $\delta\mu_{liq} = \delta\mu_{gaz}$. La ligne 4 donne $-S_{mol\ liq}\,\delta T + V_{mol\ liq}\,\delta P = -S_{mol\ gaz}\,\delta T + V_{mol\ gaz}\,\delta P$. Un peu d'algèbre donne $(S_{mol\ gaz} - S_{mol\ liq})\,\delta T = (V_{mol\ gaz} - V_{mol\ liq})\,\delta P$.
6. Vu le §08, le changement d'entropie due au changement d'état est $S_{mol\ gaz} - S_{mol\ liq} = \frac{L}{T}$ donc $\frac{L}{T}\,\delta T = (V_{mol\ gaz} - V_{mol\ liq})\,\delta P$ donc $\boxed{\frac{L}{T\,(V_{mol\ gaz} - V_{mol\ liq})} = \frac{\delta P}{\delta T}}$ (formule de Clapeyron).

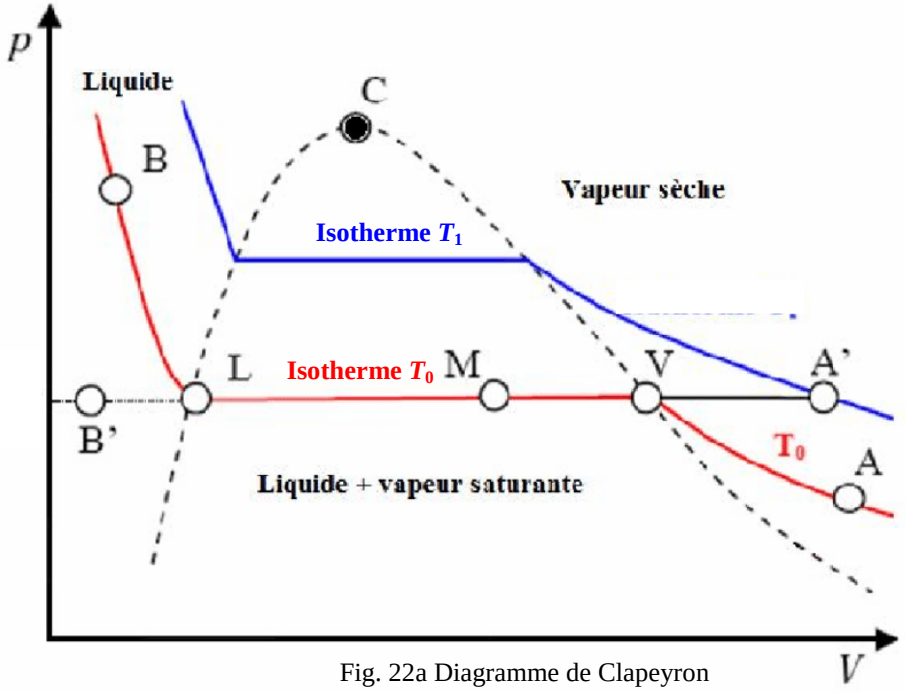



Fig. 22a Diagramme de Clapeyron

## §23 Réaction chimique entre gaz parfaits

1. Considérons une réaction chimique d'**équation chimique** $\boxed{a\ \mathrm{A} + b\ \mathrm{B} \rightarrow c\ \mathrm{C} + d\ \mathrm{D}}$. L'interprétation de la formule n'est pas unique. Ici, nous en avons quatre.
   a. "Si $a$ moles de A disparaissent alors $b$ moles de B disparaissent et $c$ moles de C et $d$ moles de D apparaissent",
   b. "Si $b$ moles de B disparaissent alors $a$ moles de A disparaissent et $c$ moles de C et $d$ moles de D apparaissent",
   c. "Si $c$ moles de C apparaissent alors $a$ moles de A et $b$ moles de B disparaissent et $d$ moles de D apparaissent",
   d. "Si $d$ moles de D apparaissent alors $a$ moles de A et $b$ moles de B disparaissent et $b$ moles de B apparaissent".

   De plus, on peut répéter les quatre phrases précédentes en multipliant ou divisant les nombres $a$, $b$, $c$ et $d$ par un même nombre. Par exemple on peut écrire "Si 1 mole de A disparaissent alors $\frac{b}{a}$ moles de B disparaissent et $\frac{c}{a}$ moles de C et $\frac{d}{a}$ moles de D apparaissent".
2. L'équation chimique s'écrit parfois avec un signe "=" à la place de la flèche. C'est pour rappeler que la formule décrit un bilan des moles de matières disparues et apparues et non le sens dans lequel le processus nommé *réaction chimique* physiquement a lieu.
   a. Si un chimiste mélange du A et du B, la réaction démarre et des moles de ces deux matières vont toujours disparaître. L'écriture $a\ \mathrm{A} + b\ \mathrm{B} \rightarrow c\ \mathrm{C} + d\ \mathrm{D}$ est alors de bon aloi.
   b. Si un chimiste mélange du C et du D, la réaction démarre aussi et des moles de ces deux matières vont toujours disparaître. C'est alors l'écriture $a\ \mathrm{A} + b\ \mathrm{B} \leftarrow c\ \mathrm{C} + d\ \mathrm{D}$ qui est de bon aloi.
   c. Enfin toutes les réactions ont un point d'équilibre, c'est-à-dire un état dans lequel les quantités de matière des quatre substances n'évoluent plus.
3. Définition : Les nombres $a$, $b$, $c$ et $d$ sont nommés **coefficients stoechiométriques**. Ce mot vient du grec *stoechio* = convenable et *metron* = mesure (ou proportion). En effet, si en mélangeant du A et du B, un chimiste espère obtenir les produits non mélangé à un des réactifs en excès, il doit respecter la proportion de la table 23a. En effet il faut que le quantités des cases de la deuxième ligne soient nulles pour A et B, donc que $x_\mathrm{A} = a\ x$ et $x_\mathrm{B} = b\ x$ donc que $\frac{x_\mathrm{A}}{x_\mathrm{B}} = \frac{a}{b}$. On obtient alors $c\ x = c\ \frac{x_\mathrm{A}}{a}$ de C et $d\ x = d\ \frac{x_\mathrm{A}}{a}$ de D.
4. Lorsque $\delta x$ moles d'exemplaires de la réaction se produisent alors l'enthalpie libre du système chimique varie de $\delta G = -\mu_\mathrm{A}\ a\ \delta x - \mu_\mathrm{B}\ b\ \delta x + \mu_\mathrm{C}\ c\ \delta x + \mu_\mathrm{D}\ d\ \delta x = (\mu_\mathrm{C}\ c + \mu_\mathrm{D}\ d - \mu_\mathrm{A}\ a - \mu_\mathrm{B}\ b)\ \delta x$.
5. Dans le cas de réaction entre quatre gaz parfaits, on dispose de formules pour les potentiels chimiques.
   $\delta G = R\ T\left(c \ln [\mathrm{C}] + d \ln [\mathrm{D}] - a \ln [\mathrm{A}] - b \ln [\mathrm{B}]\right) \delta x - (\mu_\mathrm{Co}\ c + \mu_\mathrm{Do}\ d - \mu_\mathrm{Ao}\ a - \mu_\mathrm{Bo}\ b)\ \delta x$.
   Définissons : $\Delta^\mathrm{o} G = -(\mu_\mathrm{Co}\ c + \mu_\mathrm{Do}\ d - \mu_\mathrm{Ao}\ a - \mu_\mathrm{Bo}\ b)$. On a
   $\delta G = R\ T\left(c \ln [\mathrm{C}] + d \ln [\mathrm{D}] - a \ln [\mathrm{A}] - b \ln [\mathrm{B}]\right) \delta x + \Delta^\mathrm{o} G\ \delta x$.
   Définissons : $\Delta G \approx \frac{\delta G}{\delta x}$. Alors $\Delta G = R\ T\left(c \ln [\mathrm{C}] + d \ln [\mathrm{D}] - a \ln [\mathrm{A}] - b \ln [\mathrm{B}]\right) + \Delta^\mathrm{o} G$.

   D'après les règles du logarithme $\boxed{\Delta G = R\ T \ln \frac{[\mathrm{C}]^c\ [\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a\ [\mathrm{B}]^b} + \Delta^\mathrm{o} G}$.
6. Définition : le **quotient de réaction** est $\boxed{Q_\mathrm{réac} = \frac{[\mathrm{C}]^c\ [\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a\ [\mathrm{B}]^b}}$.
7. Définition : si l'enthalpie libre est minimale, on sait que le système chimique n'évolue plus parce que à la fois il ne diminue plus et n'augment pas encore. En conséquence, $\Delta G$ est nul, donc $R\ T \ln \frac{[\mathrm{C}]^c_\mathrm{éq}\ [\mathrm{D}]^d_\mathrm{éq}}{[\mathrm{A}]^a_\mathrm{éq}\ [\mathrm{B}]^b_\mathrm{éq}} = -\Delta^\mathrm{o} G$,
   $\ln \frac{[\mathrm{C}]^c_\mathrm{éq}\ [\mathrm{D}]^d_\mathrm{éq}}{[\mathrm{A}]^a_\mathrm{éq}\ [\mathrm{B}]^b_\mathrm{éq}} = -\frac{\Delta^\mathrm{o} G}{RT}$ donc $\boxed{\frac{[\mathrm{C}]^c_\mathrm{éq}\ [\mathrm{D}]^d_\mathrm{éq}}{[\mathrm{A}]^a_\mathrm{éq}\ [\mathrm{B}]^b_\mathrm{éq}} = \exp -\frac{\Delta^\mathrm{o} G}{RT}}$. C'est la **loi d'action de masse** de Guldberg et Waage. L'exponentielle est nommée **constante d'équilibre chimique** et est écrite $K_\mathrm{éq}$. On a donc
   $\boxed{\frac{[\mathrm{C}]^c_\mathrm{éq}\ [\mathrm{D}]^d_\mathrm{éq}}{[\mathrm{A}]^a_\mathrm{éq}\ [\mathrm{B}]^b_\mathrm{éq}} = K_\mathrm{éq} \text{ et } K_\mathrm{éq} = \exp -\frac{\Delta^\mathrm{o} G}{RT}}$.

| A | B | C | D | |
|---|---|---|---|---|
| $x_A$ | $x_B$ | $x_C$ | $x_D$ | Début de la réaction |
| $x_A - a\,x$ | $x_B - b\,x$ | $x_C + c\,x$ | $x_D + d\,x$ | Pendant le réaction |
| $x_A - a\,x_{éq}$ | $x_B - b\,x_{éq}$ | $x_C + c\,x_{éq}$ | $x_D + d\,x_{éq}$ | Équilibre chimique |
| 0 | $x_B - b\,x_{tot}$ | $x_C + c\,x_{tot}$ | $x_D + d\,x_{tot}$ ou | Réaction totale, A limitant et B en excès |
| $x_A - a\,x_{tot}$ | 0 | $x_C + c\,x_{tot}$ | $x_D + d\,x_{éq}$ | Réaction totale, A en excès et B limitant |

Table 23a

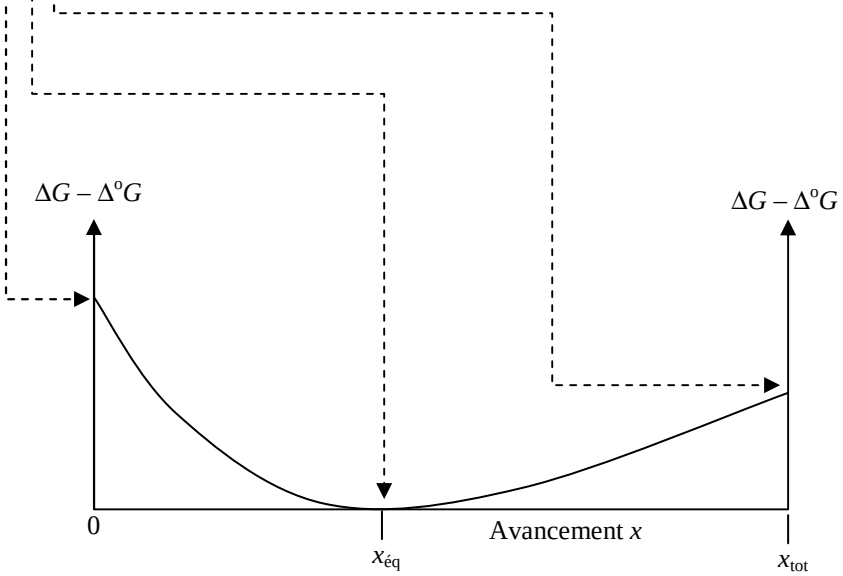



Fig. 23

## §24 Réaction entre gaz non parfaits ou entre solutés

1. La grande difficulté est l'interaction mécanique entre les molécules chez les gaz et aussi avec le solvant dans les solutions.
2. Il est impossible de modéliser avec précision ces interactions car elles sont souvent inconnues.

### Les gaz presque réels

3. Si dans le gaz on n'a que des particules ponctuelles en interaction mécanique entre elles, $P\,V = n\,R\,T$ donne $P = \frac{n}{V} R\,T$, qui peut être lu comme le deuxième terme d'un développement limité

   $P = \alpha_0 + \alpha_1 \frac{n}{V} + \alpha_2 \left(\frac{n}{V}\right)^2 + \mathcal{O}\left(\frac{n}{V}\right)$.

4. Par identification, $\alpha_o = 0$ et $\alpha_1 = R\,T$ et $\alpha_2$ est renommé $a$. Alors $P = \frac{n}{V} R\,T + a \left(\frac{n}{V}\right)^2 + \mathcal{O}\left(\frac{n}{V}\right)$ donc

   $P - a \left(\frac{n}{V}\right)^2 = \frac{n}{V} R\,T + \mathcal{O}\left(\frac{n}{V}\right)$ donc $\left(P - a \frac{n^2}{V^2}\right) V = n\,R\,T + \mathcal{O}\left(\frac{n}{V}\right) V$.

5. Mais $\mathcal{O}\left(\frac{n}{V}\right) V$ a le même comportement à la limite $\frac{n}{V} \to 0$ que $\mathcal{O}\left(\frac{n}{V}\right)$ donc on peut écrire

   $\left(P - a \frac{n^2}{V^2}\right) V = n\,R\,T + \mathcal{O}\left(\frac{n}{V}\right)$.

6. Si on considère maintenant que la part du volume du gaz occupé par les molécules est petit devant le volume du vide qui les environne, alors si $b$ est le volume de chaque molécule, au multiplicateur du $V$ on retire le volume $b\,n$ ce qui donne l'**équation d'état de Van der Vaals** (1873) : $\boxed{\left(P - a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - b\,n) = n\,R\,T + \mathcal{O}\left(\frac{n}{V}\right)}$.

### Les activités à la place des concentrations

7. Cette théorie suscite et encourage de traiter les gaz réels et les solutions en remplaçant les grandeurs idéales par ces grandeurs corrigées sans changer la forme générale des équations du § 23. Deux procédés sont mis en œuvre.
8. On signale qu'on n'est pas dans un gaz parfait en ajoutant un "prime" au symbole de l'**enthalpie libre molaire standard de réaction** : $\Delta^o G$ devient $\Delta^{o\prime} G$.
9. On remplace les concentrations par les **activités chimiques** : [X] devient $a$(X).
10. Note : le multiplicateur de la concentration donnant l'activité est un **coefficient d'activité chimique** : $\gamma_X$ [X] = $a$(X).
11. L'enthalpie libre d'une réaction s'écrit : $\boxed{\Delta G = R\,T \ln \frac{a^c(\mathrm{C})\,a^d(\mathrm{D})}{a^a(\mathrm{A})\,a^b(\mathrm{B})} + \Delta^{o\prime} G}$.
12. Le quotient de réaction est $\boxed{Q_{\text{réac}} = \frac{a^c(\mathrm{C})\,a^d(\mathrm{D})}{a^a(\mathrm{A})\,a^b(\mathrm{B})}}$.
13. La loi d'action de masse de Guldberg et Waage est $\boxed{\frac{a^c_{\text{éq}}(\mathrm{C})\,a^d_{\text{éq}}(\mathrm{D})}{a^a_{\text{éq}}(\mathrm{A})\,a^b_{\text{éq}}(\mathrm{B})} = -\Delta^{o\prime} G}$.
14. La constante d'équilibre chimique est $\boxed{K_{\text{éq}} = \exp - \frac{\Delta^{o\prime} G}{RT}}$.

15. **§25 Équilibre thermodynamique des parties d'un système**

1. Soit un système S composé de sous-systèmes nommées **phases** $S_\varphi = S_1 \ldots , S_\phi$ dont les températures sont diverses.
2. Ce système est supposé isolé et nous recherchons les conditions pour qu'il soit en équilibre thermodynamique.
3. $\sum_{\varphi=1}^{\phi} Q_\varphi$ = constante et $\sum_{\varphi=1}^{\phi} S_\varphi$ maximale donc si on choisit deux valeurs $\alpha$ et $\beta$, les $T_\varphi$ ont évolué de sorte que $\varphi = \alpha \sum_{\varphi=1}^{\phi} Q_\varphi + \beta \sum_{\varphi=1}^{\phi} S_\varphi$ soit optimale (maximale ou minimale, cela dépend de la valeur et du signe de $\alpha$ et $\beta$). Ce type de raisonnement est appelé "*méthode des multiplicateurs inconnus de Lagrange*".
4. Les dérivées $\frac{\partial \varphi}{\partial Q_\varphi}$ sont toutes nulles donc $\alpha + \beta \frac{\partial S_\varphi}{\partial Q_\varphi} = 0$.
5. Vu la définition de Clausius de l'entropie, $\delta S_\varphi = \frac{\delta Q_\varphi}{T_\varphi}$, on a $\frac{\partial S_\varphi}{\partial Q_\varphi} = \frac{1}{T_i}$, donc $\alpha + \beta \frac{1}{T_\varphi} = 0$, ce qui montre que toutes les parties sont à une même température $T_\varphi = -\frac{\beta}{\alpha}$.
6. Comme une température est sensée être toujours positive, cela montre aussi que les signes de $\alpha$ et $\beta$ doivent être opposés.
7. Par isolement thermique, on a $\sum_{\varphi=1}^{\phi} \delta Q_\varphi = 0$. On a donc $\sum_{\varphi=1}^{\phi} \frac{\delta Q_\varphi}{T} = 0$. Si on substitue la température d'équilibre $T$ par les températures de même indice que les $\delta Q_\varphi$, on doit avoir d'après la loi de croissance de l'entropie un maximum de celle-ci, donc $\sum_{\varphi=1}^{\phi} \frac{\delta Q_\varphi}{T_\varphi} \geqslant 0$.
8. Soit alors un corps et son milieu, l'un étant plus chaud que l'autre. On doit avoir $\frac{\delta Q_{\text{froid}}}{T_{\text{froid}}} + \frac{\delta Q_{\text{chaud}}}{T_{\text{chaud}}} \geqslant 0$. Par isolement thermique, $\delta Q_{\text{froid}} = -\delta Q_{\text{chaud}}$ donc $\frac{\delta Q_{\text{froid}}}{T_{\text{froid}}} - \frac{\delta Q_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}} \geqslant 0$ donc $\delta Q_{\text{froid}} \left( \frac{1}{T_{\text{froid}}} - \frac{1}{T_{\text{chaud}}} \right) \geqslant 0$ donc $\delta Q_{\text{froid}} \frac{T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}}{T_{\text{froid}}\, T_{\text{chaud}}} \geqslant 0$. Il faut donc que $\delta Q_{\text{froid}}$ soit positif, donc que $\delta Q_{\text{chaud}}$ soit négatif.
9. Comme le corps froid se réchauffe et le corps chaud se refroidit, il faut que la température d'équilibre $T$ soit quelque part entre $T_{\text{froid}}$ et $T_{\text{chaud}}$ donc on a toujours la double inégalité $T_{\text{froid}} < T < T_{\text{chaud}}$.
10. On recommence la démarche de la ligne 3 à partir de la stabilité du volume du système : $\varphi' = \alpha' \sum_{i=1}^{\phi} V_\varphi + \beta' \sum_{i=1}^{\phi} S_\varphi$ est optimale donc $0 = \frac{\partial \varphi'}{\partial V_i} = \alpha' + \beta' \frac{\partial S_\varphi}{\partial V_\varphi}$.
11. Or la définition de l'énergie interne donne $\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{P}{T}\mathrm{d}V + \text{autres} \sum \frac{X_k}{T}\mathrm{d}x_k$ donc par identification des dérivées $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$ donne la ligne 10 donne $0 = \alpha' + \beta' \frac{P_\varphi}{T_\varphi}$. Comme on sait déjà que les températures $T_\varphi$ sont égales à la température uniforme $T$ du système on a la même chose pour les pressions $P_\varphi = -\frac{\alpha'}{\beta'} T$.
12. On recommence la démarche de la ligne 3 à partir de la stabilité du nombre de moles de chaque espèce $c$ : $\varphi'' = \alpha'' \sum_{\varphi=1}^{\phi} n_{c\varphi} + \beta'' \sum_{\varphi=1}^{\phi} S_\varphi$ est optimale donc $0 = \frac{\partial \varphi''}{\partial n_\varphi} = \alpha'' + \beta'' \frac{\partial S_\varphi}{\partial n_\varphi}$.
13. Or la variation de l'énergie interne est donnée $\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{P}{T}\mathrm{d}V + \sum_{\text{espèces } c} \frac{\mu_c}{T}\mathrm{d}n_\varphi + \sum_k \text{autres} \frac{X_k}{T}\mathrm{d}x_k$. Par identification des dérivées $\frac{\partial S}{\partial n_{c\varphi}} = \frac{\mu_{c\varphi}}{T}$. On conclut que pour un composant donné $c$ tous les potentiels chimiques des phases sont égaux à $\mu_{c\varphi} = -\frac{\alpha''}{\beta''} T$.

## §26 Règle des phases de Gibbs

1. Soit $X$ le nombre de grandeurs (comme la température, la pression, les concentrations ou les fractions molaires), $Y$ le nombre de relations mathématiques entre eux.
2. Soit $n$ le nombre de grandeurs intensives dont dépend le système dans son ensemble (comme la température ou la pression).
3. Soit $\phi$ le nombre de phases en équilibre.
4. Soit $\chi$ le nombre de composants chimiques du système. Dans chaque phase $\varphi$, chaque composant $c$ a sa fraction molaire $x_{c\varphi}$. Alors $X = n + \chi\,\phi$.
5. Soit $r$ le nombre de réactions chimiques : chacune est l'objet d'une équation d'action de masse de Guldberg et Waage.
6. Soit $k$ le nombre d'équations décrivant les conditions expérimentales.
7. Pour chaque phase $\varphi$, $\sum_{c=1}^{\chi} x_{\chi\varphi} = 1$, ce qui nous donne $\phi$ équations.
8. Pour chaque composant $c$ nous avons une chaîne d'égalité entre potentiels chimiques $\mu_{c1} = \mu_{c2} \ldots \mu_{c\,\phi-1} = \mu_{c\phi}$, soit $\phi - 1$ équations. Pour l'ensemble des composants $c$ on a donc $\chi(\phi - 1)$ équations.
9. Le nombre total d'équations est alors $r + k + \phi + \chi(\phi - 1)$
10. Le nombre de grandeurs indépendantes est donc le nombre de grandeurs diminué du nombre d'équations, soit $X - Y = n + \chi\,\phi - r - k - \phi - \chi(\phi - 1) = n + \chi\,\phi - r - k - \phi - \chi\phi + \chi = n - r - k - \phi + \chi$.
11. Retenons :

| | |
|---|---|
| | nombre de grandeurs intensives |
| – | nombre de réactions chimiques |
| – | nombre de conditions expérimentales |
| – | nombre de phases |
| + | nombre de composants chimiques |
| = | nombre de grandeurs indépendantes. |

12. Exemple : un corps pur, pas de réaction chimique. On a 2 grandeurs intensives, la température et la pression.

| | |
|---|---|
| | 2 grandeurs intensives |
| – | 0 réactions chimiques |
| – | 0 conditions expérimentales |
| – | $\phi$ phases |
| + | 1 composant chimique |
| = | $3 - \phi$ grandeurs indépendantes. |

Il faut donc que $3 - \phi$ soit un entier naturel : $3 - \phi \geqslant 0$ donc que $3 \geqslant \phi$. On conclut qu'on ne peut avoir plus de trois phases en équilibre.

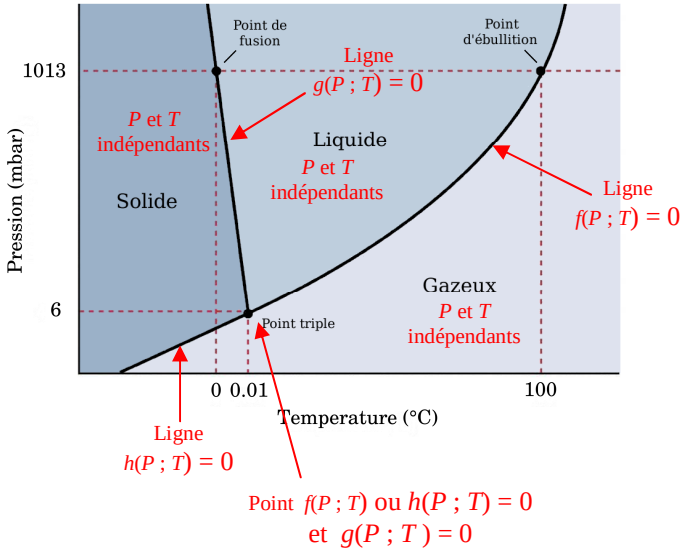



Diagramme de phase de l'eau

## §M01 Tableaux de proportion

Dans ce qui suit, les numéros des alinéas sont ceux des fléches à droite.

1 Traditionnellement, **par convention**, une égalité entre quotients (formule 22a) peut être écrite sous forme d'un tableau (table 22a) et réciproquement, si un tableau comme le 22a est connu comme table de proportion, on a l'égalité 22a.

2 Une multiplication des deux membres de l'égalité 22a par $b\ d$ donne $\frac{a}{b}\ b\ d = \frac{c}{d}\ b\ d$ donc la formule 22b.

3- Inversement une division des deux membres de 22b par $b\ d$ donne $\frac{a\ d}{b\ d} = \frac{b\ c}{b\ d}$ qui redonne la formule 22a . **C'est la populaire "règle des produits en croix"**.

4- On divise les deux membres de 22b par $c\ d$ : on trouve $\frac{a\ d}{c\ d} = \frac{b\ c}{c\ d}$ donc la formule 22c.

5- Si on multiplie par $c\ d$ les deux quotients de 22d on trouve $\frac{a}{c}\ c\ d = \frac{b}{d}\ c\ d$ donc la formule 22b .

6- On peut permuter les nombres d'une diagonale : c'est parce que la multiplication des nombres des "produits en croix" est commutative. On obtient les formules 22d, 22e et 22f.

7- Une égalité entre deux quotients peut être écrite dans l'autre sens, d'où les formules 22g et 22h.

**Permuter les termes diagonaux d'un tableau de proportion en donne un autre**.

8- Si on inverse des quotients égaux, on obtient encore des quotients égaux. On obtient les formules 22i et 22j.

**Permuter les lignes ou les colonnes d'un tableau de proportion en donne un autre**.

9- Soit la formule 22a : leqs quotients $\frac{a}{b}$ et $\frac{c}{d}$ ont la même valeur $q$ : $\frac{a}{b} = q$ et $\frac{c}{d} = q$ donc en multipliant les deux membres de ces égalités par le diviseur $a = b\ q$ et $c = d\ q$. En additionnant ou soustrayant membre à membre puis en factorisant $q$ on a $a \pm b = (b \pm c)\ q$ donc $\frac{a \pm c}{b \pm d} = q$ donc l'équation 22k.

**Les quotients tirés d'un tableau de proportion sont égaux au quotient de la somme (ou différence) des numérateurs par la somme (ou la différence) des dénominateurs.**

**10-** On vient de démontrer l'équivalence logique entre la table 22a et la formule 22b. Si on divise les deux membres de cette formule par $a$, ou par $b$, par $c$ ou $d$ ,on obtient successivement les formules 22m.

**Règle de la quatrième proportionnelle : le calcul d'un des quatre nombres se fait en multipliant les nombres de la diagonale opposée par l'autre nombre de sa diagonale**.

**Applications** : par exemple, si on a à résoudre l'équation d'inconnue $x$

$a = \frac{k}{x - q}$ on pense à $a = \frac{a}{1}$ donc à $\frac{a}{1} = \frac{k}{x - q}$ donc au tableau 22n donc on écrit $x - q = \frac{k}{a}$ qui donne $x = \frac{k}{a} + q$ .

**11-** Rappels : si $a = q\ b$ et $c = q\ d$ alors on a

$a^n = q^n\ b^n$ puis $c^n = q^n\ d^n$ donc $\frac{a^n}{b^n}$ et $\frac{c^n}{d^n}$ égaux à $q^n$ donc $\frac{a^n}{b^n} = \frac{c^n}{d^n}$ donc le premier tableau 22p.

Les autres tableaux 22p se démontrent de manière analogue.

$\sqrt[n]{a} = \sqrt[n]{q}\ \sqrt[n]{b}$ puis $\sqrt[n]{c} = \sqrt[n]{q}\ \sqrt[n]{d}$ donc $\frac{\sqrt[n]{a}}{\sqrt[n]{b}}$ et $\frac{\sqrt[n]{c}}{\sqrt[n]{d}}$ égaux à $\sqrt[n]{q}$ donc $\frac{\sqrt[n]{a}}{\sqrt[n]{b}} = \frac{\sqrt[n]{c}}{\sqrt[n]{d}}$ d'où le deuxième tableau 22p.

$a\ k = q\ (b\ k)$ puis $c\ k = q\ (d\ k)$ donc $\frac{a\ k}{b\ k}$ et $\frac{c\ k}{d\ k}$ égaux à $q$ donc $\frac{a\ k}{b\ k} = \frac{c\ k}{d\ k}$ d'où le troisième tableau 22p.

$a / k = q\ b / k = q\ \frac{b}{k}$ puis $c / k = q\ d / k = q\ \frac{d}{k}$ donc $\frac{a / k}{b / k}$ et $\frac{c / k}{d / k}$ égaux à $q$ donc $\frac{a / k}{b / k}$ et $\frac{c / k}{d / k}$ d'où le quatrième tableau 22p.

**Si on effectue les opérations suivantes sur chacun des quatre nombres d'un tableau de proportion :**

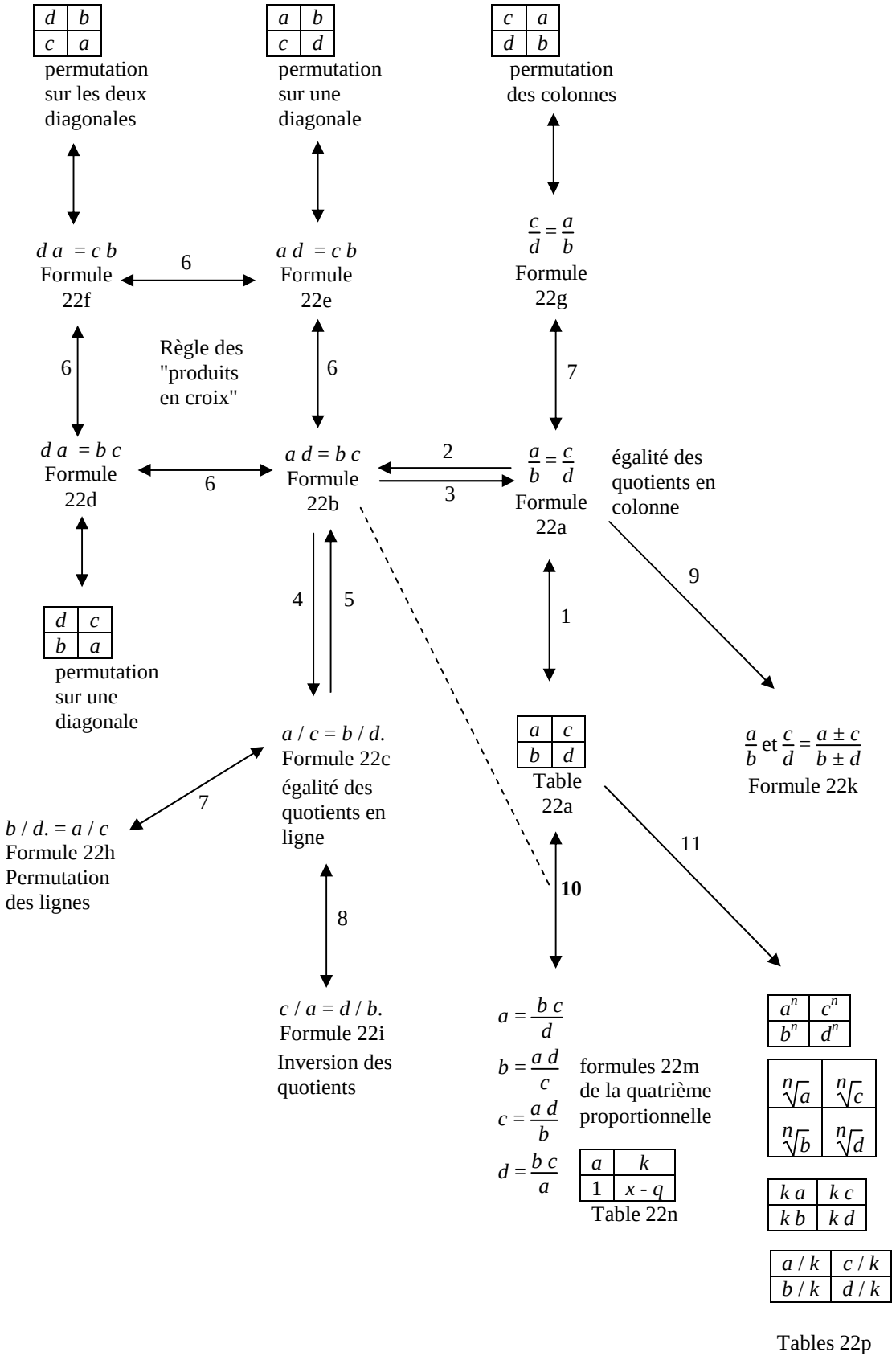
**- élever à une puissance donnée, en particulier au carré ou au cube,**

**- prendre la même racine n-ième, en particulier la racine carrée,**

**- multiplier par un même nombre,**

**- diviser par un même nombre,**

**alors on obtiendra un nouveau tableau de proportion.**


d b
c a
permutation sur les deux diagonales
a b
c d
permutation sur une diagonale
c a
d b
permutation des colonnes
d a = c b
Formule 22f
6
a d = c b
Formule 22e
c/d = a/b
Formule 22g
6
Règle des "produits en croix"
6
7
d a = b c
Formule 22d
6
a d = b c
Formule 22b
2
3
a/b = c/d
Formule 22a
égalité des quotients en colonne
9
d c
b a
permutation sur une diagonale
4
5
1
a / c = b / d.
Formule 22c
égalité des quotients en ligne
a c
b d
Table 22a
a/b et c/d = (a ± c)/(b ± d)
Formule 22k
7
b / d. = a / c
Formule 22h
Permutation des lignes
10
11
8
c / a = d / b.
Formule 22i
Inversion des quotients
a = b c / d
b = a d / c
c = a d / b
d = b c / a
formules 22m de la quatrième proportionnelle
a k
1 x - q
Table 22n
a^n c^n
b^n d^n
n√a n√c
n√b n√d
k a k c
k b k d
a / k c / k
b / k d / k
Tables 22p

**§M02 Tableaux de proportion étendus – Loi additive**

12- L'égalité des quotients en ligne ou en colonne est transitive (tables 22q). De proche en proche on peut alors construire des tableaux de proportion étendus à un nombre quelconque de lignes ou de colonnes. De ces tableaux étendus on peut extraire des tableaux élémentaires de quatre valeurs.
13- Par exemple pour la table 22r on a d'après les cases en rouge la proportion de la table 22s qui donne la quatrième prportionnelle $x = \frac{10 \times 45}{-10} = -45$.

$\frac{a}{b} = \frac{c}{d}$ puis $\frac{d}{d} = \frac{e}{f}$ donc $\frac{a}{b} = \frac{e}{f}$ d'où la table 22q. on peut recommencer autant de fois qu'on veut (table 22r).
**14- On peut augmenter le nombre des colonnes ou des lignes : tout tableau de quatre nombres extraits de ces tableaux étendus est un tableau de proportion**.

Démonstration

La table 2 donne $\frac{a}{b} \ldots = \frac{e}{f} = q$ donc $a = b\,q \ldots e = f\,q$ donc

$\alpha\, a \ldots + \varepsilon\, e = \alpha\, b\, q \ldots + \varepsilon\, f\, q = (\alpha\, b \ldots + \varepsilon\, f)\, q$ donc $\frac{a}{b} \ldots, \frac{e}{f}$ et $\frac{\alpha\, a \ldots + \varepsilon\, e}{\alpha\, b \ldots + \varepsilon\, f}$ ont tous la valeur $q$ donc donc quelque soit le choix des coefficients $\alpha \ldots, \varepsilon$, on a la proportion de la table 22t ■
**15- Les quotients sont égaux à une combinaison linéaire des numérateurs par la même combinaison linéaire des dénominateurs** (tables 22t et 22u).

Démonstration

Le tableau de proportion de la table 4 donne $\frac{f}{f_o} = \frac{k_1\, x_1 \ldots + k_N\, x_N}{k_1\, x_{1\,o} \ldots + k_N\, x_{N\,o}}$ donc, si on appelle $K$ le dénominateur à droite $\frac{f}{f_o} = \frac{k_1\, x_1 \ldots + k_N\, x_N}{K}$ donc

$f = \frac{k_1\, x_1 \ldots - k_N\, x_N}{K} f_o = \frac{k_1}{K} x_1 \ldots + \frac{k_N}{K} x_N$. On identifie les coefficients $c_1$ à $\frac{k_1}{K}$, … $c_N$ à $\frac{k_N}{K}$ ■

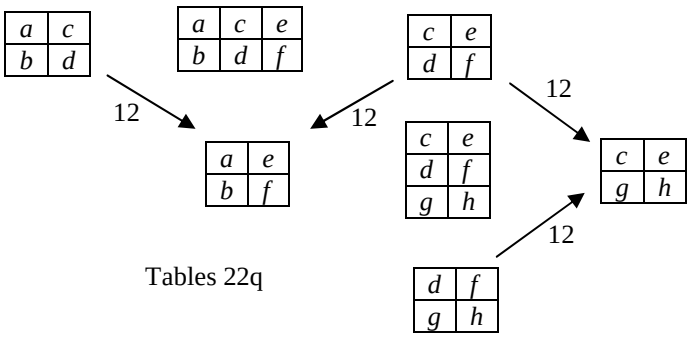
**15- Loi additive : Si une fonction** (page 57) **est continue et additive** (formule 22m)**, alors le tableau des antécédents et des images est un tableau de proportion** (tables 22v).

Démonstration

15a- Par récurrence on démontre que $f(u \ldots + x) = f(u) \ldots + f(x)$.
15b- Avec une soustraction $f(u - v) + f(v) = f(u - v + v) = f(u)$ et une algèbre donne $f(u - v) = f(u) - f(v)$.
15c- $f(u) = f(u + 0) = f(u) + f(0)$ donne $f(0) = 0$ donc $f(0) = 0\, f(1)$.
15d- $f(1) = 1\, f(1)$ est trivial.
15e- Soit $n$ un entier naturel autre que zéro et 1 : alors $n = 1 \ldots +1$ donc
$f(n) = f(1 \ldots + 1) = f(1) \ldots + f(1) = n\, f(1)$. **Voilà pour *n* entier naturel**.
15f- Ensuite pour tout entier relatif $p$ on sait qu'il est une différence entre entiers naturels. Par exemple, si $p = u - v$ on a $f(p) = f(u) - f(v) = u\, f(1) - v\, f(1) = (u - v)\, f(1) = p\, f(1)$. **Voilà pour *n* entier relatif**.
15g- On a $f(1) = f\left(\frac{n}{n}\right)$ avec $n$ entier relatif non nul donc

$f(1) = f\left(\frac{1}{n} \text{ additionné } n \text{ fois}\right) = n$ additions de $f\left(\frac{1}{n}\right) = n\, f\left(\frac{1}{n}\right)$ donc $f\left(\frac{1}{n}\right) = \frac{1}{n}\, f(1)$.

15g Un nombre rationnel $q$ résulte d'une division d'un entier $m$ par un entier $n$. Alors
$f(q) = f\left(\frac{m}{n}\right) = m\, f\left(\frac{1}{n}\right) = m\, \frac{1}{n}\, f(1) = q\, f(1)$. **Voilà pour *q* rationnel**.
Et dernière chose, les rationnels sont denses dans $\mathbb{R}$, entendons par là que chaque réel est aussi proche qu'on veut d'un nombre rationnel donc **à condition que *f* soit continue dans** $\mathbb{R}$
$\lim_{q \to r} f(r - q) = \lim_{q \to r} [f(r) - q\, f(1)] = f(r) - \lim_{q \to r} q\, f(1) = 0$ donc $f(r) = \lim_{q \to r} q\, f(1) = r\, f(1)$. **Voilà pour *q* réel** ■




Tables 22q

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 41 | *x* | -20 | 45 | *m* |
| 7 | – 3 | 2 | *z* | 6 |
| π | 10 | 22 *x* | – 10 | 5 |
| 17 | 20 | –100 | 8 | 2 |

Table 22r

13 →

| | |
|---|---|
| *x* | 45 |
| 10 | – 10 |

Table 22s

| | | |
|---|---|---|
| *a* | … | *e* |
| *b* | … | *f* |

Table 22t

14 →

| | | | |
|---|---|---|---|
| *a* | … | *e* | α *a* … + ε *e* |
| *b* | … | *f* | α *b* … + ε *f* |

Table 22u

Formule 22m : Quelque soit les nombre sréels $x$ et $y$ on a $f(x + y) = f(x) + f(y)$

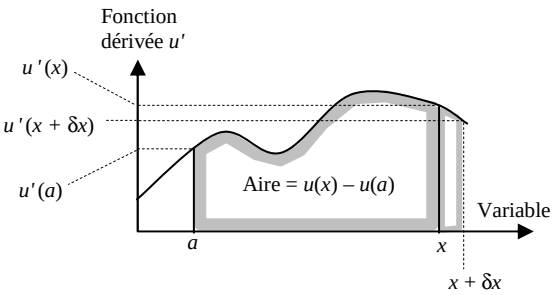
| | | |
|---|---|---|
| *a* | … | *z* |
| *f*(*a*) | … | *f*(*z*) |

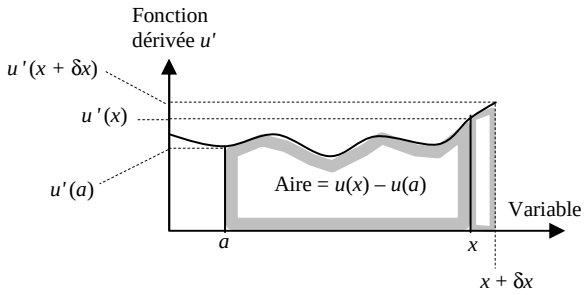
| | |
|---|---|
| *a* | *f*(*a*) |
| … | … |
| *x* | *f*(*x*) |

Tables 22v

## §M03 Dérivabilité

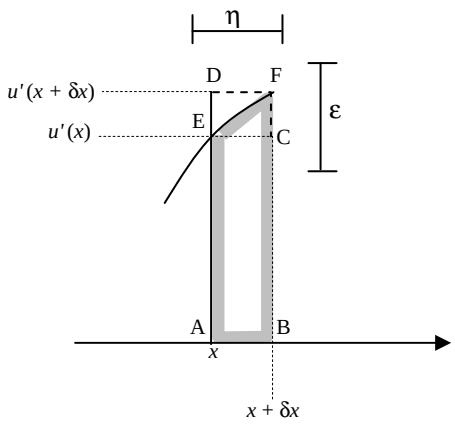
1. Soient deux grandeurs $u$ et $x$, la première dépendant de l'autre.
2. On a coutume en géométrie de représenter $x$ en abscisse et $u$ en ordonnée. Or depuis le moyen âge, une autre représentation était étudiée : $u$ est l'aire de la surface limitée par la courbe représentative d'une autre grandeur $u'$, l'axe des abscisses et deux droites parallèles à l'axe des ordonnées et d'abscisse $a$ et $x$ (figure Math01a et b).
3. Le segment AB représente (figures M01c et d)une variation $\delta x$ de l'abscisse. L'aire du trapèze ABCD représente la variation $\delta u$ pour l'abscisse allant de $x$ et $x + \delta x$. L'aire du trapèze est la moitié de la multiplication de la hauteur $AB$ par la somme des bases $AD$ et $BC$, soit $\frac{1}{2} AB\,(AD + BC)$. On identifie les grandeurs : $AB$ est $\delta x$, $AD$ est $u'(x)$, et $BC$ est $u'(x + \delta x)$. La variation de $u$ entre les abscisses $x$ et $x + \delta x$ est donc $\frac{1}{2}\,\delta x\,[u'(x + \delta x) + u'(x)]$.
4. Hypothèse : quand $\delta x$ tend vers zéro (ce qui s'écrit $\delta x \to 0$) alors $u'(x + \delta x) - u'(x) \to 0$. On dit que $u'(x)$ est **continue**.
5. La variation exacte $\delta u$ de $u$ est encadrée ainsi : $\min u' \cdot \delta x \leqslant \delta u \leqslant \max u' \cdot \delta x$ de sorte que $\min u' \leqslant \frac{\delta u}{\delta x} \leqslant \max u'$. Sur la figure M10a, $\min u'$ est la longueur $AE$ soit $u'(x)$ et $\max u'$ est la longueur $AD$ soit $u'(x + \delta x)$. Si le segment de courbe DC "monte" au lieu de "descendre" quand l'abscisse va de $x$ à $x + dx$ alors $\min u'$ est la longueur $AD$ soit $u'(x + \delta x)$ et $\max u'$ est la longueur $AE$ soit $u'(x)$.
6. Conséquence : Si $\delta x \to 0$, l'abscisse $x$ restant fixe, les deux valeurs $\min u'$ et $\max u'$ se rapprochent de $u'(x)$ et donc $\frac{\delta u}{\delta x}$ atteint une limite qu'on écrit $\lim_{\delta x \to 0} \frac{\delta u}{\delta x}$ et alors $u'(x) \leqslant \lim_{\delta x \to 0} \frac{\delta u}{\delta x} \leqslant u'(x)$. La limite, quand $\delta x$ tend vers zéro, de $\frac{\delta u}{\delta x}$ est donc égale à $u'(x)$. On écrit cela $\boxed{\lim_{\delta x \to 0} \frac{\delta u}{\delta x} = u'(x)}$ ou encore $\boxed{\frac{\delta u}{\delta x} \approx u'(x)}$.
7. Définition : $u'(x)$ s'appelle **dérivée de** $u(x)$.

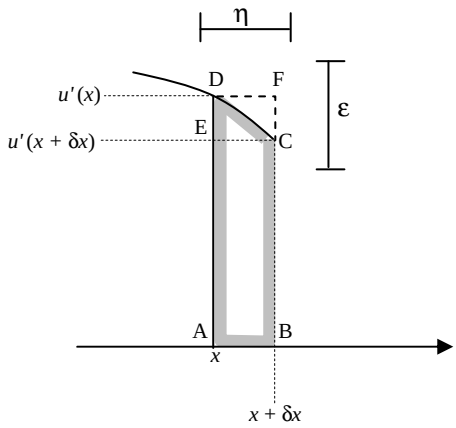


**§M04 Le raisonnement "êta epsilon"**

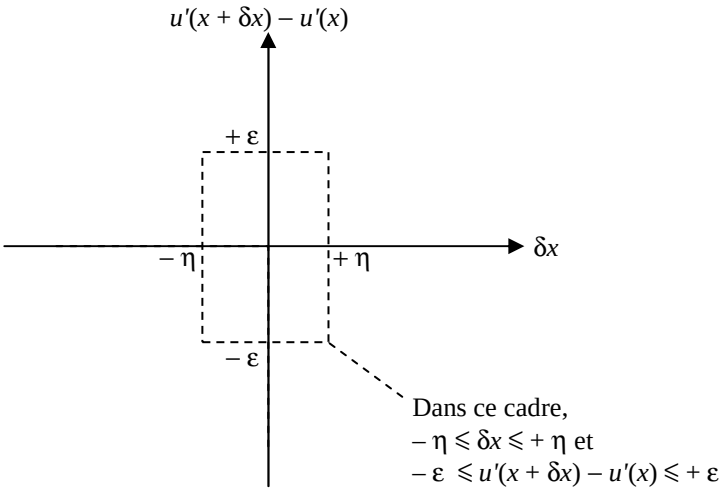
8. Soit $\eta$ un nombre positif. Soit $\delta x$ un nombre quelconque. Dire que $\delta x$ est inférieur au seuil $\eta$ signifie l'encadrement $-\eta \leqslant \delta x \leqslant +\eta$. Il est illustré figure M01e.
9. Imaginons (figures M01c et d) un nombre positif non nul . Quand $\delta x$ est inférieur à un seuil $\eta$, la différence $u'(x) - u'(x + \delta x)$ (figureM01c) ou $u'(x + \delta x) - u'(x)$ (figure M01d) finit par devenir et rester plus petite que $\varepsilon$.
10. Dans le cas de la figure M10c, si $u'(x) - u'(x + \delta x) \leqslant \varepsilon$, alors les opposés des deux membres donnent
$$u'(x + \delta x) - u'(x) \geqslant -\varepsilon, \text{ soit } -\varepsilon \leqslant u'(x + \delta x) - u'(x).$$
11. Sur les figures M01c et d, dans les deux cas, on a donc l'encadrement $-\varepsilon \leqslant u'(x + \delta x) - u'(x) \leqslant +\varepsilon$. Il est illustré figure M01e.
12. On en déduit l'expression rigoureuse du passage à la limite. "Si $\varepsilon$ est un nombre positif non nul, il existe un nombre $\eta$ lui aussi positif non nul tel que si $-\eta \leqslant \delta x \leqslant +\eta$ alors $-\varepsilon \leqslant u'(x + \delta x) - u'(x) \leqslant +\varepsilon$". On dit que cette expression est du genre "êta epsilon".
13. Dans le langage "êta epsilon" l'idée exprimée ligne 6 s'écrit ceci : "Si $\varepsilon$ est un nombre positif non nul, il existe un nombre $\eta$ lui aussi positif non nul tel que si $\delta x \leqslant \eta$ alors $-\varepsilon \leqslant \dfrac{\delta u}{\delta x} - u'(x) \leqslant +\varepsilon$".

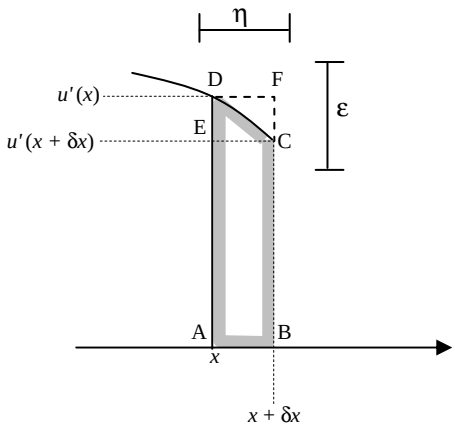


**§M05 Encadrements**

14. Si $-\varepsilon \leqslant a - b \leqslant +\varepsilon$ alors en prenant les opposés les inégalités se retournent donc $+\varepsilon \geqslant b - a \geqslant -\varepsilon$ donc on peut écrire $-\varepsilon \leqslant (-a) - (-b) \leqslant +\varepsilon$ et $-\varepsilon \leqslant b - a \leqslant +\varepsilon$.
15. Si une différence $a - b$ est encadrée selon $-\varepsilon \leqslant a - b \leqslant +\varepsilon$ alors on sait que la différence ne change pas si on additionne ou soustrait le même nombre à $a$ et $b$, donc on sait que $-\varepsilon \leqslant (a + h) - (b + h) \leqslant +\varepsilon$ et $-\varepsilon \leqslant (a - h) - (b - h) \leqslant +\varepsilon$.
16. Si une différence $a - b$ est encadrée selon $-\varepsilon \leqslant a - b \leqslant +\varepsilon$ alors par addition de $b$ on sait que $b - \varepsilon \leqslant a \leqslant b + \varepsilon$. La réciproque est vraie.
17. Si $k$ est un nombre positif non nul et si une différence $a - b$ est encadrée selon $-\varepsilon \leqslant a - b \leqslant +\varepsilon$ alors en multipliant les trois par $k$ on a $-k\,\varepsilon \leqslant k\,a - k\,b \leqslant +k\,\varepsilon$.



**§M06 La relation "presque égal"**

18. La relation ≈ de la ligne 6 est un "presque égal". Le raisonnement "êta epsilon" permet de démontrer ses propriétés intéressantes. Il ne s'applique qu'après l'approche d'une limite. Cette limite n'est pas atteinte (si non le dénominateur $\delta x$ serait nul) mais l'écart à la limite est suffisament petit pour pouvoir assimiler le "presque égal" à "égal" sans commettre d'erreurs de raisonnement.
19. Soient deux fonctions $U(\delta x)$ et $V(\delta x)$. En **langage "êta epsilon"** dire que $U(\delta x) \approx V(\delta x)$ s'écrit "quelque soit le nombre positif $\varepsilon$ il existe un nombre positif $\eta$ tel que si $-\eta \leqslant \delta x \leqslant +\eta$ on a $-\varepsilon \leqslant U(\delta x) - V(\delta x) \leqslant +\varepsilon$".
20. On n'est pas obligé de n'utiliser que les lettres $\eta$ et $\varepsilon$. Par exemple la phrase suivante, si $K$ est un nombre positif non nul "quelque soit le nombre positif non nul $\varepsilon$ il existe un nombre positif $h'$ tel que si $-h' \leqslant \delta x \leqslant +h'$ on a $-K\,\varepsilon \leqslant U(\delta x) - V(\delta x) \leqslant +K\,\varepsilon$" a exactement la même signification que la précédente.
21. Soient une fonctions $U(\delta x)$ et deux nombres $L$ et $M$ telles que $f(\delta x) \approx L$ et $f(\delta x) \approx M$.
    1° On peut écrire "quelque soit le nombre positif non nul $\varepsilon$ il existe un nombre positif $\eta'$ tel que si $-\eta \leqslant \delta x \leqslant +\eta$ on a $-1/2\,\varepsilon \leqslant f(\delta x) - L \leqslant +1/2\,\varepsilon$".
    2° On peut écrire "quelque soit le nombre positif non nul $\varepsilon$ il existe un nombre positif $\eta''$ tel que si $-\eta \leqslant \delta x \leqslant +\eta$ on a $-\varepsilon/2 \leqslant f(\delta x) - M \leqslant +\varepsilon/2$, donc (ligne 15) $-1/2\,\varepsilon \leqslant M - f(\delta x) \leqslant +1/2\,\varepsilon$".
    3° Conséquence : "quelque soit le nombre positif non nul $\varepsilon$ il existe un nombre positif $\eta$ (c'est le plus petit de $\eta'$ et $\eta''$) tel que (en additionnant membre à membre) $-\varepsilon \leqslant M - N \leqslant +\varepsilon$". En conséquence, "quelque soit le nombre positif non nul $\varepsilon$, $-\varepsilon \leqslant M - N \leqslant +\varepsilon$". Cela n'est possible que si $M = N$. **Une limite, quand elle existe, est toujours unique**.
22. La relation ≈ est réflexive, symétrique et transitive.
    – **Réflexive** veut dire $U(\delta x) \approx U(\delta x)$ parce que quelque soit l'écart à la limite on a bien $U(\delta x) = U(\delta x)$.
    – **Symétrique** veut dire "si $U(\delta x) \approx V(\delta x)$ alors $V(\delta x) \approx U(\delta x)$" : si "quelque soit le nombre positif non nul $\varepsilon$ il existe un nombre positif $\eta$ tel que si $-\eta \leqslant \delta x \leqslant +\eta$ on a $-\varepsilon \leqslant U(\delta x) - V(\delta x) \leqslant +\varepsilon$" est vraie, alors "quelque soit le nombre positif non nul $\varepsilon$ et pour le même nombre positif $\eta$ , si $-\eta \leqslant \delta x \leqslant +\eta$ on a (ligne 15) $-\varepsilon \leqslant V(\delta x) - U(\delta x) \leqslant +\varepsilon$" est aussi vraie.
    – **Transitive** veut dire "si $U(\delta x) \approx V(\delta x)$ et $V(\delta x) \approx W(\delta x)$ alors $U(\delta x) \approx W(\delta x)$" : si "quelque soit le nombre positif non nul $\varepsilon$ il existe un nombre positif $\eta'$ tel que si $-\eta' \leqslant \delta x \leqslant +\eta'$ on a $-1/2\,\varepsilon \leqslant U(\delta x) - V(\delta x) \leqslant +1/2\,\varepsilon$" et "quelque soit le nombre positif non nul $\varepsilon$ il existe un nombre positif $\eta''$ tel que si $-\eta'' \leqslant \delta x \leqslant +\eta''$ on a $-1/2\,\varepsilon \leqslant V(\delta x) - W(\delta x) \leqslant +1/2\,\varepsilon/''$ sont vraies, alors par addition membre à membre des inégalités il vient "quelque soit le nombre positif non nul $\varepsilon$ il existe un nombre positif $\eta$ (c'est le plus petit de $\eta'$ et $\eta''$) tel que si $-\eta \leqslant \delta x \leqslant +\eta$ on a $-\varepsilon \leqslant U(\delta x) - W(\delta x) \leqslant +\varepsilon$".
23. Cette transitivité s'étend aussi à un "panaché" des deux relations "presque égal" et "égal" : il va de soi que si $U(\delta x) \approx V(\delta x)$ et $V(\delta x) = W(\delta x)$ ou si $U(\delta x) = V(\delta x)$ et $V(\delta x) \approx W(\delta x)$ alors $U(\delta x) \approx W(\delta x)$.
24. Si $U(\delta x) \approx V(\delta x)$ est vraie, alors "quelque soit le nombre positif non nul $\varepsilon$ il existe un nombre positif $\eta$ tel que si $-\eta \leqslant \delta x \leqslant +\eta$ on a $-\varepsilon \leqslant U(\delta x) - V(\delta x) \leqslant +\varepsilon$" alors parce que les différences $(U + m) - (V + m)$ et $(U - m) - (V - m)$ sont égales à $U - V$, on peut affirmer que "quelque soit le nombre positif non nul $\varepsilon$ il existe un nombre positif $\eta$ tel que si $-\eta \leqslant \delta x \leqslant +\eta$ on a $-\varepsilon \leqslant (U(\delta x) + m$ ou $- m) - (V(\delta x) + m$ ou $- m) \leqslant +\varepsilon$" est vraie, donc $U(\delta x) \pm m \approx V(\delta x) \pm m$.
25. Si $U(\delta x) \approx V(\delta x)$ alors "quelque soit le nombre positif non nul $\varepsilon$ il existe un nombre positif $\eta'$ tel que si $-\eta' \leqslant \delta x \leqslant +\eta'$ on a $-\varepsilon \leqslant U(\delta x) - V(\delta x) \leqslant +\varepsilon$ donc (ligne 15) $-\varepsilon \leqslant V(\delta x) - U(\delta x) \leqslant +\varepsilon$ soit $-\varepsilon \leqslant -U(\delta x) - V(\delta x) \leqslant +\varepsilon$" est vraie, on a $-U(\delta x) \approx -V(\delta x)$.
26. Soit $k$ un nombre positif non nul. Si $U(\delta x) \approx V(\delta x)$, alors "quelque soit le nombre positif non nul $\varepsilon$ il existe un nombre positif $\eta$ tel que si $-\eta \leqslant \delta x \leqslant +\eta$ on a $-\varepsilon \leqslant U(\delta x) - V(\delta x) \leqslant +\varepsilon$" est vraie, donc "quelque soit le nombre positif non nul $\varepsilon$ il existe un nombre positif $\eta$ tel que si $-\eta \leqslant \delta x \leqslant +\eta$ on a $-1/k\,\varepsilon \leqslant U(\delta x) - V(\delta x) \leqslant +1/k\,\varepsilon$" est aussi vraie, donc parce qu'on peut multiplier les deux membres d'une inégalité par un même nombre positif non nul, on peut écrire "quelque soit le nombre positif non nul $\varepsilon$ il existe un nombre positif $\eta$ tel que si $-\eta \leqslant \delta x \leqslant +\eta$ on a $-\varepsilon \leqslant k\,U(\delta x) - k\,V(\delta x) \leqslant +\varepsilon$" est vraie. On a donc $k\,U(\delta x) \approx k\,V(\delta x)$.
27. Soit $k$ un nombre négatif non nul. Alors $-k$ est positif non nul donc (ligne 26) $-k\,U(\delta x) \approx -k\,V(\delta x)$ donc (ligne 25) $k\,U(\delta x) \approx k\,V(\delta x)$.
28. Pour $k$ nul, $k\,U(\delta x)$ et $k\,V(\delta x)$ sont nuls donc égaux quelque soit $\delta x$, donc $k\,U(\delta x) \approx k\,V(\delta x)$.

## §M07 Grandeur dépendant d'une seule autre grandeur

29. Soient deux grandeurs $u$ et $x$, la première dépendant de l'autre.
30. On a coutume en géométrie de représenter $x$ en abscisse et $u$ en ordonnée. Or depuis le moyen âge, une autre représentation était étudiée : $u$ est l'aire de la surface limitée par la courbe représentative d'une autre grandeur $u'$, l'axe des abscisses et deux droites parallèles à l'axe des ordonnées et d'abscisse $a$ et $x$ (figure Math01a).
31. Le segment AB représente une variation $\delta x$ de l'abscisse. L'aire du trapèze ABCD représente la variation $\delta u$ pour l'abscisse allant de $x$ et $x + \delta x$. L'aire du trapèze est la moitié de la multiplication de la hauteur $AB$ par la somme des bases $AD$ et $BC$, soit $\frac{1}{2} AB\,(AD + BC)$. On identifie les grandeurs : $AB$ est $\delta x$, $AD$ est $u'(x)$, et $BC$ est $u'(x + \delta x)$. La variation de $u$ entre les abscisses $x$ et $x + \delta x$ est donc $\frac{1}{2}\,\delta x\,[u'(x + \delta x) + u'(x)]$.
32. Hypothèse : quand $\delta x$ tend vers zéro (ce qui s'écrit $\delta x \to 0$) alors $u'(x + \delta x) - u'(x) \to 0$. On dit que $u'(x)$ est **continue**.

Conséquence : la variation exacte $\delta u$ de $u$ est encadrée ainsi : $\min u' \cdot \delta x \leqslant \delta u \leqslant \max u' \cdot \delta x$ de sorte que $\min u' \leqslant \frac{\delta u}{\delta x} \leqslant \max u'$. Sur la figure M10a, $\min u'$ est $u'(x)$ et $\max u'$ est $u'(x + \delta x)$. Si $\delta x \to 0$, l'abscisse $x$ restant fixe, les deux valeurs $\min u'$ et $\max u'$ se rapprochent de $u'(x)$ et donc $\frac{\delta u}{\delta x}$ atteint une limite qu'on écrit $\lim_{\delta x \to 0} \frac{\delta u}{\delta x}$ et alors $u'(x) \leqslant \lim_{\delta x \to 0} \frac{\delta u}{\delta x} \leqslant u'(x)$. La limite, quand $\delta x$ tend vers zéro, de $\frac{\delta u}{\delta x}$ est donc égale àn $u'(x)$.

On écrit cela $\boxed{\lim_{\delta x \to 0} \frac{\delta u}{\delta x} = u'(x)}$ ou encore $\boxed{\frac{\delta u}{\delta x} \approx u'(x)}$.

Soient $u$ et $v$ deux grandeurs mutuellement dépendantes, au sens que la valeur de $u$ dépend de celle de $v$ et que la valeur de $v$ dépend de celle de $u$. Si $\frac{\delta u}{\delta v}$ a la limite $u'(v)$ quand $\delta v$ tend vers zéro, vu que $\frac{\delta u}{\delta v} \cdot \frac{\delta v}{\delta u} = 1$ quelles que soient les valeurs de $\delta v$, donc on a $\lim_{\delta u \to 0} \frac{\delta u}{\delta v} \cdot \lim_{\delta v \to 0} \frac{\delta v}{\delta u} = 1$ soit $\boxed{u'(v) \cdot v'(u) = 1}$.

33. En langage "êta epsilon" on a "quelque soit le nombre positif non nul $\varepsilon$ il existe un nombre positif $\eta$ tel que si $-\eta \leqslant \delta x \leqslant +\eta$ alors $-\varepsilon \leqslant \frac{\delta u}{\delta x} - u'(x) \leqslant +\varepsilon$" vraie. Cette phrase dit aussi "quelque soit le nombre positif non nul $\varepsilon$ il existe un nombre positif $\eta$ tel que si $-\eta \leqslant \delta x \leqslant +\eta$ alors $-\varepsilon\,\delta x \leqslant \delta u - u'(x)\,\delta x \leqslant +\varepsilon\,\delta x$ donc $-\varepsilon\,\delta x - u'(x)\,\delta x \leqslant \delta u \leqslant u'(x)\,\delta x + \varepsilon\,\delta x$ donc $(-\varepsilon - u'(x))\,\delta x \leqslant \delta u \leqslant (u'(x) + \varepsilon)\,\delta x$ ". Comme cette phrase est vraie quelque soit $\varepsilon$ positif non nul, Newton proposa l'expression $\boxed{\delta u = (u'(x) + O(\delta x))\,\delta x}$ où $O(\delta x)$ est positif ou négatif mais aussi petit qu'on veut.
34. En conséquence, on étend l'usage du signe $\approx$ à cette expression de Newton et écrit $\boxed{\delta u \approx u'(x)\,\delta x}$.

## §M08 Grandeur dépendant de plus d'une autre grandeur

35. Soit une grandeur $u$ dépendant des grandeurs $x$ et $y$. On peut tenir les raisonnements précédents et aboutir à ces expressions $\boxed{\left.\frac{\delta u}{\delta x}\right._{y\text{ fixe}} \approx u'_y(x\,;y)}$ et $\boxed{\left.\frac{\delta u}{\delta y}\right._{x\text{ fixe}} \approx u'_x(x\,;y)}$ puis $\boxed{\delta u \approx u'_y(x\,;y)\,\delta x}$ et $\boxed{\delta u \approx u'_x(x\,;y)\,\delta y}$.

36. Mais aussi on peut appliquer **successivement** les effets des deux variations $\delta x$ et $\delta y$. Il vient $\delta_1 u \approx u'_y(x\,;y)\,\delta x$ et $\delta_2 u \approx u'_x(x+\delta x\,;y)\,\delta y$. Si $u'$ est continue en $x$ et $y$ alors pour d$x$ assez petit on peut écrire $\delta u \approx u'_x(x\,;y)\,\delta y$. En conséquence, le cumul des deux variations $\delta u = \delta_1 u + \delta_2 u$ donne $\boxed{\delta u \approx u'_y(x\,;y)\,\delta x + u'_x(x\,;y)\,\delta y}$.

37. En 1770 Condorcet proposa l'écriture $\boxed{\left.\frac{\delta u}{\delta x}\right._{y\text{ fixe}} = \frac{\partial u}{\partial x}}$ et $\boxed{\left.\frac{\delta u}{\delta y}\right._{x\text{ fixe}} \approx \frac{\partial u}{\partial y}}$. Par identification avec la ligne 35, $\boxed{\frac{\partial u}{\partial x} = u'_y}$ et $\boxed{\frac{\partial u}{\partial y} = u'_x}$. La ligne 36 donne alors $\boxed{\delta u \approx \frac{\partial u}{\partial x}\,\delta x + \frac{\partial u}{\partial y}\,\delta y}$.

38. Si, en physique on obtient une formule comme $\delta u \approx \alpha\,\delta x + \beta\,\delta y$ quels que soient les valeurs de $\delta x$ et $\delta y$ alors on identifie les coefficients $\alpha$ et $\beta$ à respectivement $\frac{\partial u}{\partial x}$ et $\frac{\partial u}{\partial y}$.

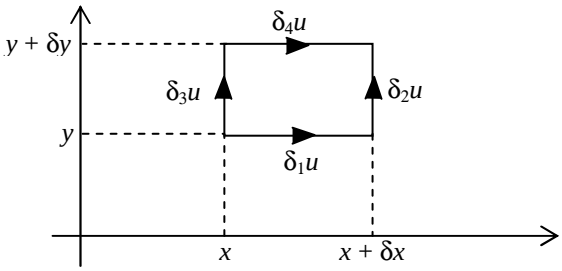
39. La démarche de la ligne 33 est applicable aux dérivées partielles, donc $u'_v \cdot v'_u = 1$. Avec l'écriture de Dalembert, $\boxed{\frac{\partial u}{\partial v}\,\frac{\partial v}{\partial u} = 1}$.

40. Retour sur la ligne 36. Si on ne néglige plus $\delta x$ devant $x$, on a (figure M01f) $\delta_1 u \approx u'_y(x\,;y)\,\delta x$ et $\delta_2 u = u'_x(x+\delta x\,;y)\,\delta y$ avec $u'_x(x+\delta x\,;y) = u'_x(x\,;y) + \delta u'_x$. Pour connaître $\delta u'_x$ on applique à $u'_x(x\,;y)$ la formule de la ligne 35 en l'adaptant avec le changement de rôle $u \to u'_y$. Cela donne $\delta u'_x \approx (u'_x)'_y\,\delta x$ donc $\delta_2 u \approx (u'_y(x\,;y) + (u'_x)'_y\,\delta x)\,\delta y$. On récapitule : $\delta u = \delta_1 u + \delta_2 u$ donc
$\delta u \approx u'_y(x\,;y)\,\delta x + (u'_y(x\,;y) + (u'_x)'_y\,\delta x)\,\delta y$.

41. On peut refaire la démarche précédente en échangeant les rôles des coordonnées, ce qui donne directement $\delta u \approx u'_x(x\,;y)\,\delta y + (u'_x(x\,;y) + (u'_y)'_x\,\delta y)\,\delta x$.

On développe et factorise les formules. La ligne 39 donne $\delta u \approx u'_y(x\,;y)\,\delta x + u'_y(x\,;y)\,\delta y + (u'_x)'_y\,\delta x\,\delta y$ soit $\delta u = \delta_3 u + \delta_4 u \approx u'_y(x\,;y)\,(\delta x + \delta y) + (u'_x)'_y\,\delta x\,\delta y$. De même la ligne 40 donne $\delta u \approx u'_x(x\,;y)\,(\delta y + \delta x) + (u'_x)'_y\,\delta y\,\delta x$. Par transitivité de "≈" puis après soustraction de $u'_y(x\,;y)\,(\delta x + \delta y)$ aux deux membres et division par $\delta x\,\delta y$ on obtient $(u'_x)'_y = (u'_y)'_x$. L'écriture de Dalembert donne $u'_x = \frac{\partial u}{\partial y}$, $u'_y = \frac{\partial u}{\partial x}$, $(u'_x)'_y = \frac{\partial u'_x}{\partial x}$ et $(u'_y)'_x = \frac{\partial u'_y}{\partial y}$ donc par substitution $(u'_x)'_y = \frac{\partial \frac{\partial u}{\partial y}}{\partial x}$ et $(u'_y)'_x = \frac{\partial \frac{\partial u}{\partial x}}{\partial y}$. Mais ces formules sont encombrantes, c'est pourquoi on les écrit $(u'_x)'_y = \frac{\partial\,\partial u}{\partial x \partial y}$ et $(u'_y)'_x = \frac{\partial\,\partial u}{\partial y \partial x}$ ou encore $(u'_x)'_y = \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y}$ et $(u'_y)'_x = \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x}$.

On retiendra l'**identité de Schwartz et Weierstrass** (1861) $\boxed{\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x}}$.



## §M09 Le logarithme népérien

1. **Etymologie** : le mot "logarithme" vient de AL KWARISMI né dans le *Kwarezm*, une province de l'empire arabe du VIIIe siècle : c'est donc le surnom d'un mathématicien perse de cette époque. Le mot "népérien" vient de NEPER ou NAPIER, mathématicien britannique du XVIIe siècle.
2. Le logarithme de $u$ est (figure 10a) l'aire de ABCD. Le nom de cette figure se lit en tournant dans le sens positif comme en trigonométrie. Le logarithme de $v$ est l'aire de AEFD. Le nom de cette figure se lit en tournant dans le sens négatif comme en trigonométrie.
3. Exemples sur le figure 10a : l'aire jaune foncé est le **logarithme népérien de 4**, écrit ln 4. L'aire jaune clair est $\ln\frac{1}{3}$. L'aire ln 4 est positive alors que l'aire $\ln\frac{1}{3}$ est négative.
4. Le logarithme de 1 est l'aire du rectangle aplati ADDA donc $\boxed{\ln 1 = 0}$.
5. Sur la figure 10b est encadrée la variation du logarithme pour une petite variation de l'abscisse, en rouge pour les logarithmes négatifs et en bleu pour les poritifs. La variation exacte $\delta \ln x$ pour $x$ allant de l'abscisse de A à celle de B est l'aire de la figure ABCD, plus grande que celle de ABCE et plus petite que celle de ABFD. On a donc la double inégalité $\frac{1}{x}\delta x \leqslant \delta \ln x \leqslant \frac{1}{x+\delta x}\delta x$. Une division par $\delta x$ des trois membres donne $\frac{1}{x} \leqslant \frac{\delta \ln x}{\delta x} \leqslant \frac{1}{x+\delta x}$. Si $\delta x$ est assez petite devant $x$, alors cet encadrement montre que le quotient $\frac{\delta \ln x}{\delta x}$ se stabilise sur la valeur $\frac{1}{x}$ donc $\boxed{\lim_{\delta x \to 0} \frac{\delta \ln x}{\delta x} = \frac{1}{x}}$. On dit que **la dérivée de la fonction logarithme est la fonstion inverse**.
6. En conséquence, $\boxed{\lim_{\delta x \to 0} \delta \ln x = \frac{1}{x}\delta x}$ .
7. En conséquence, par cumul des variations $\sum_{x=1}^{b} \delta \ln x = \ln x - \ln 1 = \ln x$ d'où $\boxed{\ln u = \lim_{\max \delta x \to 0} \sum_{x=1}^{b} \frac{1}{x}\delta x}$.
8. $\ln a\,b = \lim_{\delta x \to 0} \sum_{x=1}^{a\,b} \delta \ln x = \lim_{\delta x \to 0} \sum_{x=1}^{a} \delta \ln x + \lim_{\delta x \to 0} \sum_{x=a}^{x=a\,b} \delta \ln x$. En rouge on reconnaît la définition de ln $a$. Le terme en bleu est en définissant $y$ comme $a\,x$ (ce qui donne $x = y/a$) : $\lim_{\delta(y/a) \to 0} \sum_{y/a=1}^{y/a=b} \frac{\delta \ln y/a}{\delta(y/a)}$ $\delta(y/a)$ soit, en renommant $q$ le quotient $y/a$ la formule $\lim_{\delta q \to 0} \sum_{q=1}^{b} \frac{\delta \ln q}{\delta q}\delta q$ qui est celle de ln $b$ donc $\boxed{\ln a\,b = \ln a + \ln b}$ (formule 10d). **C'est la propriété fondamentale du logarithme : il transforme une multiplication en addition**.
9. Par récurrence on démontre que $\ln(a \ldots m) = \ln a \ldots + \ln m$.
10. Cas particulier : si $n$ est un entier naturel $\boxed{\ln a^n = n \ln a}$.
11. Si $q$ est le quotient $a/b$ on a $q\,b = a$ donc $\ln q\,b = \ln a$ donc $\ln q = \ln a - \ln b$ donc $\boxed{\ln a/b = \ln a - \ln b}$.
12. La formule 10b montre que si $\delta x$ et $x$ sont positifs d ln x est positif, donc que **le logarithme est une fonction uniformément croissante**.
13. Si $v$ est $1/2^n$ alors $\ln v = \ln 1 - n \ln 2 = -n \ln 2$ qui tend vers $-\infty$ quand $n$ tend vers $+\infty$ donc quand $v$ tend vers zéro (sans jamais l'atteindre). De même Si $u$ est $2^n$ alors $\ln u = n \ln 2 =$ qui tend vers $+\infty$ quand $n$ tend vers $+\infty$ donc quand $u$ tend vers $+\infty$. **Le logarithme croît uniformément de $-\infty$ à $+\infty$ quand son antécédent va de zéro à $+\infty$**.
14. Soit une fonction $y = f(x)$ telle que si $\delta x \to 0$ alors $\delta f \to 0$. Alors $\lim_{\delta x \to 0}\left(\frac{\delta \ln f}{\delta f}\frac{\delta f}{\delta x}\right) = \lim_{\delta f \to 0} \frac{\delta \ln f}{\delta f} \cdot \lim_{\delta x \to 0} \frac{\delta f}{\delta x}$ donc $\boxed{\lim_{\delta x \to 0} \frac{\delta \ln f}{\delta x} = \frac{1}{f} \cdot \lim_{\delta x \to 0} \frac{\delta f}{\delta x}}$.

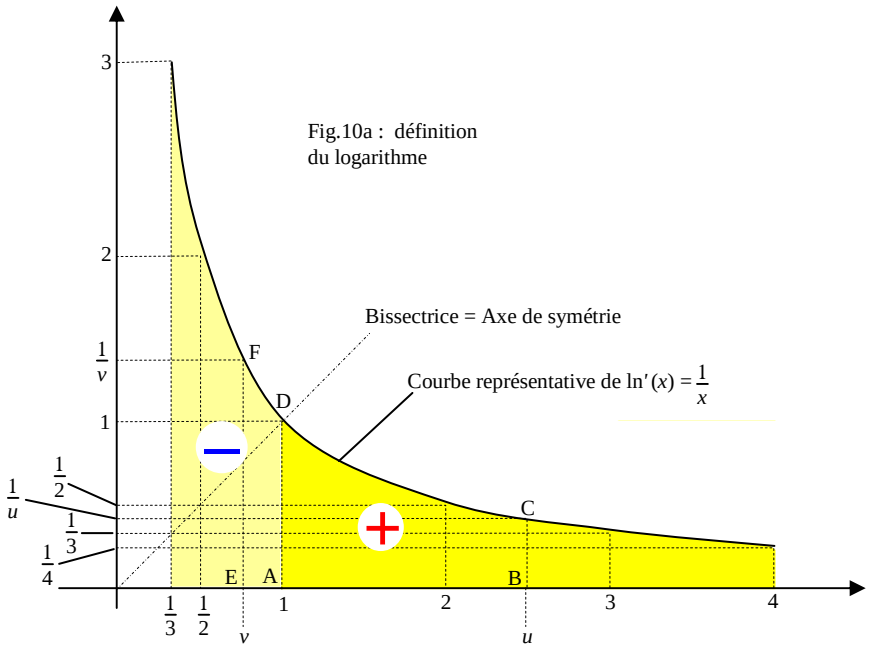



Fig.10a : définition du logarithme

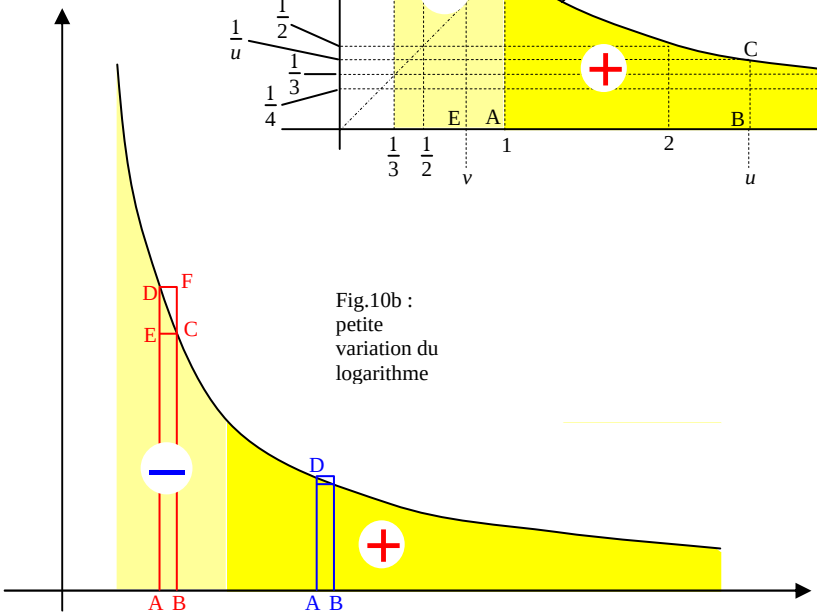



Fig.10b : petite variation du logarithme

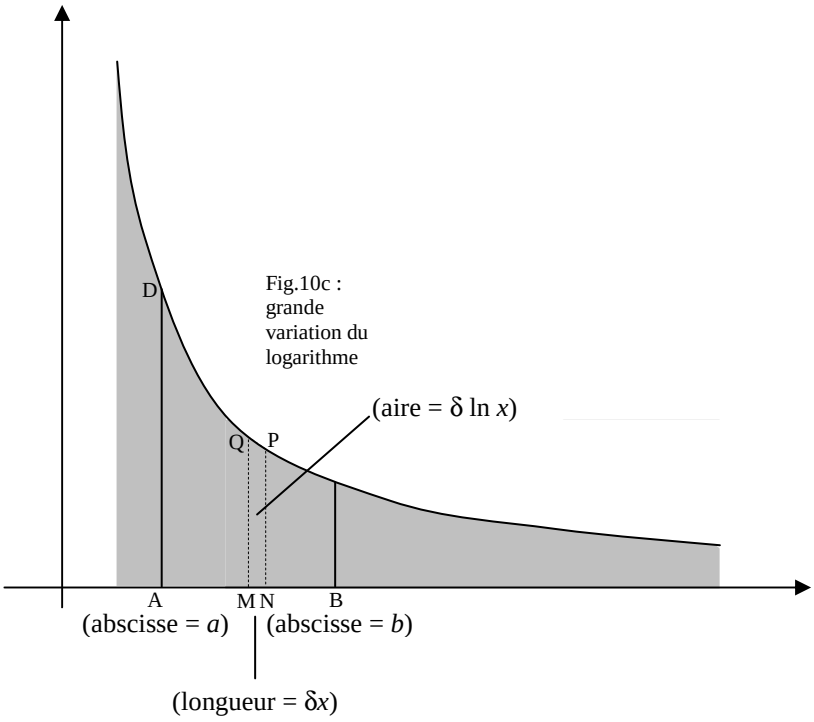



Fig.10c : grande variation du logarithme

## §M10 L'Exponentielle

1. On a vu §XX que le logarithme est une fonction strictement croissante dont les images vont de $-\infty$ à $+\infty$ quand $x$ va de zéro à $+\infty$, ce qu'illustre la figure 11a en bleu. On a vu ussi que zéro n'a pas d'image.
2. En conséquence, $x$ étant un nombre donné entre zéro (exclu) et $+\infty$, l'équation d'inconnue $y$ qui est $\ln y = x$ a toujours une solution unique écrite $\exp x$ et dite "exponentielle de $x$", ce qu'illustre la figure 11a en rouge.
3. On a donc l'équivalence entre $\ln y = x$ et $y = \exp x$.
4. Par substitution $\boxed{\ln \exp x = x}$ et $\boxed{\exp \ln y = y}$.
5. On retrouve le fait $\boxed{\exp 0 = 1}$.
6. On voit la solution $e$ de l'équation $\boxed{\ln e = 1}$, donc $\boxed{\exp 1 = e}$.
7. Compte tenu de la croissance uniforme du logarithme, on en déduit logiquement la croissance uniforme de l'exponentielle de zéro (exclu) quand $x$ vient de $-\infty$ à $+\infty$ quand $x$ va vers $+\infty$. On voit aussi que l'exponentielle est toujours strictement positive de 0 quand $x$ vient de $-\infty$ à $+\infty$ quand $x$ va vers $+\infty$.
8. Vu que (§XX) $\lim_{dy \to 0} \frac{\delta \ln y}{\delta y} = \frac{1}{y}$ on a $\lim_{\delta \ln y \to 0} \frac{\delta y}{\delta \ln y} = y$ donc par substitution (phrase 2) $\boxed{\frac{\delta \exp x}{\delta x} \approx \exp x}$.

   **La fonction exponentielle est égale à sa dérivée**.
9. En conséquence pour $\delta x$ assez petite $\boxed{\delta \exp x = \exp x \, \delta x}$.
10. Soit une fonction $y = f(x)$ telle que si $\delta x \to 0$ alors $\delta f \to 0$. Alors
    $\lim_{\delta x \to 0} \frac{\delta \exp f(x)}{\delta x} = \lim_{\delta x \to 0} \left( \frac{\delta \exp f(x)}{\delta f} \cdot \frac{\delta f}{\delta x} \right) = \lim_{\delta f \to 0} \frac{\delta \exp f(x)}{\delta f} \cdot \lim_{\delta x \to 0} \frac{\delta f}{\delta x}$ donc

    $\boxed{\frac{\delta \exp f(x)}{\delta x} \approx \exp f \cdot \frac{\delta f}{\delta x}}$.
11. Exemple de calcul extrait du §XX : $\ln \frac{\exp (S_A / k_B)}{\exp (S_{A \cup B} / k_B)} = \ln \exp (S_A / k_B) - \ln \exp (S_{A \cup B} / k_B) = \frac{S_A}{k_B} - \frac{S_{A \cup B}}{k_B}$.

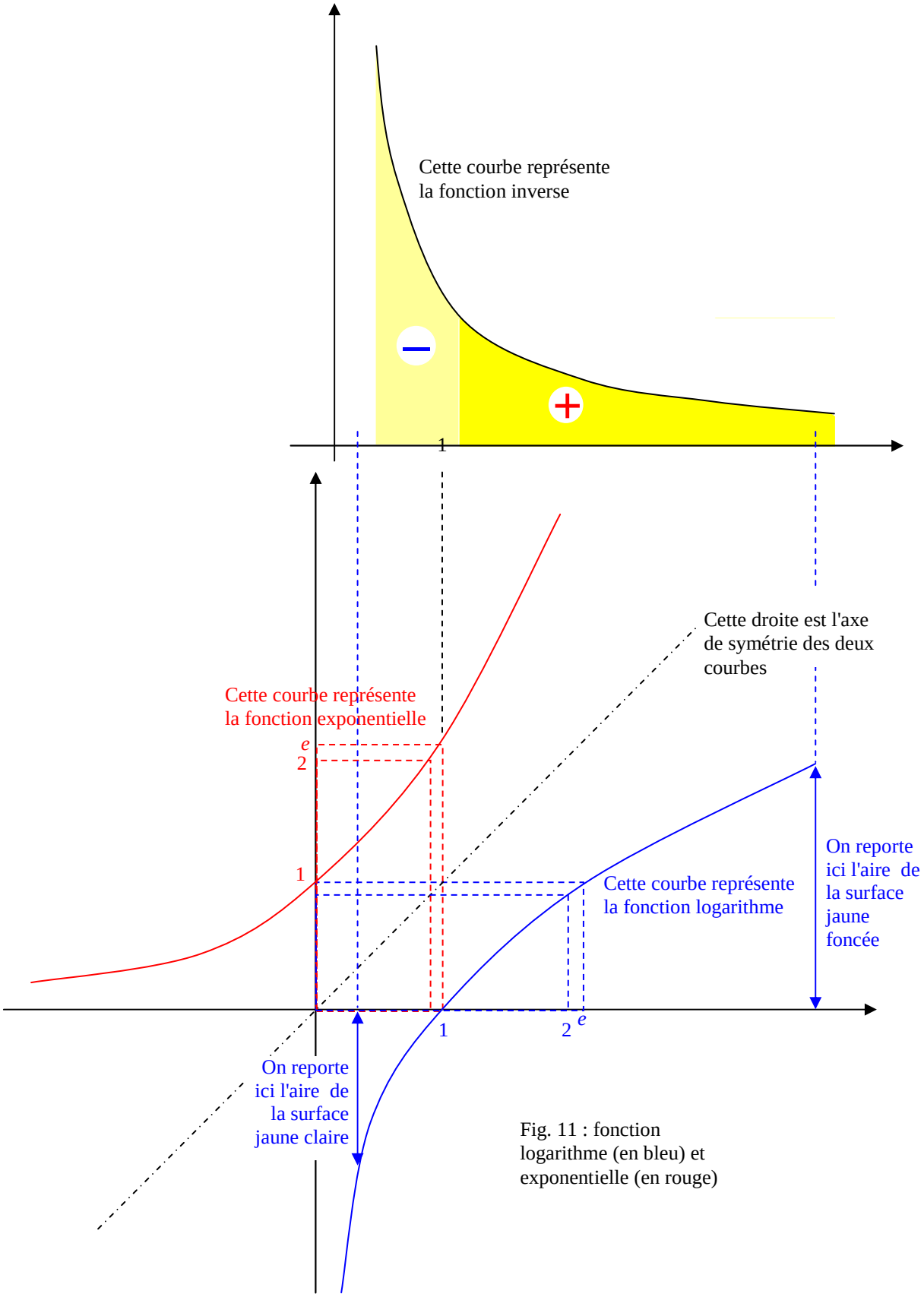



Fig. 11 : fonction logarithme (en bleu) et exponentielle (en rouge)

Sommaire


| Paragraphe | Page | Sujet |
|---|---|---|
| | 01 | Titre général |
| §01 | 02 | L'énergie |
| §02 | 03 | la calorie |
| §03 | 05 | L'électricité, la chimie et le magnétisme |
| §04 | 07 | L'électricité, le travail et la chaleur |
| §05 | 09 | L'énergie et les unités en électricité |
| §06 | 11 | Le voltmètre de Thomson |
| §07 | 13 | Nature de la chaleur |
| §08 | 15 | L'invention de l'entropie |
| §09 | 17 | Premier principe de la thermodynamique |
| §10 | 18 | L'enthalpie |
| §11 | 19 | L'énergie libre |
| §12 | 21 | L'enthalpie libre |
| §13 | 22 | Les potentiels chimiques |
| §14 | 23 | L'équation d'état d'un gaz parfait |
| §15 | 25 | Gaz parfaits et théorie moléculaire |
| §16 | 27 | Entropie et désordre des vitesses moléculaires |
| §17 | 29 | Entropie et désordre moléculaire de position |
| §18 | 31 | Les relations de Maxwell |
| §19 | 33 | Coefficients calorimétriques |
| §20 | 35 | Coefficients calorimétriques des gaz parfaits |
| §21 | 36 | Enthalpie libre de Boltzmann |
| §22 | 37 | Équilibre entre liquide et vapeur d'un corps pur |
| §23 | 39 | Réaction chimique entre gaz parfaits |
| §24 | | Réaction chimique entre gaz non parfaits ou entre solutés |
| §25 | | Équilibre thermodynamique de parties d'un stystème |
| §26 | | Règle des phases de Gibbs |
| §M01 | 41 | Proportions |
| §M02 | 43 | Proportions étendues – Loi additive |
| §M03 | 44 | Dérivabilité |
| §M04 | 45 | Le raisonnement "êta epsilon" |
| §M05 | 46 | Encadrements |
| §M06 | 47 | La relation "presque égal" |
| §M07 | 48 | Grandeur dépendant d'une seule autre grandeur |
| §M08 | 49 | Grandeur dépendant de plus d'une autre grandeur |
| §M09 | 51 | Le logarithme népérien |
| §M10 | 53 | L'exponentielle |
| | 55 | Sommaire |