Tenseur d'Information de Fisher et Capacité Calorifique : les équations générales de la thermodynamique de Pierre Duhem et Jean-Marie Souriau

FREDERIC BARBARESCO[1]

[1] THALES Land & Air Systems
6 rue de la Verrerie, 92190 Meudon, France

[1]frederic.barbaresco@thalesgroup.com

Résumé – Nous établirons les liens intimes unissant la notion de tenseur de Fisher, utilisé en géométrie de l'information pour définir une métrique dans l'espace des paramètres des densités de probabilités, et la notion de capacité calorifique en thermodynamique. Nous commencerons par rappeler le modèle de la « thermodynamique des groupes de Lie » du physicien Jean-Marie-Souriau qui a défini un modèle symplectique de la physique statistique, généralisant la métrique de Fisher dans le cadre d'une thermodynamique covariante, et a prouvé le lien entre tenseur de Fisher et capacité calorifique, auxquels il a donné une structure géométrique. Dans la seconde partie, nous développerons les équations générales de la thermodynamique de Pierre Duhem, théorie « énergétique », qui détaille l'enchaînement analytique de la Théorie mécanique de la chaleur, en généralisant la notion de capacité calorifique à la mécanique. A partir du potentiel thermodynamique introduit par François Massieu, Duhem détermine les conditions d'équilibre du système, l'énergie, l'entropie et les coefficients calorifiques du système en équilibre, en sorte que l'étude mécanique et thermique du système en équilibre soit complète.

Abstract - We will establish the intimate links between the notion of Fisher tensor, used in information geometry to define a metric in the space of probability density parameters, and the notion of heat capacity in thermodynamics. We will begin by recalling the model of "Lie Groups Thermodynamics" of the physicist Jean-Marie-Souriau who defined a symplectic model of statistical physics, generalizing the Fisher metric in the framework of a covariant thermodynamics, and proved the link between Fisher's tensor and heat capacity, to which he gave a geometric structure. In the second part, we will develop the general equations of the thermodynamics of Pierre Duhem, "energetic" theory, which details the analytical sequence of the mechanical theory of heat, by generalizing the notion of calorific capacity to mechanics. From the thermodynamic potential introduced by François Massieu, Duhem determines the equilibrium conditions of the system, the energy, the entropy and the calorific coefficients of the system in equilibrium, so that the mechanical and thermal study of the system in equilibrium is complete.

1 Préambule : la généralisation de la notion de capacité calorifique et de tenseur de Fisher

Nous allons montrer les liens étroits unissant la géométrie de l'Information donnée par la métrique de Fisher et la notion de capacité calorifique en thermodynamique. Nous commencerons par rappeler le modèle symplectique de la physique statistique introduit par Jean-Marie Souriau. Souriau a introduit un modèle appelé « thermodynamique des groupes de Lie » dans lequel la température (de Planck) et la chaleur changent de nature ontologique et acquièrent une structure géométrique, étant respectivement un élément de l'algèbre de Lie du groupe et de son dual. Souriau montre qu'il est nécessaire d'introduire des considérations cohomologiques pour traiter l'équivariance affine de l'opération coadjoint sur l'application moment via le cocycle symplectique. Dans ce cadre, Souriau introduit finalement le tenseur symétrique Riemannien à partir du cocycle symplectique, qui généralise la métrique de Fisher de la géométrie de l'Information, et observe que ce tenseur de Fisher est identique à la capacité calorifique dont il a donné une définition géométrique. Dans une 2nd partie, ayant observé que tenseur de Fisher et la capacité calorifique sont les mêmes structures, nous allons analyser les équations générales de la thermodynamique. Pierre Duhem a essayé de généraliser la notion de potentiels thermodynamiques dans un modèle qu'il a appelé « énergétique ». A partir du potentiel thermodynamique introduit par François Massieu, Duhem détermine les conditions d'équilibre du système, l'énergie, l'entropie et les coefficients calorifiques du système en équilibre, en sorte que l'étude mécanique et thermique du système en équilibre soit complète. Lorsque les paramètres sont choisis, l'énergie interne du système, son entropie, les coefficients mécaniques et thermiques du système en équilibre s'expriment tous au moyen des dérivées partielles du premier et du second ordre de son potentiel thermodynamique interne.

2 Métrique de Fisher et capacité calorifique

Dans le cadre de la géométrie de l'Information, la métrique riemannienne d'une famille exponentielle est donnée par la matrice d'information de Fisher définie par:

$$g_{ij} = -\left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial\theta_i \partial\theta_j}\right]_{ij} \quad \text{avec} \quad \Phi(\theta) = -\log \int_R e^{-\langle \theta, y\rangle} dy \qquad (1)$$

L'Entropie de Shannon, est donné par la transformée de Legendre :

$S(\eta) = \langle \theta, \eta \rangle - \Phi(\theta)$ avec $\eta_i = \frac{\partial \Phi(\theta)}{\partial \theta_i}$ et $\theta_i = \frac{\partial S(\eta)}{\partial \eta_i}$ (2)

$\Phi(\theta) = -\log \int_R e^{-\langle \theta, y \rangle} dy = -\log \psi(\theta)$ est liée à la fonction génératrice des cumulants en statistique. Dans le modèle de Souriau [1], la structure de la gémétrie de l'information est conservée et étendue sur les variétés Symplectiques associées aux orbites coadjointes :

$$I(\beta) = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta^2} \text{ et } \Phi(\beta) = -\log \int_M e^{-\langle \beta, U(\xi) \rangle} d\lambda \text{ avec } U : M \to \mathfrak{g}^*$$

$$S(Q) = \langle \beta, Q \rangle - \Phi(\beta) \text{ avec } Q = \frac{\partial \Phi(\beta)}{\partial \beta} \in \mathfrak{g}^* \text{ et } \beta = \frac{\partial S(Q)}{\partial Q} \in \mathfrak{g}$$

Dans le modèle thermodynamique des groupes de Lie de Souriau, β est une température (de Planck) « géométrique », élément de $\mathfrak{g}$ l'algèbre die du groupe, et Q est une chaleur « géométrique », élément de $\mathfrak{g}^*$ l'espace dual de l'algèbre de Lie du groupe.

Souriau a proposé une métrique riemannienne que nous allons identifier comme généralisation de la métrique de Fisher:

$$I(\beta) = [g_\beta] \text{ avec } g_\beta([\beta, Z_1], [\beta, Z_2]) = \tilde{\Theta}_\beta(Z_1, [\beta, Z_2]) \quad (3)$$

$$\tilde{\Theta}_\beta(Z_1, Z_2) = \tilde{\Theta}(Z_1, Z_2) + \langle Q, ad_{Z_1}(Z_2) \rangle \text{ où } ad_{Z_1}(Z_2) = [Z_1, Z_2]$$

On peut observer que la métrique de Fisher est une extension de la 2-forme KKS pour le cas non équivariant $g_\beta([\beta, Z_1], [\beta, Z_2]) = \tilde{\Theta}(Z_1, [\beta, Z_2]) + \langle Q, [Z_1, [\beta, Z_2]] \rangle$.

Le tenseur $\tilde{\Theta}$ utilisé pour définir cette métrique de Fisher étendue est défini par l'application moment $J(x)$, application de M (variété symplectique homogène) vers $\mathfrak{g}^*$ l'espace dual de l'algèbre de Lie , donnée par:

$$\tilde{\Theta}(X, Y) = J_{[X,Y]} - \{J_X, J_Y\} \quad (4)$$

avec $J(x) : M \to \mathfrak{g}^*$ tel que $J_X(x) = \langle J(x), X \rangle, X \in \mathfrak{g}$ (6)

Ce tenseur $\tilde{\Theta}$ est également défini dans l'espace tangent du cocycle $\theta(g) \in \mathfrak{g}^*$:

$$Q(Ad_g(\beta)) = Ad_g^*(Q) + \theta(g) \quad (5)$$

$\theta(g) \in \mathfrak{g}^*$ est appelé un cocycle de Souriau, et c'est une mesure du manque d'équivariance.

$$\tilde{\Theta}(X, Y) : \mathfrak{g} \times \mathfrak{g} \to \Re$$
$$X, Y \mapsto \langle \Theta(X), Y \rangle \quad (6)$$

avec $\Theta(X) = T_e \theta(X(e))$

On peut alors en déduire que le tenseur pourrait aussi s'écrire (avec relation de cocyle) :

$$\tilde{\Theta}(X, Y) = J_{[X,Y]} - \{J_X, J_Y\} = -\langle d\theta(X), Y \rangle \ , \ X, Y \in \mathfrak{g} \quad (7)$$

$$\tilde{\Theta}([X, Y], Z) + \tilde{\Theta}([Y, Z], X) + \tilde{\Theta}([Z, X], Y) = 0 \ , \ X, Y, Z \in \mathfrak{g}$$

Soit un groupe G d'une variété M avec une application moment U, la température (de Planck) géométrique β correspond aux éléments de l'algèbre de Lie de telle que les intégrales suivantes convergent dans un voisinage de β: $I_0(\beta) = \int_M e^{-\langle \beta, U \rangle} d\lambda$ avec $\langle \beta, U \rangle$ le crochet de dualité entre $\mathfrak{g}$ et $\mathfrak{g}^*$, et $d\lambda$ lié à la mesure de Liouville.

Théorème : La fonction I_0 est infiniment différentiable C^∞ dans Ω (le plus grand sous-ensemble ouvert propre de $\mathfrak{g}$) et ses dérivées nième pour tout $\beta \in \Omega$, l'intégrale tensorielle est convergente : $I_n(\beta) = \int_M e^{-\langle \beta, U \rangle} U^{\otimes n} d\lambda$ (8)

A chaque température β, on peut associer une loi de probabilité sur M à une fonction de distribution (telle que la loi de probabilité ait une masse égale à 1) :

$$e^{\Phi(\beta) - \langle \beta, U(\xi) \rangle} \text{ avec } \Phi(\beta) = -\log(I_0) = -\log \int_M e^{-\langle \beta, U(\xi) \rangle} d\lambda \quad (9)$$

et $Q(\beta) = \int_M e^{\Phi(\beta) - \langle \beta, U(\xi) \rangle} U d\lambda = \frac{I_1}{I_0}$ (10)

L'ensemble de ces lois de probabilités est l'ensemble de Gibbs du groupe dynamique, Φ est le potentiel thermodynamique et $Q \in \mathfrak{g}^*$ est la chaleur géométrique.

Nous pouvons observer que la chaleur géométrique Q est une fonction C^∞ de la température géométrique β dans le dual de l'algèbre de Lie $\mathfrak{g}^*$: $Q = \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} = \Theta(\beta)$ (8)

Sa dérivée est un tenseur symétrique d'ordre 2 :

$$\frac{\partial Q}{\partial \beta} = \frac{I_2}{I_0} - \frac{I_1 \otimes I_1}{I_0} = \frac{I_2}{I_0} - Q \otimes Q \quad (9)$$

On observe alors le lien entre cette dérivé et la tenseur d'information de Fisher

$$-\frac{\partial Q}{\partial \beta} = \int_M e^{\Phi(\beta) - \langle \beta, U(\xi) \rangle} [U - Q] \otimes [U - Q] d\lambda \quad (10)$$

$$-\frac{\partial Q}{\partial \beta} = \int_M p_\beta(U) [U - Q] \otimes [U - Q] d\lambda = E\left[[U - Q] \otimes [U - Q]\right]$$

$$\text{avec } p_\beta(U) = \frac{e^{-\langle \beta, U \rangle}}{\int_M e^{-\langle \beta, U \rangle} d\lambda} = p_Q(U) = \frac{e^{-\langle \Theta^{-1}(Q), U \rangle}}{\int_M e^{-\langle \Theta^{-1}(Q), U \rangle} d\lambda}$$

où $\Theta^{-1}(Q)$ est la fonction inverse de $Q = \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} = \Theta(\beta)$.

On observe que ***la dérivée de la chaleur géométrique, équivalent de la capacité calorifique est égale au tenseur de Fisher de l'Information*** : $-\frac{\partial Q}{\partial \beta} = I[\beta]$ (11)

Cette forme quadratique est positive, et définie positive $-\frac{\partial Q}{\partial \beta} = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta^2}$ pour chaque $x \in M$ sauf s'il existe un élément non nul $Z \in \mathfrak{g}$ tel que $\langle U - Q, Z \rangle = 0$ (signifie que le moment U varie dans une sous-variété affine de $\mathfrak{g}^*$).

3 Les équations générales de Pierre Duhem de la thermodynamique

Pierre Duhem dans son article de 1891 [2] commence par faire référence aux travaux de François Massieu, James Willard Gibbs, Hermann Von Helmholtz et Arthur Von Oettingen faisant suite à ceux de Rudolf Clausius. En particulier, il insiste sur le résultat de F. Massieu que ***toutes les équations de la Thermodynamique peuvent être écrites au moyen d'une seule fonction caractéristique et de ses dérivées partielles*** [5]. Nous allons étudier plus particulièrement le chapitre IV de [2]

« Etude d'un système dont le potentiel thermodynamique est supposé connu ». Considérons un système défini par (n+1) paramètres, au nombre desquels figure la température τ ; soient $\alpha,\beta,\ldots,\lambda,\tau$ ces paramètres. Supposons que l'on connaisse le potentiel thermodynamique interne de ce système. Ce sera une fonction *uniforme* des variables $\alpha,\beta,\ldots,\lambda,\tau$

$$\mathfrak{I}(\alpha,\beta,\ldots,\lambda,\tau) \tag{12}$$

Pierre Duhem cherche, en premier lieu, à déterminer les forces extérieures qui maintiennent ce système en équilibre, c'est-à-dire les (n+1) fonctions $A,B,\cdots,L,\Theta$ telles que $dC_e = A\delta\alpha + B\delta\beta + ... + L\delta\lambda + \Theta\delta\tau$ représente le travail virtuel de ces forces ?

Supposons le système soumis à ces forces; si les paramètres $\alpha,\beta,\ldots,\lambda,\tau$ varient de $\delta\alpha,\delta\beta,\ldots,\delta\lambda$,tandis que τ demeure constant, nous obtiendrons une modification isothermique, *réversible,* infiniment petite, dans laquelle le travail non compensé doit être égale à 0,

$$EF(\tau)P = 0 \tag{13}$$

Avec pour toute modification isothermique,

$$EF(\tau)P = -\delta\mathfrak{I} + dC_e \tag{14}$$

Dans le cas actuel,

$$\begin{aligned}\delta\mathfrak{I} &= \frac{\partial\mathfrak{I}}{\partial\alpha}\delta\alpha + \frac{\partial\mathfrak{I}}{\partial\beta}\delta\beta + \cdots + \frac{\partial\mathfrak{I}}{\partial\lambda}\delta\lambda \\ dC_e &= A\delta\alpha + B\delta\beta + \cdots + L\delta\lambda\end{aligned} \tag{15}$$

On doit: donc avoir, quelles que soient les valeurs de $\delta\alpha,\delta\beta,\ldots,\delta\lambda$,

$$\left(A - \frac{\partial\mathfrak{I}}{\partial\alpha}\right)\delta\alpha + \left(B - \frac{\partial\mathfrak{I}}{\partial\beta}\right)\delta\beta + \cdots + \left(L - \frac{\partial\mathfrak{I}}{\partial\lambda}\right)\delta\lambda = 0$$

ce qui entraîne les égalités

$$\begin{cases} A = \dfrac{\partial}{\partial\alpha}\mathfrak{I}(\alpha,\beta,\cdots,\lambda,\tau) \\ \ldots \end{cases} \tag{16}$$

Ces égalités (16), dans lesquelles les seconds membres sont des fonctions uniformes de $\alpha,\beta,\ldots,\lambda,\tau$, déterminent le travail virtuel des forces extérieures propres à maintenir le système en équilibre, sauf le terme $\Theta d\tau$. Pour achever l'étude mécanique du système, il faudra, d'une manière quelconque, déterminer la quantité Θ , c'est-à-dire joindre aux égalités (16) une égalité de la forme : $\Theta = f_\tau(\alpha,\beta,\cdots,\lambda,\tau)$ *(17)*

Les équations d'équilibre une fois déterminées par les égalités (16) et (17), les coefficients calorifiques $R_\alpha,R_\beta,\cdots,R_\lambda$ seront déterminés par les égalités

$$\begin{cases} R_\alpha = \dfrac{1}{E}\dfrac{F(\tau)}{F'(\tau)}\left(\dfrac{\partial f_\tau}{\partial\alpha} - \dfrac{\partial^2\mathfrak{I}}{\partial\alpha\partial\tau}\right) \\ \ldots \end{cases} \tag{18}$$

L'égalité que définit τ , $\mathfrak{I} = E\left[U - F(\tau)S\right]$ donne

$$\frac{\partial\mathfrak{I}}{\partial\tau} = E\left[\frac{\partial U}{\partial\tau} - F(\tau)\frac{\partial S}{\partial\tau}\right] - EF'(\tau)S \tag{19}$$

Mais on a évidemment

$$E\frac{\partial U}{\partial\tau} = EC + \Theta \quad , \quad \frac{\partial S}{\partial\tau} = \frac{C}{F(\tau)} \tag{20}$$

On a donc

$$S = \frac{1}{E}\frac{1}{F(\tau)}\left(f_\tau - \frac{\partial\mathfrak{I}}{\partial\tau}\right) \tag{21}$$

$$U = \frac{1}{E}\left[\mathfrak{I} + \frac{F(\tau)}{F(\tau)}\left(f_\tau - \frac{\partial\mathfrak{I}}{\partial\tau}\right)\right] \tag{22}$$

$$C = \frac{1}{E}\left\{\frac{F(\tau)}{F'(\tau)}\left(\frac{\partial f_\tau}{\partial\tau} - \frac{\partial^2\mathfrak{I}}{\partial\tau^2}\right) - \frac{F(\tau)F''(\tau)}{\left|F'(\tau)\right|^2}\left(f_\tau - \frac{\partial\mathfrak{I}}{\partial\tau}\right)\right\}$$

On voit donc que, si l'on connaît le potentiel thermodynamique interne d'un système et si l'on connaît en outre la fonction, f_τ***, on sait déterminer les conditions d'équilibre du système, l'énergie, l'entropie et les coefficients calorifiques du système en équilibre, en sorte que l'étude mécanique et thermique du système en équilibre est complète.*** Les égalités précédentes ont été démontrées Par Pierre Duhem en supposant que les égalités (16) et (17) étaient vérifiées, c'est-à-dire que le système était soumis aux forces extérieures qui en assurent l'équilibre.

Pierre Duhem suppose ensuite que le système soumis à des forces extérieures *quelconques ;* lorsque les paramètres $\alpha,\beta,\ldots,\lambda,\tau$ éprouvent des variations $\delta\alpha,\delta\beta,\ldots,\delta\lambda,\delta\tau$, le travail extérieur effectué a pour expression

$$dC_e' = A'\delta\alpha + B'\delta\beta + \cdots + L'\delta\lambda + \Theta'\delta\tau \tag{23}$$

$A',B',\cdots,L',\Theta'$ étant des fonctions uniformes de $\alpha,\beta,\ldots,\lambda,\tau$, différentes de $A,B,\cdots,L,\Theta$.

Dans la modification considérée, l'énergie interne augmente de

$$\delta U = \frac{\partial U}{\partial\alpha}\delta\alpha + \frac{\partial U}{\partial\beta}\delta\beta + \cdots + \frac{\partial U}{\partial\lambda}\delta\lambda + \frac{\partial U}{\partial\tau}\delta\tau \tag{24}$$

Pierre Duhem calcule la variation δS que subit, dans la même transformation, l'entropie du système. Par définition, $\delta S = -\dfrac{dQ}{F(\tau)}$ *(25)*

dQ étant la quantité de chaleur que dégagerait le système, si, durant la modifîcation, il était soumis aux forces extérieures propres à le maintenir en équilibre, c'est-à-dire aux forces dont le travail a pour expression

$$dC_e = A\delta\alpha + B\delta\beta + \cdots + L\delta\lambda + \Theta\delta\tau \tag{26}$$

On a donc

$$dQ = -\delta U + \frac{1}{E} dC_e$$

$$dQ = -\left(\frac{\partial U}{\partial \alpha} + \frac{\partial U}{\partial \beta} + \cdots + \frac{\partial U}{\partial \lambda} \delta\lambda + \frac{\partial U}{\partial \tau} \delta\tau \right) \qquad (27)$$
$$+ \frac{1}{E}\left(A\delta\alpha + B\delta\beta + \cdots + L\delta\lambda + \Theta\delta\tau \right)$$

et par conséquent,

$$dQ = \frac{1}{F(\tau)} \left(\frac{\partial U}{\partial \alpha} + \frac{\partial U}{\partial \beta} + \cdots + \frac{\partial U}{\partial \lambda} \delta\lambda + \frac{\partial U}{\partial \tau} \delta\tau \right)$$
$$- \frac{1}{E} \frac{1}{F(\tau)} \left(A\delta\alpha + B\delta\beta + \cdots + L\delta\lambda + \Theta\delta\tau \right) \qquad (28)$$

Cette égalité doit avoir lieu quels que soient $\delta\alpha, \delta\beta, \ldots, \delta\lambda, \delta\tau$. Si l'on y remplace $A, B, \cdots, L, \Theta$ par leurs valeurs (16) et (17), on obtient les égalités suivantes, qui doivent avoir lieu quelles que soient les forces extérieures appliquées au système

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha} = \frac{1}{F(\tau)} \frac{\partial U}{\partial \alpha} - \frac{1}{E} \frac{1}{F(\tau)} \frac{\partial \Im}{\partial \alpha}$$
$$\cdots \qquad (29)$$
$$\frac{\partial S}{\partial \tau} = \frac{1}{F(\tau)} \frac{\partial U}{\partial \tau} - \frac{1}{E} \frac{1}{F(\tau)} f_\tau$$

La généralité de ces égalités étant démontrée, Pierre Duhem remarque que l'on a toujours, d'après la définition de $\Im$,

$$\frac{\partial \Im}{\partial \tau} = E\left[\frac{\partial U}{\partial \tau} - F(\tau) \frac{\partial S}{\partial \tau} \right] - EF'(\tau) S \qquad (30)$$

pour voir que l'on a toujours, quelles que soient les forces extérieures appliquées au système,

$$S = \frac{1}{E} \frac{1}{F'(\tau)} \left(f_\tau - \frac{\partial \Im}{\partial \tau} \right) \qquad (31)$$

$$U = \frac{1}{E}\left[\Im - \frac{F(\tau)}{F'(\tau)} \left(f_\tau - \frac{\partial \Im}{\partial \tau} \right) \right] \qquad (32)$$

Lorsque le système est soumis aux forces extérieures quelconques définies par les fonctions $A', B', \cdots, L', \Theta'$, un système de variations $\delta\alpha, \delta\beta, \ldots, \delta\lambda, \delta\tau$ des paramètres entraîne un dégagement de chaleur dQ' qui a pour valeur, *si la force vive est nulle au début et à la fin de la modification,*

$$dQ' = -\delta U + \frac{1}{E}\left(A'\delta\alpha + B'\delta\beta + \cdots + L'\delta\lambda + \Theta'\delta\tau \right)$$

Si nous mettons cette quantité sous la forme

$$dQ' = -\left(R'_\alpha \delta\alpha + R'_\beta \delta\beta + \cdots + R'_\lambda \delta\lambda + C'\delta\tau \right) \qquad (33)$$

les quantités $R'_\alpha, R'_\beta, \cdots, R'_\lambda, C'$ différeront, en général, des quantités $R_\alpha, R_\beta, \cdots, R_\lambda, C$, qui représentent les coefficients calorifiques dans le cas particulier où le système est soumis aux forces qui le maintiennent en équilibre. Ces quantités $R'_\alpha, R'_\beta, \cdots, R'_\lambda, C'$ auront, respectivement pour valeur

$$R'_\alpha = \frac{\partial U}{\partial \alpha} - \frac{1}{E} A', \cdots, C' = \frac{\partial U}{\partial \tau} - \frac{1}{E} \Theta' \qquad (34)$$

Pierre Duhem observe que, pour que l'une des quantités R', la quantité R'_α par exemple, devienne égale à R_α, il, n'est pas du tout nécessaire que les forces qui agissent sur le système soient celles qui en assurent l'équilibre; pour que l'on ait $R'_\alpha = R_\alpha$, il est nécessaire et suffisant que l'on ait $A' = \frac{\partial \Im}{\partial \alpha} = A$. De même, pour que l'on ait $C' = C$, il est nécessaire et suffisant que l'on ait $\Theta' = f_\tau = \Theta$. Nous venons d'étudier une modification que n'accompagne aucune variation de force vive. *Dans le cas où la force rive pourrait varier,* on aurait

$$dQ' = -dU + \frac{1}{E}\left(A'\delta\alpha + B'\delta\beta + \cdots + L'\delta\lambda + \Theta'\delta\tau \right)$$
$$- \frac{1}{E} \delta \sum \frac{mv^2}{2}$$

Si le système se meut librement sous l'action des forces extérieures déterminées par les quantités $A', B', \cdots, L', \Theta'$, on démontre que l'on a

$$\sum \frac{mv^2}{2} = (A' - A)\delta\alpha + (B' - B)\delta\beta + \cdots + (L' - L)\delta\lambda$$

L'égalité précédente devient donc, *pour un système qui se meut librement sous l'action de forces extérieures quelconques,* $dQ' = dQ$.

Pierre Duhem remarque qu'un cas particulier intéressant était celui où les paramètres $\alpha, \beta, \cdots, \lambda, \tau$ étaient choisis de telle sorte que tous les points du système demeurent immobiles lorsque τ varie seul. Dans ce cas, on a nécessairement, que le système seul: ou non en équilibre, $\Theta' = \Theta = f_\tau = 0$.

Soit $\Im(\alpha, \beta, \cdots, \lambda, \tau)$ le potentiel thermodynamique du système. Son énergie interne $U(\alpha, \beta, \cdots, \lambda, \tau)$ est donnée par :

$$U = \frac{1}{E}\left[\Im - \frac{F(\tau)}{F'(\tau)} \frac{\partial \Im}{\partial \tau} \right] \qquad (35)$$

L'entropie $S(\alpha, \beta, \cdots, \lambda, \tau)$ du système devient

$$S = -\frac{1}{E} \frac{1}{F'(\tau)} \frac{\partial \Im}{\partial \tau} \qquad (36)$$

Dans une transformation quelconque, effectuée sous l'action de forces extérieures $A', B', \cdots, L', \Theta'$, le système dégage une quantité de chaleur dQ' donnée par

$$EdQ' + \delta \sum \frac{mv^2}{2} = -\delta \left[\Im - \frac{F(\tau)}{F'(\tau)} \frac{\partial \Im}{\partial \tau} \right] + A'\delta\alpha + B'\delta\beta + \cdots + L'\delta\lambda \qquad (37)$$

Si le système se meut librement sous l'action des forces extérieures, cette égalité se réduit à :

$$EdQ = -\delta \left[\Im - \frac{F(\tau)}{F'(\tau)} \frac{\partial \Im}{\partial \tau} \right] + A\delta\alpha + B\delta\beta + \cdots + L\delta\lambda$$

$$A\delta\alpha + B\delta\beta + \cdots + L\delta\lambda = \frac{\partial \Im}{\partial \alpha}\delta\alpha + \frac{\partial \Im}{\partial \beta}\delta\beta + \cdots + \frac{\partial \Im}{\partial \lambda}\delta\lambda = \delta\Im - \frac{\partial \Im}{\partial \tau}\delta\tau$$

$$EdQ = \delta \left[\frac{F(\tau)}{F'(\tau)} \frac{\partial \Im}{\partial \tau} \right] - \frac{\partial \Im}{\partial \tau}\delta\tau \qquad (38)$$

Dans le cas particulier où la modification est *isothermique*, cette égalité se réduit à

$$EdQ = \frac{F(\tau)}{F'(\tau)} \delta \frac{\partial \Im}{\partial \tau} \qquad (39)$$

Les coefficients calorifiques du système en équilibre ont alors pour valeurs

$$\begin{cases} R_\alpha = -\dfrac{1}{E} \dfrac{F(\tau)}{F'(\tau)} \dfrac{\partial^2 \Im}{\partial\alpha\partial\tau}, \cdots \\ C = -\dfrac{1}{E} \left\{ \dfrac{F(\tau)}{F'(\tau)} \dfrac{\partial^2 \Im}{\partial \tau^2} - \dfrac{F(\tau)F''(\tau)}{\left[F'(\tau)\right]^2} \dfrac{\partial \Im}{\partial \tau} \right\} \end{cases} \qquad (40)$$

Pierre Duhem retrouve ainsi cette proposition de François Massieu : ***Lorsque les paramètres sont choisis comme nous venons de l'indiquer, l'énergie interne du système, son entropie, les coefficients mécaniques et thermiques du système en équilibre s'expriment tous au moyen des dérivées partielles du premier et du second ordre de son potentiel thermodynamique interne.***

Imaginons un système dans lequel les paramètres sont choisis comme nous venons de l'indiquer; lorsque τ varie seul, les forces extérieures n'effectuent aucun travail; supposons ce système soumis à des forces $A', B', \cdots, L', \Theta'$ qui sont ou ne sont pas celles qui peuvent le maintenir en équilibre; supposons enfin que, lorsque la température est maintenue constante, ces forces admettent un potentiel Ω, fonction de $\alpha, \beta, \cdots, \lambda, \tau$, de telle sorte que l'on ait

$$A' = -\frac{\partial \Omega}{\partial \alpha}, B' = -\frac{\partial \Omega}{\partial \beta}, \cdots, L' = -\frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} \qquad (41)$$

L'égalité précédente devient alors

$$EdQ' + \delta \sum \frac{mv^2}{2} = -\delta \left[\Im - \frac{F(\tau)}{F'(\tau)} \frac{\partial \Im}{\partial \tau} \right] - \delta\Omega + \frac{\partial \Omega}{\partial \tau}\delta\tau$$

Mais, dans ce cas, le système admet un potentiel thermodynamique total, défini par l'égalité $\Phi = \Im + \Omega$

On a donc

$$EdQ' + \delta \sum \frac{mv^2}{2} = -\delta \left[\Phi - \frac{F(\tau)}{F'(\tau)} \frac{\partial \Phi}{\partial \tau} \right] - \delta \left[\frac{F(\tau)}{F'(\tau)} \right] + \frac{\partial \Omega}{\partial \tau}\delta\tau$$

Dans le cas particulier où la fonction Φ ne dépend pas de τ, on a $\frac{\partial \Omega}{\partial \tau} = 0$ et cette formule prend la forme beaucoup plus simple

$$EdQ' + \delta \sum \frac{mv^2}{2} = -\delta \left[\Phi - \frac{F(\tau)}{F'(\tau)} \frac{\partial \Phi}{\partial \tau} \right] \qquad (42)$$

Toutes les formules de Duhem se simplifient en prenant pour température la température absolue elle-même; nous avons alors $\tau = T$, $F(\tau) = T$. Si nous nous plaçons, en outre, dans les conditions où $\Theta' = \Theta = f_\tau = 0$, les formules deviennent

$$U = \frac{1}{E}\left(\Im - T\frac{\partial \Im}{\partial T} \right) \text{ et } S = -\frac{1}{E}\frac{\partial \Im}{\partial T} \qquad (43 \,\&\, 44)$$

$$R_\alpha = -\frac{T}{E}\frac{\partial^2 \Im}{\partial\alpha\partial T}, \cdots, C = -\frac{T}{E}\frac{\partial^2 \Im}{\partial T^2} \qquad (45)$$

$$EdQ' + \delta \sum \frac{mv^2}{2} = -\delta \left[\Im - T\frac{\partial \Im}{\partial T} \right] + A'\delta\alpha + B'\delta\beta + \cdots + L'\delta\lambda \qquad (46)$$

$$EdQ = T\delta\frac{\partial \Im}{\partial T} \qquad (47)$$

$$EdQ' + \delta \sum \frac{mv^2}{2} = -\delta \left[\Phi - T\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right] - T\delta\frac{\partial \Omega}{\partial T} \qquad (48)$$

$$EdQ' + \delta \sum \frac{mv^2}{2} = -\delta \left[\Phi - T\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right] - T\delta\frac{\partial \Omega}{\partial T} \qquad (49)$$

4 Références

[1] Souriau J-M., Mécanique statistique, groupes de Lie et cosmologie. Col. Int. CNRS "Géométrie symplectique et physique Mathématique", Aix-en-Provence 1974

[2] Duhem, P. Sur les équations générales de la Thermodynamique. Annales scientifiques de l'École Normale Sup., Série 3, Tome 8 (1891), pp. 231-266

[3] Balian, R. François Massieu et les potentiels thermodynamiques, Évolution des disciplines et histoire des découvertes, Volume 5181, Issue 9, Pages 489-600, Elsevier, Novembre 2017

[4] Needham, P. Commentary on the Principles of Thermodynamics by Pierre Duhem, Boston Studies in the Philosophy of Science, Springer 2011

[5] Massieu, F. Sur les Fonctions caractéristiques des divers fluides. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences 1869, 69, 858–862