

THÈSE

présentée par

Loïc BENAYOUN

pour obtenir le grade de DOCTEUR

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble

(Arrêté ministériel du 30 mars 1992)

(spécialité: **Mathématiques Appliquées**)

**Méthodes géométriques pour l'étude des systèmes
thermodynamiques et la génération d'équations d'état**

Date de soutenance : 15 Mars 1999

Composition du Jury :

P.J. LAURENT (président)

L. BRENIG (rapporteur)

R. MRUGALA (rapporteur)

J. DELLA DORA (examineur)

F. MONTEL (examineur)

P. VALENTIN (examineur)

Thèse préparée au sein du Laboratoire LMC-IMAG

À ma grand-mère Pesla

Remerciements

Je remercie Jean Della Dora d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse et de l'aide qu'il m'a apportée tout au long de la thèse. Il m'a initié à la géométrie différentielle et à l'étude des systèmes de Pfaff qui sont les bases mathématiques de cette thèse.

Patrick Valentin a eu l'intuition et le courage de proposer un sujet de recherche dont l'issue était incertaine à l'origine. Je tiens à signaler son engagement personnel dans la thèse. Il a fait plus que me suivre et m'initier à la thermodynamique, mais il a participé à la réalisation de la thèse. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour tout le temps qu'il a consacré à cette thèse. Je remercie également la société Elf-Aquitaine, qui a financé ce travail de recherche.

Monsieur Pierre-Jean Laurent m'a non seulement permis de réaliser cette thèse en me recommandant à Patrick Valentin, mais il m'a de plus fait l'honneur d'être le président de mon jury.

Je remercie mes deux rapporteurs, Messieurs Léon Brenig et Ryszard Mrugała, pour le temps consacré à la lecture de mon rapport et pour leurs précieuses remarques. Monsieur Brenig m'a reçu à Bruxelles et a pris le temps de m'écouter, je lui en suis reconnaissant. Les conseils de Monsieur Mrugała, dont les travaux sont à l'origine de ma recherche, m'ont été précieux durant la thèse et j'espère que notre collaboration continuera à être fructueuse.

Monsieur François Montel a réussi à saisir l'intérêt physique de la thèse et le lien que j'ai eu grâce à lui avec le monde de la thermodynamique pratique m'a enrichi.

Je n'oublie pas toutes les personnes avec qui j'ai été amené à travailler et qui m'ont chacune aidé, tant par leurs éclaircissements mathématiques (E. Ferrand, Y. Macutan) que thermodynamiques (C. Leibovici, H. Planche, M. Rogalski) .

Je remercie tous les membres de l'équipe de Calcul formel qui par leur bonne humeur et leur disponibilité m'ont offert un cadre de travail dont je ne pouvais rêver mieux. Je ne parle pas seulement de ceux qui sont passés du statut de collègues de travail à celui d'amis.

Je n'oublie pas tous mes amis qui me supportent et me soutiennent depuis des années.

Enfin, je remercie mes parents et mon frère qui m'ont accompagné et encouragé tout au long de ces années.

Table des matières

Remerciements	5
Introduction	13
I Étude des structures symplectiques et de contact	17
1 Structure de contact sur une variété	21
1.1 Rappel sur les structures symplectiques	21
1.1.1 Champ de vecteurs hamiltoniens et systèmes hamiltoniens	26
1.1.2 Sous-variétés Lagrangiennes	30
1.2 Structure de contact	32
1.3 Sous-variétés de Legendre	34
1.3.1 Définitions	35
1.3.2 Les fonctions génératrices	37
1.3.3 Intégrales premières	41
1.4 Conclusion	42
2 Transformations de contact	43
2.1 Introduction	43
2.1.1 Formulation géométrique des transformations de contact	45
2.2 Difféomorphisme et champs de vecteurs dans M^{2n+1}	46
2.3 Champ de contact	48
2.3.1 Construction d'un champ de contact	48
2.3.2 Relations entre champs de vecteurs de contact et hamiltoniens de contact	54
2.4 Lien entre transformation de Legendre et transformation de contact	56
2.5 Fonctions génératrices et hamiltoniens de contact	59
2.6 Hamiltonien de contact dépendant du temps	66
2.6.1 Plongement de la forme de contact dans $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$	67
2.6.2 Construction de la transformation	67
2.6.3 Lien avec les systèmes hamiltoniens dépendant du temps	74
2.7 Transformations associées	76
2.7.1 Transformation des fonctions	77

2.7.2	Transformation infinitésimale conforme de champs de vecteurs . . .	77
2.7.3	Transport des formes différentielles	77
2.8	Conclusion	78

II	Formalisation de la thermodynamique classique	81
3	Thermodynamique	85
3.1	États d'équilibre d'un système et coordonnées thermodynamiques	85
3.2	Formes fondamentales de Gibbs	86
3.3	Équations thermodynamiques	88
3.4	Équations d'état et modèles thermodynamiques	89
3.5	Coefficients de réponse	94
3.6	Relations de Maxwell	94
3.7	Conclusion	95
4	Structure de contact et thermodynamique	97
4.1	La forme de Gibbs	97
4.2	Équations fondamentales	100
4.3	Relations de Maxwell	103
4.4	Formes de Gibbs généralisées	104
4.5	Conclusion	105
5	Hamiltonien (Cas général)	107
5.1	Introduction : Formalisation du problème	107
5.2	Homogénéité du champ	109
5.3	Application de Legendre et changement de potentiel	112
5.4	Transformations quasi-statiques	113
5.5	Génération de nouveaux modèles	116
5.5.1	Construction d'un gaz parfait général	118
5.6	Détermination à l'aide des fonctions génératrices	119
5.6.1	Application : la méthode de Lee-Kesler(1975) [43]	126
5.7	Conclusion	132
6	Hamiltonien (Cas pVT)	135
6.1	Méthode par combinaison verticale	136
6.2	Hamiltonien de contact dépendant du temps	137
6.2.1	Construction de f par identification sur les équations pVT	138
6.2.2	Construction par paramétrisation des équations pVT	142
6.2.3	Application : Passage du modèle de Van der Waals au modèle de Clausius	144
6.3	Construction du hamiltonien de contact en séquence	147
6.4	Transport d'autres grandeurs	149
6.4.1	Transport des fonctions thermodynamiques	149
6.4.2	Transport des coefficients de réponse thermodynamiques	150
6.5	Construction de modèles lors de mélange de gaz	152
6.5.1	Cas Multi-composants	152
6.5.2	Introduction aux règles de mélanges dans le cas pVT	153

6.6 Conclusion	159
--------------------------	-----

III	Le logiciel $\delta\alpha\mu\omega\nu$	161
7	Le logiciel $\delta\alpha\mu\omega\nu$	165
7.1	Exemple introductif	166
7.2	Organisation du logiciel	170
7.3	Description des procédures	172
7.3.1	Calcul de la fonction f dans le cas pVT	172
7.3.2	Calcul du champ et intégration	172
7.3.3	Calcul du transport de fonctions	173
7.3.4	Calcul du transport inverse	173
7.3.5	Calcul du transport inverse des fonctions thermodynamiques	174
7.3.6	Calcul de la transformée des formes différentielles lorsque la variété de départ est le gaz parfait	174
7.3.7	Procédures d'impression	175
7.4	Évaluation du logiciel : différents modèles retrouvés	175
7.4.1	Les modèles mono-composant	175
7.4.2	Les équations d'état multi-composant	179
7.5	Conclusion	180
	Conclusion	183
IV	Annexes	185
A	Formes différentielles	187
A.1	Variétés	187
A.1.1	Sous-variétés	189
A.1.2	Espace tangent à une variété	191
A.1.3	Champ de vecteurs et groupes de transformations à 1 paramètre	193
A.1.4	Espace cotangent	194
A.2	Formes différentielles extérieures	195
A.2.1	Formes différentielles extérieures sur un espace vectoriel	195
A.2.2	Formes différentielles extérieures sur une variété	200
A.3	Forme induite par une application différentiable	200
A.4	Dérivées de Lie	203
A.5	Équation différentielle extérieure	204
A.5.1	Équations extérieures	204
A.5.2	Problèmes de Pfaff	205
B	Formulaire thermodynamique	211
B.1	Les différents hamiltoniens de contact	211
B.2	Dieterici	213
B.3	Adachi-Lu-Sugie	216
B.3.1	Van der Waals	218

B.3.2	Clausius	219
B.3.3	Redlich-Kwong	221
B.4	Beattie-Bridgeman	224
B.5	Viriel	226
B.6	Benedict-Webb-Rubin	228
B.7	Schmidt-Wenzel	231
Index		240

Introduction

Dans ce mémoire, nous présenterons notre contribution au développement d'un formalisme mathématique pour la thermodynamique phénoménologique et la mise en oeuvre, dans ce cadre, d'une nouvelle méthode pour engendrer des équations d'état.

Cette recherche pourrait trouver son origine dans la théorie de J.W. Gibbs lui-même [30] qui a inventé, à la fin du siècle dernier, la thermodynamique moderne. Son écriture de la thermodynamique, dont Callen [15] dit qu'elle n'est pas réputée pour sa clarté, et les concepts développés sont proches des idées que l'on trouve en théorie des structures de contact. Ce lien a été mis en évidence et développé par R. Hermann [36] en 1973. À la suite des travaux de Hermann, plusieurs ouvrages [14] [57], publiés dans les années 80 traitant des structures de contact, font référence à la thermodynamique. L'espace des phases thermodynamiques et sa structure de contact (définie par le premier principe de la thermodynamique) a été particulièrement étudié par R. Mrugała [51] [54] [52].

La thèse se situe dans la continuité des articles de R. Mrugała et, particulièrement, de l'article "*Contact structure in thermodynamic theory*" [54]. Cet article ainsi que des commentaires effectués sur ce sujet par P. Valentin en 1994 [68] ont été le point de départ de ce travail.

Dans [54], R. Mrugała et al. proposent d'appliquer des transformations, dites transformations de contact, à la thermodynamique. R. Mrugała montre que ces transformations peuvent avoir deux interprétations : soit décrire, pour une substance thermodynamique donnée, un processus quasi-statique ; soit construire un nouveau modèle thermodynamique à partir d'un modèle connu. Ceci était une méthode nouvelle pour engendrer des équations d'état. Ces transformations sont définies uniquement par la détermination d'une fonction, appelée *hamiltonien de contact*, $f(U, S, V, N^i, T, p, \mu_i)$, dépendant des variables thermodynamiques. Dans [54], un exemple de fonction f permettant la transformation du gaz parfait en un gaz qualifié de "quasi-Van der Waals" est donné.

Dans le présent travail, nous avons essayé de répondre aux questions suivantes, laissées sans réponse par R. Mrugała :

- Pour deux modèles thermodynamiques donnés, est-il possible de construire un ou plusieurs hamiltoniens de contact engendrant une transformation de contact permettant de passer de l'un à l'autre?
- Si oui, comment les construire?

La réponse à cette dernière question représente l'essentiel de notre travail de recherche. Nous exposerons des résultats découlant de ces questions tant sur leurs aspects mathématiques que physiques.

Dans la première partie, nous présenterons la théorie des structures de contact qui sont le pendant, en dimension impaire, des structures symplectiques. Nous commencerons par des rappels au chapitre 1 sur les structures symplectiques. En effet celles-ci ont été largement étudiées, notamment grâce à leurs applications à la mécanique.

De nombreux résultats sur les structures de contact sont établis à partir des résultats sur les structures symplectiques. Nous définissons ainsi les sous-variétés de Legendre, sous-variétés intégrales de dimension maximale d'une forme de contact, par analogie avec les sous-variétés Lagrangienne.

Dans le chapitre 2, nous nous intéresserons aux transformations de contact. Ce sont des transformations infinitésimales qui ont pour caractéristique de conserver la structure de contact d'une variété de contact M^{2n+1} . Nous construirons donc un champ de vecteurs X_f qui engendre une transformation de contact. Il est défini de manière unique par une fonction f , appelée hamiltonien de contact. Le calcul de la transformation se fait par intégration de X_f .

Nous avons établi que la différence entre les fonctions génératrices de deux sous-variétés de Legendre \mathcal{S}_0 et \mathcal{S}_1 d'une forme de contact ω est un hamiltonien de contact f , associé à une transformation de contact ϕ_t qui fait passer de \mathcal{S}_0 à \mathcal{S}_1 .

Nous étudierons également le cas de hamiltoniens de contact dépendant du "temps" (paramètre d'intégration) en plongeant la transformation dans un espace de dimension supérieure ; étant souligné que cela sera utile au chapitre 6.

La deuxième partie est consacrée à la formalisation de la thermodynamique dans le cadre mathématique développé précédemment.

Dans le chapitre 3, nous rappellerons des notions de thermodynamique. Cette présentation est orientée vers la thermodynamique des équations d'état.

Dans le chapitre 4, nous montrerons comment la thermodynamique peut être écrite dans le cadre des structures de contact. Ainsi, la forme fondamentale de Gibbs s'interprète comme une forme de contact, un modèle thermodynamique comme une sous-variété de Legendre de cette forme et plusieurs aspects de la thermodynamique de Gibbs s'expliquent naturellement dans cette théorie.

Des résultats précédents, nous pouvons établir une méthode de construction de nouveaux modèles thermodynamiques (c'est-à-dire un ensemble d'équations d'état caractérisant une substance \mathcal{S}_1) par application d'une transformation de contact sur un modèle \mathcal{S}_0 .

Nous appliquerons cette méthode pour compléter un modèle connu partiellement. Nous montrerons comment déterminer le hamiltonien de contact dans un certain nombre de cas, ce qui sera l'objet du chapitre 5.

Dans le chapitre 6, nous particulariserons ce problème aux équations d'état dites pVT qui lient la pression, le volume, la température et le nombre de moles. Ces équations ont, en effet, un intérêt pratique dans la mesure où elles relient des grandeurs mesurables. Souvent le nom d'un modèle vient du nom de son équation pVT ; ainsi on appelle modèle de Van der Waals, un modèle qui a pour équation pVT :

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2}\right) (V - Nb) = NRT$$

Pour ce type d'équations, nous avons établi des constructions spécifiques de hamiltoniens de contact.

Dans la dernière partie (chapitre 7), nous présenterons le logiciel $\delta\alpha\iota\mu\omega\nu$, programmé en **MAPLE**. Celui-ci permet, à partir d'un hamiltonien de contact $f(U, S, V, N^i, T, p, \mu_i, t)$ donné et d'un modèle initial, d'engendrer un nouveau modèle thermodynamique. De plus, il calcule d'autres quantités associées au modèle tels les potentiels thermodynamiques ou les coefficients de réponse.

L'intégration symbolique du champ X_f étant pratiquement impossible à faire à la main, il est indispensable d'utiliser un système de calcul formel.

Le développement de $\delta\alpha\iota\mu\omega\nu$ nous a été utile pour tester la validité et l'intérêt pratique de la méthode proposée dans la partie II. Notamment, la simplicité des fonctions établies au chapitre 6 permet d'intégrer symboliquement un système différentiel de $2n + 1$ variables. Nous donnerons dans l'annexe B un formulaire de modèles thermodynamiques obtenues par $\delta\alpha\iota\mu\omega\nu$.

L'annexe A est un résumé des notions de géométrie différentielle et d'algèbre différentielle extérieure utilisées dans la thèse à l'intention du lecteur qui souhaiterait approfondir certaines questions.

Le présent travail est pluridisciplinaire et se situe au carrefour de la géométrie différentielle, de la physique mathématique, des mathématiques appliquées et de la thermodynamique fondamentale et appliquée. Nous avons tenté de n'exiger du lecteur qu'un minimum de connaissances dans chacune de ces disciplines, ce qui a entraîné un allongement et un caractère relativement élémentaire de certains développements.

Première partie

Étude des structures
symplectiques et de contact

Introduction

Dans le premier chapitre, nous présentons la théorie des structures de contact, qui est le cadre mathématique de notre étude. La théorie trouve ses origines dans les travaux de Frobenius, Darboux et E. Cartan qui ont permis de définir la notion générale de structure de contact sur une variété différentiable. L'étude des variétés de contact s'est développée ensuite avec les travaux de G. Reeb, J. Gray, P. Libermann, A. Lichnerowicz et V. Arnold. Ces travaux d'un grand intérêt théorique sont malheureusement très difficile d'accès aux non-spécialistes. Nous avons essayé d'écrire un document accessible sur les structures de contact et les transformations de contact en dégagant les points utiles en géométrie différentielle et en algèbre différentielle extérieure.

Nous pouvons présenter les structures de contact à partir de la théorie symplectique. En effet, si une variété de dimension paire peut être munie d'une structure symplectique, une variété M^{2n+1} de dimension impaire peut être munie d'une structure de contact. Nous verrons que les deux structures sont liées. En fait, il est très difficile d'étudier les structures de contact sans une bonne connaissance des structures symplectiques. Ces dernières ont largement été étudiées, notamment grâce à leurs applications en mécanique et de nombreux résultats sur les structures de contact ont été établies à partir des résultats sur les structures symplectiques.

Nous nous sommes parfois aidé du passage déjà établi entre les structures de contact et les structures symplectiques. En effet, les théories symplectiques sont "incomplètes" et nécessite de savoir passer du pair à l'impair et inversement.

Il faut noter que ces géométries sont différentes des géométries Euclidiennes ou Riemanniennes.

Dans le deuxième chapitre, nous définirons les transformations de contact, c'est à dire des transformations qui préservent la structure de contact définie par une forme de contact sur une variété de contact.

Les transformation de contact sont importantes en optique et en mécanique (systèmes dépendant du temps).

Cette transformation est obtenue par intégration le long d'un champ de vecteurs, le champ de contact. Nous construirons ce champ et nous verrons qu'il est déterminé par une fonction, le hamiltonien de contact.

Nous étudierons cette fonction et comment la choisir. Nous démontrerons que le hamiltonien de contact d'une transformation d'une sous-variété de Legendre en une autre est la différence des fonctions génératrices des deux sous-variétés.

Nous étudierons aussi le cas des hamiltoniens de contact dépendant du temps.

Chapitre 1

Structure de contact sur une variété

Dans ce chapitre, nous allons redéfinir les structures de contact en mettant en avant les notions nécessaires pour la suite. Une manière classique d'introduire les structures de contact est de voir celles-ci comme le pendant en dimension impaire des structures symplectiques. L'intérêt d'une telle approche est que l'étude des structures symplectiques a été très développée, notamment grâce à sa simplicité (symétrie) et ses applications à la mécanique.

Remarque : dans la thèse, les références dont la numérotation commence par A renvoient à l'annexe A.

1.1 Rappel sur les structures symplectiques

Dans cette partie, on définira succinctement les structures symplectiques [23] [58], puis on verra les principaux théorèmes liés aux structures symplectiques et particulièrement ceux dont la correspondance a été établie pour les structures de contact.

Structures symplectiques

Espaces vectoriels symplectiques de dimension finie

Définition 1.1 (forme symplectique linéaire) *Une forme symplectique linéaire sur un espace vectoriel réel E est une 2-forme (voir définition A.13 page 195) θ , antisymétrique, non dégénérée.*

- bilinéaire : θ est une forme linéaire par rapport à chacune des variables à valeurs réelles : $\theta : E \times E \rightarrow \mathbb{R}$.
- Antisymétrique, pour tous vecteurs u et v de E ,

$$\theta(u, v) = -\theta(v, u)$$

- *Non-dégénérée*: Si pour tout $v \in E$, $\theta(u, v) = 0$ alors $u = 0$.

Soit $\hat{\theta}$ l'application de l'espace vectoriel E dans son dual E^* , telle que

$$\hat{\theta}(u) = \theta_u$$

où $\theta_u = [v \rightarrow \theta(u, v)] \in E^*$. La forme est non-dégénérée si le noyau de $\hat{\theta}$ est réduit à zéro, $\ker(\hat{\theta}) = 0$.

Définition 1.2 *Un espace vectoriel symplectique est un couple (E, θ) formé d'un espace vectoriel réel E de dimension finie et d'une forme symplectique θ .*

En particulier, on montre que E ne peut être que de dimension paire.

Exemple 1.1 1. Si F est un espace vectoriel symplectique de dimension finie et F^* son dual, alors $E = F \times F^*$ muni de la forme

$$\theta((x, \xi), (x', \xi')) = \xi'(x) \Leftrightarrow \xi(x')$$

est un espace vectoriel symplectique.

2. Soit \mathbb{R}^{2n} , muni d'un système de coordonnées $(p_1, \dots, p_n, q^1, \dots, q^n)$ et θ une 2-forme définie par :

$$\theta = p_1 \wedge q^1 + \dots + p_n \wedge q^n$$

Cette forme définit une structure symplectique sur \mathbb{R}^{2n} dite standard. \diamond

Quelques propriétés

1. Un espace vectoriel de dimension impaire ne peut pas être muni d'une structure symplectique.

Preuve : Soit E^{2n+1} un espace vectoriel de dimension impaire $2n + 1$. Soit θ , une 2-forme définie sur $E^{2n+1} \times E^{2n+1}$. Soit (e_1, \dots, e_{2n+1}) une base de E^{2n+1} . L'antisymétrie donne :

$$\theta(u, v) = \Leftrightarrow \theta(v, u)$$

où u et v sont 2 vecteurs quelconques de E^{2n+1} , tel que

$$u = \sum_{i=1}^{2n+1} u_i e_i \quad \text{et} \quad v = \sum_{i=1}^{2n+1} v_i e_i$$

En utilisant la condition de bilinéarité, Nous avons

$$\theta(u, v) = (u_1, \dots, u_{2n+1}) \begin{pmatrix} \theta(e_1, e_1) & \dots & \theta(e_1, e_{2n+1}) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \theta(e_{2n+1}, e_1) & \dots & \theta(e_{2n+1}, e_{2n+1}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_{2n+1} \end{pmatrix}$$

Or, par antisymétrie, nous avons

$$\theta(e_i, e_i) = 0 \quad \text{et} \quad \theta(e_i, e_j) = -\theta(e_j, e_i) \quad \forall i, j$$

Donc

$$\theta(u, v) = (u_1, \dots, u_{2n+1}) \begin{pmatrix} 0 & \dots & \theta(e_i, e_j) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ -\theta(e_i, e_j) & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_{2n+1} \end{pmatrix}$$

La matrice A ainsi construite est antisymétrique impaire, donc elle est singulière : en effet, nous avons $\det(A) = \det(A^t)$ et $\det(-A^t) = (-1)^{2n+1} \det(A)$, or $A = -A^t$, donc $\det(A) = 0$.

Donc pour tout $v \in E$, il existe $u \neq 0$ tel que $\theta(u, v) = 0$ et la forme est dégénérée.

Nous venons donc de montrer que sur un espace vectoriel de dimension impaire E^{2n+1} toute forme bilinéaire antisymétrique est dégénérée et qu'il ne peut pas exister de structures symplectiques. Nous verrons que ces espaces peuvent également être munies d'une structure particulière, la structure de contact.

2. Orthogonal d'un sous-espace vectoriel d'un espace vectoriel symplectique

Pour les formes symplectiques comme pour toute forme bilinéaire on sait associer un orthogonal à un sous-espace vectoriel d'un espace vectoriel symplectique.

Définition 1.3 Soit V un sous-espace vectoriel d'un espace vectoriel symplectique E , on appelle orthogonal symplectique de V (ou simplement orthogonal de V), l'ensemble V^\perp des vecteurs u de E tels que $\theta(u, v) = 0$ pour tout v dans V :

$$V^\perp = \{u \in E \mid \theta(u, v) = 0, \forall v \in V\}$$

L'ensemble V^\perp est un sous-espace vectoriel de E : en effet soit $\theta_v = \theta(\cdot, v) \in E^*$ alors nous pouvons décrire V^\perp comme l'intersection de tous les sous-espaces $\ker \theta_v = \{u \mid \theta(u, v) = 0\}$, où v parcourt V :

$$V^\perp = \bigcap_{v \in V} \ker \theta_v$$

Proposition 1.1 Soit V un sous-espace vectoriel d'un espace vectoriel symplectique (E, θ) alors :

$$\dim V + \dim V^\perp = \dim E$$

Remarque 1.1 Il ne faut pas en conclure que V et V^\perp sont supplémentaires. En effet si V est le sous espace vectoriel engendré par le vecteur v , on déduit simplement de la formule précédente que, dans ce cas, V^\perp est un hyperplan : $\dim V^\perp = \dim E - 1$.

Exemple 1.2 Soit \mathbb{R}^2 muni de la forme symplectique θ , définie par

$$\theta(u, v) = u_1v_2 \Leftrightarrow u_2v_1$$

où (u_1, u_2) , respectivement (v_1, v_2) , sont les coordonnées de u , respectivement v . En notant $e_1 = (1, 0), e_2 = (0, 1)$ les vecteurs de la base canonique de \mathbb{R}^2 .

Soit le sous-espace vectoriel $V = \mathbb{R}e_1$, alors un vecteur $u = (a, b) \in V^\perp$ si et seulement si $\theta(u, e_1) = 0$, soit $b = 0$, donc $V^\perp = \mathbb{R}e_1 = V$. \diamond

Proposition 1.2 : Étant donné un sous-espace vectoriel V d'un espace vectoriel symplectique (E, θ) , V est complémentaire à son orthogonal V^\perp si et seulement si il est symplectique, c'est-à-dire si et seulement si la restriction de la forme symplectique θ à V est non dégénérée :

$$\ker_V \theta|_V = \{0\} \Leftrightarrow V \oplus V^\perp = E$$

Définition 1.4 On dit qu'un sous-espace vectoriel V d'un espace vectoriel symplectique E est Lagrangien s'il coïncide avec son orthogonal :

$$V \text{ Lagrangien} \Leftrightarrow V^\perp = V$$

Les sous-espace Lagrangiens sont de dimension moitié de celle de l'espace E , grâce à l'identité $\dim E = \dim V + \dim V^\perp = 2 \dim V = 2 \dim V^\perp$

Théorème 1.1 (de la base symplectique) Si θ est une forme symplectique définie sur un espace vectoriel E , alors E est de dimension paire. De plus il existe une base S de E , $S = (e_1, f_1, \dots, e_n, f_n)$, telle que :

$$\theta(e_i, e_j) = 0 \quad , \quad \theta(f_i, f_j) = 0 \quad \text{et} \quad \theta(e_i, f_j) = \delta_{ij} \quad \forall i, j = 1, \dots, n$$

Une telle base est appelée base symplectique.

La matrice J_{2n} de la forme symplectique s'écrit dans cette base sous la forme

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ \Leftrightarrow 1 & 0 & \dots & & 0 \\ & & \ddots & & \\ 0 & & \dots & 0 & 1 \\ 0 & \dots & 0 & \Leftrightarrow 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Exemple 1.3 Dans \mathbb{R}^4 , soient les vecteurs $e_1 = (1, 0, 0, 0)$, $f_1 = (0, \Leftrightarrow 1, 0, 0)$, $e_2 = (0, 0, 0, 1)$, $f_2 = (0, 0, \Leftrightarrow 1, 0)$ et soit la forme symplectique associée à la matrice J_4 :

$$J_4 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ \Leftrightarrow 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \Leftrightarrow 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\theta(u, v) = u_1v_2 \Leftrightarrow u_2v_1 + u_3v_4 \Leftrightarrow u_4v_3$$

Alors les plans engendrés par les vecteurs (e_1, e_2) , (e_1, f_2) , (f_1, f_2) et (e_2, f_1) sont des sous-espaces Lagrangiens, les plans $\Pi_1 = (e_1, f_1)$ et $\Pi_2 = (e_2, f_2)$ ne le sont pas : $\Pi_1^\perp = \Pi_2$. \diamond

Proposition 1.3 *Tous les espaces symplectiques de même dimension sont isomorphes.*

Structures symplectiques sur les variétés de dimension paire

Définition 1.5 *Une variété différentielle V de dimension paire (voir définition A.1 page 187) est munie d'une structure symplectique si elle est munie d'une 2-forme θ qui donne à chaque espace tangent T_xV une structure d'espace vectoriel symplectique et de plus θ est fermée ($d\theta = 0$).*

Proposition 1.4 *Soit θ une 2-forme différentielle fermée sur une variété V de dimension $2n$, pour que θ soit une forme symplectique il faut et il suffit que $\theta^n = \theta \wedge \dots \wedge \theta \neq 0$, θ^n est appelée forme volume.*

Cette dernière condition est souvent utilisée pour définir la condition de non-dégénérescence.

Remarque 1.2 Pour un espace vectoriel symplectique (E, θ) , le fibré tangent de E est identifié au fibré $E \times E$, et c'est pour cela que l'on définit directement la 2-forme symplectique sur $E \times E$ (voir définition 1.1 page 21). \diamond

Proposition 1.5 *Si V est une variété de dimension n , alors le fibré cotangent T^*V (voir définition A.1.2 page 191) peut être muni d'une structure de variété symplectique,*

Démonstration Arnold [3, p201] propose une construction d'une forme symplectique sur le fibré cotangent d'une variété.

Si V est une variété de dimension n , alors son fibré cotangent T^*V a une structure de variété différentiable de dimension $2n$. Un point de T^*V est une 1-forme sur l'espace tangent à V en l'un de ces points. Si $\mathbf{q} = (q^1, \dots, q^n)$ est un système de coordonnées locales de l'un de ces points, alors une telle forme est définie par la donnée de ses n composantes $\mathbf{p} = (p_1, \dots, p_n)$. L'ensemble $(p_1, \dots, p_n, q^1, \dots, q^n)$ est un système de coordonnées locales d'un point de T^*V . La 2-forme

$$\theta = dp_1 \wedge dq^1 + \dots + dp_n \wedge dq^n$$

définit une structure symplectique sur T^*V . \square

Si $(p_1, \dots, p_n, q^1, \dots, q^n)$ sont des fonctions coordonnées au voisinage d'un point x d'une variété V^{2n} de dimension $2n$, alors $(dp_1, \dots, dp_n, dq^1, \dots, dq^n)$ sont des fonctions coordonnées de l'espace cotangent en x et la forme :

$$\theta = dp_1 \wedge dq^1 + \dots + dp_n \wedge dq^n$$

définit une structure symplectique au voisinage du point x , dite standard.

Exemple 1.4 (Les structures symplectiques en mécanique) *En mécanique hamiltonienne, dans un espace de dimension n , $\mathbf{q} = (q^1, \dots, q^n)$ représente la position d'une particule et $\mathbf{p} = (p_1, \dots, p_n)$ sa quantité de mouvement. L'espace des positions est appelé espace de configuration et son cotangent espace des impulsions.* \diamond

Ce résultat se généralise :

Théorème 1.2 (de Darboux) *Soit θ définissant une structure symplectique sur une variété V^{2n} , alors pour tout point x , il existe un voisinage ouvert ayant un système de coordonnées locales $(p_1, \dots, p_n, q^1, \dots, q^n)$ tel que la forme θ prenne la forme standard (ou canonique) :*

$$\theta = dp_1 \wedge dq^1 + \dots + dp_n \wedge dq^n \quad (1.1)$$

Ce théorème est important car il dit que toute variété symplectique possède des coordonnées locales dans lesquelles la structure symplectique prend une forme très simple. En effet dans un espace de dimension $2n$, nous pouvons former $\frac{n(n+1)}{2}$ termes produits entre les 1-formes de base, or avec le théorème de Darboux, nous voyons que pour un certain choix de coordonnées, n termes produit suffisent pour représenter localement une forme symplectique.

Démonstration Ce théorème peut être démontré de plusieurs façons (voir par exemple [3, page 228] [29, page 89] [32, page 118]) \square

1.1.1 Champ de vecteurs hamiltoniens et systèmes hamiltoniens

Notation 1.1 [47] *Soit (V, θ) une variété symplectique; à la forme θ est associée un isomorphisme θ^\flat du fibré tangent TV de V sur son dual le fibré cotangent T^*V ; l'isomorphisme inverse sera noté Λ^\sharp ; à chaque point $x \in V$ et à chaque $v_x \in T_xV$, nous avons :*

$$\begin{aligned} \theta^\flat &: TV \rightleftarrows T^*V \\ (x, v_x) &\mapsto \theta^\flat(x, v_x) \end{aligned}$$

$$\text{avec } \theta^\flat(v_x) = \lrcorner_{\theta_x}(v, \cdot) = \lrcorner_{i_v}\theta_x$$

et réciproquement, nous avons pour $x \in V$, $\xi \in T_x^*V$ un vecteur $\Lambda^\sharp(\xi)$:

$$i_{\Lambda^\sharp(\xi)}\theta_x = \lrcorner\xi \quad (1.2)$$

Pour simplifier, nous noterons en omettant les x :

$${}^\flat v = \theta^\flat(v) \quad , \quad {}^\sharp \xi = \Lambda^\sharp(\xi)$$

De la même manière, nous noterons pour un champ de vecteurs X et une forme de Pfaff β :

$${}^\flat X = \lrcorner_X\theta \quad , \quad i_{{}^\sharp\beta}\theta = \lrcorner\beta$$

Définition 1.6 Soit (V, θ) une variété symplectique ; le crochet de Poisson de deux fonctions différentiables sur V est une fonction définie sur V par :

$$\{f, g\} = \theta_x(\sharp df, \sharp dg) = df(\sharp dg) = \Leftrightarrow dg(\sharp df)$$

Proposition 1.6 Le crochet de Poisson, dans l'anneau des fonctions différentiables sur V , a les propriétés suivantes :

1. $\{f, g + h\} = \{f, g\} + \{f, h\} \quad \forall f, g, h \in C^\infty(V, \mathbb{R})$;
2. $\{f, \lambda g\} = \lambda \{f, g\} \quad \lambda \in \mathbb{R} \quad \forall f, g \in C^\infty(V, \mathbb{R})$;
3. $\{g, f\} = \Leftrightarrow \{f, g\} \quad \forall f, g \in C^\infty(V, \mathbb{R})$;
4. $\{f, \{g, h\}\} + \{g, \{h, f\}\} + \{h, \{f, g\}\} = 0 \quad (\text{Identité de Jacobi}) \quad \forall f, g, h \in C^\infty(V, \mathbb{R})$;
5. $\{f, gh\} = h\{f, g\} + g\{f, h\} \quad \forall f, g, h \in C^\infty(V, \mathbb{R})$.

Définition 1.7 Les fonctions f et g définies sur des ouverts U_1 et U_2 d'une variété symplectique (V, θ) sont dit en involution au point $x \in U_1 \cap U_2$ si leur crochet de Poisson s'annule en x , $\{f, g\}(x) = 0$.

Définition 1.8 Un champ de vecteurs X sur une variété symplectique (V, θ) est dit localement hamiltonien ou est appelé automorphisme infinitésimale de la structure symplectique définie par θ si son flot ϕ_t vérifie , pour tout $t \in \mathbb{R}$:

$$\phi_t^* \theta = \theta$$

Proposition 1.7 [47] Soit X un champ de vecteurs sur une variété symplectique (V, θ) , alors les propriétés suivantes sont équivalentes :

1. X est localement hamiltonien
2. $\mathcal{L}_X \theta = 0$ où \mathcal{L} est la dérivée de Lie (définition A.22 page 203).
3. La 1-forme ${}^b X$ associé à X est fermée :

$$d({}^b X) = d(\Leftrightarrow i_X \theta) = 0$$

Démonstration $- 1 \Leftrightarrow 2$:

$$\mathcal{L}_X \theta = \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{\phi_t^* \theta \phi_t \Leftrightarrow \theta}{t} \right) = 0$$

$- 2 \Leftrightarrow 3$:

$$\mathcal{L}_X \theta = d(i_X \theta) = 0$$

□

Définition 1.9 Un champ de vecteurs X sur une variété symplectique (V, θ) est dit globalement hamiltonien si la 1-forme ${}^bX = \lrcorner i_X \theta$ associée à X est exacte. Alors toute fonction différentiable $H : V \rightarrow \mathbb{R}$ vérifiant :

$${}^bX = \lrcorner i_X \theta = dH,$$

est appelée hamiltonien associé à X .

Avec les notations (1.1) :

$$X = \sharp dH$$

Note : Quand un champ est globalement hamiltonien, on dira qu'il est hamiltonien.

Définition 1.10 Un système hamiltonien est un triplet (V, θ, H) où (V, θ) est une variété symplectique et H un hamiltonien. À la fonction H est associé un champ de vecteurs, noté X_H (ou $\sharp dH$) tel que :

$$i_{X_H} \theta = \lrcorner dH \tag{1.3}$$

Interprétation mécanique : la variété symplectique (V, θ) est appelée espace des phases du système. Les équations différentielles sur V associées à X_H sont appelées équations de Hamilton, les courbes intégrales maximales du champ de vecteurs X_H sont les mouvements du système hamiltonien (V, θ, H) .

Dans les coordonnées canoniques, si $\theta = \sum_{i=1}^n dp_i \wedge dq^i$ et $X_H = \sum_{i=1}^n X^{p_i} \frac{\partial}{\partial p_i} + X^{q^i} \frac{\partial}{\partial q^i}$ en tenant compte de $i_{X_H} \theta = \lrcorner dH$, nous avons en calculant :

$$i_{X_H} \theta = \sum_{i=1}^n \lrcorner X^{p_i} dq^i + X^{q^i} dp_i = \lrcorner \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial H}{\partial q^i} dq^i + \frac{\partial H}{\partial p_i} dp_i \right)$$

Donc

$$X_H = \sum_{i=1}^n \frac{\partial H}{\partial q^i} \frac{\partial}{\partial p_i} \lrcorner \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q^i}$$

Les trajectoires de X_H vérifient le système différentiel :

$$\begin{cases} \frac{dp_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial q^i} & i = 1 \dots n \\ \frac{dq^i}{dt} = \lrcorner \frac{\partial H}{\partial p_i} & i = 1 \dots n \end{cases}$$

Ces équations s'appellent équations de Hamilton ; H s'appelle l'hamiltonien du système.

Proposition 1.8 [1, p.110] Pour une variété symplectique, il existe une relation biunivoque entre l'espace vectoriel des champs hamiltoniens et l'espace vectoriel des 1-formes exactes.

Remarque 1.3 Le hamiltonien H est défini à une constante près. ◇

Exemple 1.5 Soit un oscillateur harmonique régi par une équation

$$\ddot{q} + \omega^2 q = 0 \quad , \quad \omega \neq 0$$

Alors si nous écrivons $p = \frac{\dot{q}}{\omega}$, nous obtenons

$$\dot{q} = \omega p \quad \dot{p} = -\omega q$$

En posant $H(q, p) = \frac{\omega}{2}(q^2 + p^2)$, nous voyons que

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}$$

Propriété 1.1 Si φ_t est le flot de X_H , on a les deux propriétés de conservation sur la variété V :

$$- \varphi_t^*(\theta) = \theta \text{ et donc } \varphi_t^*(\Theta) = \Theta \text{ si } \Theta = \frac{1}{n!} \underbrace{\theta \wedge \dots \wedge \theta}_n$$

$$- H \circ \varphi_t = H$$

Démonstration

$$\frac{d}{dt} \varphi_t^*(\theta) \Big|_{t=0} = \mathcal{L}_{X_H} \theta = i_{X_H} d\theta + d(i_{X_H} \theta) = 0$$

$$\frac{d}{dt} H(\varphi_t^*) \Big|_{t=0} = \theta(X_H, X_H) = 0$$

□

Définition 1.11 Une fonction différentiable f sur une variété V est appelée *intégrale première* d'un champ de vecteurs X sur la variété V si la fonction est constante le long de toutes les trajectoires intégrales de X , c'est à dire si la dérivée de f le long de X est nulle, $i_X df = \mathcal{L}_X f = 0$.

Proposition 1.9 Soit un champ de vecteurs X_H hamiltonien sur une variété sur V , H le hamiltonien associé et f une fonction différentiable sur V , alors si $\{f, H\} = 0$ sur V , f est une intégrale première de X_H , où $\{ \}$ est le crochet de Poisson.

Le crochet de Poisson de deux intégrales premières d'un champ de vecteurs hamiltonien est une intégrale première du champ.

Nous reviendrons sur les systèmes hamiltoniens, lors de la généralisation de la théorie aux systèmes hamiltoniens dépendant du temps au paragraphe (2.6.3)

1.1.2 Sous-variétés Lagrangiennes

Définition 1.12 Soit (V, θ) une variété symplectique, $W \subset V$ une sous-variété et $\Phi : W \rightarrow V$ l'injection canonique. W est dite Lagrangienne si $\Phi^*(\theta) = 0$ et si elle est de dimension maximale $= \frac{1}{2}$ dimension de V . Φ^* désigne la forme induite par Φ (définition A.4 page 201).

Si la structure symplectique est définie par la 2-forme (théorème de Darboux (1.2) page 26) :

$$\theta = \sum_{i=1}^n dp_i \wedge dq^i$$

alors une sous-variété W de V est Lagrangienne si et seulement si la restriction de la forme différentiel $\sum_{i=1}^n dp_i \wedge dq^i$ à W est identiquement nulle.

Exemple 1.6 Soit une 2-forme symplectique $\theta = \sum_{i=1}^n dp_i \wedge dq^i$ sur une variété symplectique V , $(p_1, \dots, p_n, q^1, \dots, q^n)$ étant un système de coordonnées canoniques de V .

Alors pour chaque fonction différentiable $S(q^1, \dots, q^n)$, le graphe $p = p(q)$ de son gradient

$$p_i = \frac{\partial S}{\partial q^i}, i = 1 \dots n$$

définit une sous-variété W Lagrangienne.

La fonction S est appelée fonction génératrice.

Démonstration [29] Calculons la restriction de θ à la sous-variété W de V définie par :

$$p_i = \frac{\partial S}{\partial q^i} \quad 1 \leq i \leq n$$

Dans les coordonnées q^1, \dots, q^n nous obtenons :

$$\theta \Big|_W = \sum_{k \leq i} \frac{\partial^2 S}{\partial q^i \partial q^k} (dq^k \wedge dq^i + dq^i \wedge dq^k) = 0$$

□

L'exemple se généralise :

Théorème 1.3 1. Soit W une sous-variété Lagrangienne d'une variété symplectique (V, θ) , alors au voisinage de chaque point x de W il existe une fonction différentiable $S = S(p_J, q^I)$, où I et J forment une partition disjointe de l'ensemble des indices $(1, \dots, n)$, tel que W soit définie, dans ce voisinage, par

$$p_i(p_J, q^I) = \frac{\partial S}{\partial q^i}, i = 1 \dots n, \quad q^j(p_J, q^I) = \frac{\partial S}{\partial p_j}, j = 1 \dots n \quad (1.4)$$

2. La fonction S est unique à une constante additive près.

3. Inversement, pour toute fonction $S(p_J, q^I)$, la sous-variété définie par (1.4) est une sous-variété Lagrangienne.

Démonstration Nous renvoyons le lecteur à [69] pour une démonstration complète du théorème.

Nous allons démontrer le premier point en nous inspirant de [29, page 53].

Dans la démonstration, nous utiliserons la convention d'Einstein (voir page 33) : dans toutes les formules on somme par rapport à tout indice répété deux fois, un en position inférieure et l'autre en position supérieure, sans écrire le signe somme.

Considérons un point x de W et une carte U de coordonnées p_J et q^I . Nous pouvons réécrire la 2-forme $\theta = \sum_{i=1}^n dp_i \wedge dq^i$:

$$\begin{aligned}\theta &= dp_I \wedge dq^I \Leftrightarrow dq^J \wedge dp_J \\ &= d(\Leftrightarrow q^J) \wedge dp_J + dp_I \wedge dq^I\end{aligned}$$

Ainsi la forme θ devient canonique dans les coordonnées $\Leftrightarrow q^J, p_J, p_I, q^I$. Comme nous voulons représenter localement W comme le graphe du gradient d'une fonction $S = S(p_J, q^I)$, nous devons résoudre le système d'équations :

$$p_i(p_J, q^I) = \frac{\partial S}{\partial q^i}, i = 1 \dots n, \quad q^j(p_J, q^I) = \Leftrightarrow \frac{\partial S}{\partial p_j}, j = 1 \dots n$$

La fonction S est solution du système si et seulement s'il satisfait l'équation suivante :

$$dS = \sum_{i \in I} p_i dq^i \Leftrightarrow \sum_{j \in J} q^j dp_j$$

comme

$$dS = \sum_{i \in I} \frac{\partial S}{\partial q^i} dq^i + \sum_{j \in J} \frac{\partial S}{\partial p_j} dp_j$$

Une condition suffisante pour que l'équation différentielle de la forme ci-dessus soit résoluble est que la 1-forme :

$$\alpha = \sum_{i \in I} p_i dq^i \Leftrightarrow \sum_{j \in J} q^j dp_j$$

soit fermée sur la carte U de W . Étudions cette condition :

$$\begin{aligned}d\alpha &= d\left(\sum_{i \in I} p_i dq^i \Leftrightarrow \sum_{j \in J} q_j dp_j\right) \\ &= \sum_{i \in I} dp_i \wedge dq^i \Leftrightarrow \sum_{j \in J} dq^j \wedge dp_j = \theta\end{aligned}$$

Donc $d\alpha = \theta$, comme nous cherchons à résoudre $\alpha = dS$ sur W , nous devons restreindre l'équation $d\alpha = \theta$ à la sous-variété W . Or W est Lagrangienne, donc la restriction de θ à W est nulle. Comme la forme α est fermée sur W dans un voisinage de U ($d\alpha = 0$, alors

elle est exacte, d'après le lemme de Poincaré (A.2 page 200), dans un voisinage de U et il existe une fonction

$$S = S(p_J, q^I)$$

telle que :

$$dS = \sum_{i \in I} p_i dq^i \Leftrightarrow \sum_{j \in J} q^j dp_j$$

et un voisinage d'un point x de W peut être représenté par le graphe du gradient d'une fonction S :

$$p_i(p_J, q^I) = \frac{\partial S}{\partial q^i}, i = 1 \dots n, \quad q^j(p_J, q^I) = \Leftrightarrow \frac{\partial S}{\partial p_j}, j = 1 \dots n$$

□

Exemple 1.7 Soit n intégrales premières indépendantes f_1, \dots, f_n en involution (c'est à dire tel que $\{f_i, f_j\} = 0$ [29, page 87]) d'un système hamiltonien, alors l'ensemble des n relations $f_i = \text{constante}$ définit une sous-variété Lagrangienne. Inversement, toute sous-variété Lagrangienne est déterminé localement par un système d'intégrales premières [69].

◇

1.2 Structure de contact

Nous avons vu au paragraphe 1.1 qu'il n'existe pas de structure symplectique sur les variétés de dimension impaire. De plus, l'imparité de la dimension entraîne que nous n'avons plus de symétrie. Cependant, nous pouvons munir les variétés de dimension impaire, $2n+1$, d'une structure remarquable : la structure de contact. Celle-ci a des propriétés analogues à celles d'une structure symplectique sur une variété de dimension paire. Nous verrons que certains résultats sur les structures de contact s'établissent en projetant la variété sur une sous-variété de dimension paire $2n$ et en munissant celle-ci d'une structure symplectique.

Soit une variété différentiable M^{2n+1} munie d'un champ d'hyperplans tangents. Un tel champ peut être caractérisé dans un voisinage de chaque point de la variété comme le champ du noyau d'une 1-forme différentielle qui ne s'annule pas sur ce voisinage. Il est clair que si deux 1-formes sont multiples l'une de l'autre, alors elles définissent le même champ d'hyperplans.

Définition 1.13 Un champ d'hyperplans sur une variété M^{2n+1} de dimension $2n+1$ est dit de non-intégrabilité maximale si une 1-forme ω qui définit localement ce champ vérifie la condition :

$$\omega \wedge (d\omega)^n \neq 0 \tag{1.5}$$

Remarque 1.4 Si la condition de non-intégrabilité maximale est vérifiée pour une 1-forme définissant le champ, alors elle est vérifiée pour toutes les 1-formes définissant ce champ, celles-ci ne différant que d'un facteur multiplicatif $\rho \in \Lambda^0(M^{2n+1})$ ne s'annulant pas sur M^{2n+1} :

$$\rho\omega \wedge (d(\rho\omega))^n = (\rho)^{n+1}\omega \wedge (d\omega)^n \neq 0$$

Exemple 1.8 Pour tout n , il existe un champ d'hyperplans de non-intégrabilité maximale sur \mathbb{R}^{2n+1} . Soit $(x^0, p_1, \dots, p_n, x^1, \dots, x^n)$ un système de coordonnées sur \mathbb{R}^{2n+1} , alors un tel champ est déterminé par la 1-forme :

$$\omega \equiv dx^0 + \sum_{i=1}^n p_i dx^i$$

Définition 1.14 Une variété de dimension impaire munie d'un champ d'hyperplans tangents de non-intégrabilité maximale est appelée variété de contact. Un tel champ est appelé structure de contact de la variété de contact et ses hyperplans sont appelés hyperplans de contact.

Définition 1.15 (Forme de contact) Une 1-forme déterminant un champ d'hyperplans de contact associé à une variété de contact est appelée forme de contact.

La condition de non-intégrabilité maximale d'une forme de contact est appelée aussi condition de non-dégénérescence.

Un champ d'hyperplans est non-dégénéré en un point si le rang de la 2-forme $d\omega$, définie sur le plan du champ passant par ce point, est égal à la dimension du plan.

Nous allons voir avec le théorème de Darboux que la condition de non-dégénérescence signifie en fait que la forme est de classe $2n + 1$ (voir définition A.28 page 206) .

Théorème 1.4 (Darboux) Toute 1-forme différentielle définissant un champ d'hyperplans non dégénéré sur une variété M^{2n+1} de dimension $(2n + 1)$ s'écrit dans un système de coordonnées locales sous la forme canonique:

$$\omega = dx^0 + \sum_{i=1}^n p_i dx^i \tag{1.6}$$

où $x^1, \dots, x^n, p_1, \dots, p_n$ et x^0 sont les coordonnées locales.

Notation 1.2 (Notation d'Einstein) Pour alléger l'écriture, nous emploierons parfois la convention d'Einstein: dans toutes les formules on somme par rapport à tout indice répété deux fois, un en position inférieure et l'autre en position supérieure, sans écrire le signe somme.

Par exemple, nous écrirons

$$\omega = dx^0 + p_i dx^i = dx^0 + \sum_{i=1}^n p_i dx^i$$

Soit I un sous-ensemble de $\{1, \dots, n\}$, alors nous noterons :

$$p_I dq^I = \sum_{i \in I} p_i dx^i$$

Remarque 1.5 Nous avons choisi comme convention de travailler avec

$$\omega = dx^0 + \sum_{i=1}^n p_i dx^i$$

mais il est possible de choisir un système de coordonnées tel que :

$$\omega = dx^0 \Leftrightarrow \sum_{i=1}^n p_i dx^i$$

◇

1.3 Sous-variétés de Legendre

L'annulation d'une forme de contact ω revient à résoudre une équation de Pfaff du type (définition A.5.2 page 210) :

$$\omega \equiv dx^0 + \sum_{i=1}^n p_i dx^i = 0$$

sur une variété M^{2n+1} de dimension $2n + 1$.

C'est à dire trouver des sous-variétés (N_i, Φ_i) tel que

$$\Phi_i^*(\omega) = 0$$

Exemple 1.9 Soit ω une 1-forme sur \mathbb{R}^5

$$\omega = dx^0 + p_1 dx^1 + p_2 dx^2$$

Alors Φ_1 :

$$(u, v) \mapsto (x^0(u, v), x^1(u, v), x^2(u, v), p_1(u, v), p_2(u, v))$$

avec :

$$\begin{aligned} x^0(u, v) &= u^2 v + uv^2, & x^1(u, v) &= \Leftrightarrow uv, & p_1(u, v) &= u + v, \\ x^2(u, v) &= u + v, & p_2(u, v) &= uv \end{aligned}$$

est une sous-variété intégrale de ω de dimension 2 :

$$\Phi_1^* \omega = (uv \Leftrightarrow uv) du + (uv \Leftrightarrow uv) dv = 0$$

Et Φ_2 :

$$t \mapsto (x^0(t), x^1(t), x^2(t), p_1(t), p_2(t))$$

avec :

$$\begin{aligned} x^0(t) &= \frac{2}{3}t^3 \Leftrightarrow \frac{3}{4}t^4, \quad x^1(t) = t^2, \quad x^2(t) = t^3, \\ p_1(t) &= \Leftrightarrow t, \quad p_2(t) = t \end{aligned}$$

est une sous-variété intégrale de ω de dimension 1 :

$$\Phi_2^* \omega = (2t^2 \Leftrightarrow 3t^3 \Leftrightarrow t(2t) + t(3t^2)) dt = 0$$

◇

1.3.1 Définitions

Définition 1.16 Soit M une variété de contact et N une sous-variété différentiable de M . N est appelée sous-variété intégrale d'une structure de contact si l'espace tangent $T_x N$ à N en chaque point x de N appartient à l'hyperplan de contact passant par ce point.

Définition 1.17 (Sous-variété de Legendre) Une sous-variété N est dite de Legendre (associée à la forme de contact ω sur une variété de contact M^{2n+1} non-dégénérée) si elle est une sous-variété intégrale de l'équation $\omega = 0$ de dimension maximale.

Propriété 1.2 La dimension de toute sous-variété intégrale de dimension maximale d'un champ de plans de contact sur (M^{2n+1}, ω) , appelée sous-variété de Legendre associée à une forme de contact de classe $2n + 1$ est n .

Exemple 1.10 À une forme de contact, est associé une infinité de sous-variétés de Legendre, ainsi la sous-variété de l'exemple précédent associé à $\omega = dx^0 + p_1 dx^1 + p_2 dx^2$ une 1-forme sur \mathbb{R}^5 définie par Φ_1 de l'exemple (1.9) est une sous-variété de Legendre, mais la sous-variété définie par Φ_3 :

$$(u, v) \mapsto (x^0(u, v), x^1(u, v), x^2(u, v), p_1(u, v), p_2(u, v))$$

avec :

$$\begin{aligned} x^0(u, v) &= \frac{3}{2}u, \quad x^1(u, v) = \Leftrightarrow \frac{3}{2} \ln\left(\frac{3}{2}u\right) \Leftrightarrow \ln(v), \quad p_1(u, v) = u, \\ x^2(u, v) &= v, \quad p_2(u, v) = \frac{u}{v} \end{aligned}$$

est également une sous-variété de Legendre associée à ω :

$$\Phi_3^* \omega = \left(\frac{3}{2} \Leftrightarrow u \frac{3}{2u}\right) du + \left(\Leftrightarrow u \frac{1}{v} + \frac{u}{v}\right) dv = 0$$

◇

Démonstration Étudions la restriction de ω [7] au plan de contact

$$H_x : \{X \mid \omega_x(X) = 0\}$$

au point x . La 2-forme $d\omega$ sur H_x est symplectique (non dégénérée).

Nous rappelons qu'une sous-variété N est de M intégrale s'il existe un plongement ϕ de N dans M tel que $\phi^*\omega = 0$.

Alors la forme $d\omega$ restreinte au plan tangent $T_x N \subset H_x$ est identiquement nulle car

$$\phi^*\omega = 0 \Rightarrow d(\phi^*\omega) = 0 \Rightarrow \phi^*d\omega = 0 \Rightarrow d\omega_x(X, Y) = 0, \text{ pour } X, Y \in T_x N.$$

Donc 2 vecteurs X, Y tangents à la sous-variété intégrale en x sont pseudo-orthogonaux (c'est à dire tel que $d\omega_x(X, Y) = 0$).

Or dans un espace vectoriel H_x de dimension $2n$, la dimension maximale d'un sous-espace pseudo-orthogonal à lui-même, dit Lagrangien est de dimension maximale la moitié de la dimension de l'espace, soit n (voir définition 1.12 page 30).

Définition 1.18 (Transformation de Legendre) *Une transformation de Legendre (voir [47, page 332]) est une transformation α telle que :*

$$\begin{aligned} \alpha : \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^{n*} \times \mathbb{R} &\Leftrightarrow \mathbb{R}^{n*} \times \mathbb{R}^n \times \mathbb{R} \\ (p_i, x^i, x^0) &\mapsto (x^i, \Leftrightarrow p_i, z + p_i x^i) \end{aligned}$$

Nous allons généraliser cette définition.

Soit une partition disjointes K et L de l'ensemble des indices $(1, \dots, n)$, alors en décomposant \mathbb{R}^n , respectivement \mathbb{R}^{n} , espace vectoriel de dimension n comme produit cartésien de deux sous-espaces vectoriels \mathbb{R}^K et \mathbb{R}^L de dimension K et L , respectivement \mathbb{R}^{K*} et \mathbb{R}^{L*} : $\mathbb{R}^n = \mathbb{R}^K \times \mathbb{R}^L$ et $\mathbb{R}^{n*} = \mathbb{R}^{K*} \times \mathbb{R}^{L*}$. Nous appellerons aussi transformation de Legendre une transformation telle que*

$$\begin{aligned} \alpha : \mathbb{R}^K \times \mathbb{R}^L \times \mathbb{R}^{K*} \times \mathbb{R}^{L*} \times \mathbb{R} &\Leftrightarrow \mathbb{R}^{K*} \times \mathbb{R}^L \times \mathbb{R}^K \times \mathbb{R}^{L*} \times \mathbb{R} \\ (p_K, p_L, x^K, x^L, x^0) &\mapsto (x^K, p_L, \Leftrightarrow p_K, x^L, z + p_K x^K) \end{aligned}$$

D'une manière générale, soient deux sous-variétés de dimension $2n + 1$, nous appellerons transformation de Legendre une transformation α de M^{2n+1} dans N^{2n+1} telle que :

$$\alpha : (p_K, p_L, x^K, x^L, x^0) \mapsto (x^K, p_L, \Leftrightarrow p_K, x^L, z + p_K x^K)$$

où K et L forment une partition de l'ensemble des indices $(1, \dots, n)$.

Nous renvoyons à [47] pour une extension de la notion de transformations de Legendre aux variétés.

Remarques 1.1 Il est couramment admis que les sous-variétés de Legendre sont nommées ainsi car elles se transforment en elle-même par application d'une transformation de Legendre. Nous expliquerons plus loin comment il faut interpréter l'expression " se transforment en elle-même".

Une transformation de Legendre est en fait un changement de système de coordonnées. Nous verrons au paragraphe (2.4) qu'il existe un lien entre les transformations de Legendre et les transformations de contact. \diamond

1.3.2 Les fonctions génératrices

Soit ω une 1-forme sur M^{2n+1}

$$\omega = dx^0 + \sum_{i=1}^n p_i dx^i$$

Théorème 1.5 [9] [69] *Pour toute partition $I+J$ de l'ensemble des indices $(1, \dots, n)$ en deux sous-ensembles disjoints et pour toute fonction différentiable $F(x^I, p_J)$ de n variables $x^i, i \in I$ et $p_j, j \in J$, les formules*

$$\begin{aligned} p_i(x^I, p_J) &= \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial x^i}(x^I, p_J) \quad i \in I \\ x^j(x^I, p_J) &= \frac{\partial F}{\partial p_j}(x^I, p_J) \quad j \in J \\ x^0(x^I, p_J) &= F(x^I, p_J) \Leftrightarrow \sum_{j \in J} p_j \frac{\partial F}{\partial p_j}(x^I, p_J) \end{aligned} \tag{1.7}$$

définissent une sous-variété de Legendre dans M^{2n+1} . Inversement, toute sous-variété de Legendre de M^{2n+1} est définie au voisinage de chacun de ses points par les formules précédentes au moins pour l'un des 2^n choix possibles de la partition I, J .

Définition 1.19 (Fonctions génératrices d'une sous-variété de Legendre) *La fonction F du théorème (1.5) est appelée fonction génératrice d'une sous-variété de Legendre*

Démonstration Le sens direct du théorème est immédiat et se démontre en calculant $\Phi^*\omega$ où Φ est l'application qui à (x^I, p_J) associe

$$p_I = \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial x^I} \quad ; \quad x^J = \frac{\partial F}{\partial p_J} \quad ; \quad x^0 = F \Leftrightarrow \sum_{j \in J} p_j \frac{\partial F}{\partial p_j}$$

Un simple calcul donne $\Phi^*\omega = 0$ (pour alléger le calcul, nous omettons les symboles de sommation):

$$\begin{aligned} &\Phi^*(dx^0 + p_I dx^I + p_J dx^J) \\ &= \Phi^* \left(d \left(F \Leftrightarrow p_J \frac{\partial F}{\partial p_J} \right) \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial x^I} dx^I + p_J d \left(\frac{\partial F}{\partial p_J} \right) \right) \\ &= \Phi^* \left(\frac{\partial F}{\partial p_J} dp_J + \frac{\partial F}{\partial x^I} dx^I \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial p_J} dp_J \Leftrightarrow p_J \left(\frac{\partial^2 F}{\partial p_J \partial p_K} dp_K + \frac{\partial^2 F}{\partial p_J \partial x^I} dx^I \right) \right) \\ &+ \Phi^* \left(\Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial x^I} dx^I + p_J \left(\frac{\partial^2 F}{\partial p_J \partial p_K} dp_K + \frac{\partial^2 F}{\partial p_J \partial x^I} dx^I \right) \right) \\ &= 0 \end{aligned}$$

Réciproque : Étant donnée la forme de contact ω , \mathcal{S}^n est une sous-variété de Legendre si elle est de dimension n et si $\omega|_{\mathcal{S}^n} = 0$ c'est à dire s'il existe un plongement $\Phi : \mathcal{S}^n \rightarrow M^{2n+1}$ tel que : $\Phi^*\omega = 0$.

Localement, d'après Darboux, $\omega = dx^0 + \sum_{i=1}^n p_i dx^i$ et si nous pouvons choisir une partition I, J telle que

$$\Phi^* \left(dx^0 + \sum_{i=1}^n p_i dx^i \right) = \Phi^* (dx^0 + p_I dx^I + p_J dx^J) = 0$$

Or

$$d(p_J x^J) = x^J dp_J + p_J dx^J$$

Nous avons donc

$$\Phi^* (dx^0 + p_I dx^I + d(p_J x^J) \Leftrightarrow x^J dp_J) = 0$$

Soit

$$\Phi^* (d(x^0 + p_J x^J)) = \Phi^* (x^J dp_J \Leftrightarrow p_I dx^I)$$

Il s'ensuit que le second membre est une forme fermée sur M . En appliquant le lemme de Poincaré, nous en déduisons que, localement, (en fait dans tout ouvert étoilé de M) il existe une fonction F sur M telle que, à une constante additive près,

$$\Phi^*(dF) = \Phi^* (x^J dp_J \Leftrightarrow p_I dx^I)$$

Si cette fonction peut être projetée sur \mathcal{S} par Φ_* elle s'écrit alors:

$$d\Phi_* F = x^J dp_J \Leftrightarrow p_I dx^I$$

Soit (x^I, p_J) un système de coordonnées admissible sur \mathcal{S} , l'existence de $F(x^I, p_J)$ implique les n équations pour les coordonnées x^I, p_J :

$$\Phi^* x^J = \frac{\partial F}{\partial p_J} \quad , \quad \Phi^* p_I = \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial x^I}$$

Autrement dit cela est possible si ces n fonctions sont indépendantes, c'est à dire si le déterminant de la Hessienne de F est non nul, $\det \left(\frac{\partial^2 F}{\partial (p_J, x^I)} \right) \neq 0$.

La coordonnée x^0 se calcule alors par

$$d(\Phi^*(x^0 + p_J x^J)) = d\Phi^* F$$

$$\Phi^*(x^0 + p_J x^J) = \Phi^* F$$

D'où le plongement défini par les équations:

$$x^0 = F(x^I, p_J) + p_J x^J$$

Soit

$$\Phi : \left(x^0 = \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial x^J} p^J + F(x^I, p_J), x^J = \frac{\partial F}{\partial p_J}, x^I, p_J, p_I = \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial x^I}, \right)$$

□

Remarque 1.6 Arnold [9] généralise la notion de fonctions génératrices de sous-variétés de Legendre à des familles génératrices de la forme :

$$\mathcal{F}(x, p_J) = F(x^I, p_J) + p_J x^J$$

La sous-variété de Legendre est alors définie localement par :

$$x^0 = \mathcal{F}(x, p_J) \quad , \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p_J} = 0 \quad , \quad p_I = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x^I}$$

Nous retrouvons alors les relations (1.7)

◇

Exemple En reprenant l'exemple (1.10), la fonction

$$F(x^2, p_1) = \frac{3}{2} p_1 \Leftrightarrow \frac{3}{2} p_1 \ln\left(\frac{3}{2} p_1\right) \Leftrightarrow p_1 \ln(x^2)$$

est une fonction génératrice de la sous-variété de Legendre définie précédemment :

$$\left\{ \begin{array}{l} p_2 = \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial x^2} = \frac{p_1}{x^2} \\ x^1 = \frac{\partial F}{\partial p_1} = \Leftrightarrow \frac{3}{2} \ln\left(\frac{3}{2} p_1\right) \Leftrightarrow \ln(x^2) \\ x^0 = F \Leftrightarrow p_1 \frac{\partial F}{\partial p_1} = \frac{3}{2} p_1 \end{array} \right.$$

Proposition 1.10 Soit une transformation de Legendre ϕ_L définie par (1.18) Soit une sous-variété de Legendre \mathcal{S} d'une forme de de contact $\omega \equiv dx^0 + \sum_{i=1}^n p_i dx^i$, alors ϕ_L transforme une fonction génératrice de \mathcal{S} exprimée dans un système de coordonnées en une autre fonction génératrice exprimée dans un autre système.

Démonstration Nous supposons qu'il existe, localement , des fonctions génératrices, dans les systèmes de coordonnées choisies.

Soit $F(x^I, p_J)$ une fonction génératrice de \mathcal{S} où I, J est une partition disjointe de l'ensemble des indices. Localement, \mathcal{S} est définie par (1.7) :

$$\begin{aligned} p_I(x^I, p_J) &= \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial x^I}(x^I, p_J) \\ x^J(x^I, p_J) &= \frac{\partial F}{\partial p_J}(x^I, p_J) \\ x^0(x^I, p_J) &= F(x^I, p_J) \Leftrightarrow p_J \frac{\partial F}{\partial p_J}(x^I, p_J) \end{aligned} \tag{1.8}$$

Soit la transformation de Legendre ϕ_L :

$$\phi_L : (x^0, x^1, \dots, x^n, p_1, \dots, p_n) \mapsto (x^0 + \sum_{k \in K} p_k x^k, \Leftrightarrow p_K, x^L, x^K, p_L)$$

où K, L partition disjointe de $1, \dots, n$.

Alors la fonction $F(x^I, p_J)$ est transformée en la fonction $F'(x^{I'}, p_{J'}) = F \circ \Phi_L(x^I, p_J)$, où I', J' est une nouvelles partition des indices tel que pour $i' \in I'$ et $j' \in J'$

$$x^{i'} = \begin{cases} x^i & \text{si } i' \in L \\ \Leftrightarrow p_i & \text{si } i' \in K \end{cases} \quad \text{et} \quad p_{j'} = \begin{cases} p_j & \text{si } j' \in L \\ x^j & \text{si } j' \in K \end{cases}$$

Nous avons donc :

$$I' = (I \cap L) \cup (J \cap K) \quad \text{et} \quad J' = (I \cap K) \cup (J \cap L)$$

Regardons maintenant comment se transforme le système (1.8) et comparons le nouveau système au système définissant localement une sous-variété de Legendre associée à $F'(x^{I'}, p_{J'})$.

Nous allons partitionner l'ensemble des indices $(1, \dots, n)$ en 4 sous-ensembles disjoints I_1, I_2, J_1, J_2 :

$$I_1 = I \cap K, \quad I_2 = I \cap L, \quad J_1 = J \cap K, \quad J_2 = J \cap L$$

La transformation de Legendre ϕ_L va constituer à remplacer p_{I_1} par x^{I_1} , x^{J_1} par $\Leftrightarrow p_{J_1}$, x^{I_2} par $\Leftrightarrow p_{I_2}$, p_{J_2} par x^{J_2} , x^0 par $x^0 + p_K x^K$ et laisser invariant p_{I_2} et x^{J_2} .

Réécrivons le système (1.8) :

$$\left\{ \begin{array}{l} p_{I_1}(x^{I_1}, x^{I_2}, p_{J_1}, p_{J_2}) = \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial x^{I_1}}(x^{I_1}, x^{I_2}, p_{J_1}, p_{J_2}) \\ p_{I_2}(x^{I_1}, x^{I_2}, p_{J_1}, p_{J_2}) = \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial x^{I_2}}(x^{I_1}, x^{I_2}, p_{J_1}, p_{J_2}) \\ x^{J_1}(x^{I_1}, x^{I_2}, p_{J_1}, p_{J_2}) = \frac{\partial F}{\partial p_{J_1}}(x^{I_1}, x^{I_2}, p_{J_1}, p_{J_2}) \\ x^{J_2}(x^{I_1}, x^{I_2}, p_{J_1}, p_{J_2}) = \frac{\partial F}{\partial p_{J_2}}(x^{I_1}, x^{I_2}, p_{J_1}, p_{J_2}) \\ x^0(x^{I_1}, x^{I_2}, p_{J_1}, p_{J_2}) = F(x^{I_1}, x^{I_2}, p_{J_1}, p_{J_2}) \Leftrightarrow p_{J_1} \frac{\partial F}{\partial p_{J_1}}(x^{I_1}, x^{I_2}, p_{J_1}, p_{J_2}) \Leftrightarrow p_{J_2} \frac{\partial F}{\partial p_{J_2}}(x^{I_1}, x^{I_2}, p_{J_1}, p_{J_2}) \end{array} \right.$$

Par application de ϕ_L , en notant $\mathcal{F} = F \circ \Phi_L$ la fonction obtenue par remplacement des variables, en remarquant que $p_K x^K = p_{I_1} x^{I_1} + p_{J_1} x^{J_1}$ et en posant

$$\mathcal{I} = I_2 \cup J_1 \quad \text{et} \quad \mathcal{J} = I_1 \cup J_2$$

nous obtenons :

$$\left\{ \begin{array}{l} x^{I_1}(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}}) = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p_{I_1}}(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}}) \\ p_{I_2}(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}}) = \Leftrightarrow \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x^{I_2}}(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}}) \\ \Leftrightarrow p_{J_1}(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}}) = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x^{J_1}}(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}}) \\ x^{J_2}(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}}) = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p_{J_2}}(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}}) \\ x^0(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}}) + p_{I_1}x^{I_1}(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}}) + p_{J_1}(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}})x^{J_1} = \mathcal{F}(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}}) + x^{J_1} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x^{J_1}}(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}}) \Leftrightarrow p_{J_2} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p_{J_2}}(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}}) \end{array} \right.$$

Ce qui est équivalent à :

$$\left\{ \begin{array}{l} p_{\mathcal{I}}(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}}) = \Leftrightarrow \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x^{\mathcal{I}}}(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}}) \\ x^{\mathcal{J}}(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}}) = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p_{\mathcal{J}}}(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}}) \\ x^0(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}}) = \mathcal{F}(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}}) \Leftrightarrow p_{\mathcal{J}} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p_{\mathcal{J}}}(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}}) \end{array} \right. \quad (1.9)$$

Cet ensemble d'équations définit une sous-variété de Legendre \mathcal{S}' de fonctions génératrice $\mathcal{F}(x^{\mathcal{I}}, p_{\mathcal{J}})$.

Or, nous avons $\mathcal{I} = I'$ et $\mathcal{J} = J'$ et donc $\mathcal{F} = F'$.

Donc \mathcal{S} et \mathcal{S}' représente la même sous-variété de Legendre, exprimée dans deux systèmes de coordonnées différents. \square

1.3.3 Intégrales premières

Nous rappelons (définition 1.11) qu'une fonction différentiable f sur une variété M est une intégrale première d'un champ de vecteurs X défini sur M si f est constante le long des trajectoires de X . Cette définition est équivalente à

$$X.f = i_X df = 0$$

Nous allons généraliser la notion d'intégrales premières :

Définition 1.20 *Nous appellerons intégrale première d'une sous-variété \mathcal{S} d'une variété M , toute fonction f définie sur M tel que sa restriction à \mathcal{S} soit constante :*

$$f|_{\mathcal{S}} = \text{cste}$$

Ce qui est équivalent à ce que f soit constant le long des trajectoires de tous champs de vecteurs sur \mathcal{S} :

$$i_X df = 0 \quad \forall X \in T\mathcal{S}$$

Remarque 1.7 Comme toute sous-variété de Legendre, \mathcal{S} , de dimension n , d'une forme de contact ω dans une variété de contact M^{2n+1} de dimension $2n + 1$ peut être définie localement par la donnée de $n + 1$ fonctions différentiables indépendantes (leurs différentielles sont linéairement indépendantes), alors un système de $n + 1$ intégrales premières indépendantes de \mathcal{S} définira localement \mathcal{S} . \diamond

Nous utiliserons au chapitre 4, la notion d'intégrales premières d'une sous-variété de Legendre pour définir les équations d'état en thermodynamique.

Symplectisation et contactisation

Arnold dans [3] définit une variété symplectique à partir d'une variété de contact, il appelle ce passage la symplectisation. Il montre que l'ensemble des formes de contact sur une variété de dimension impaire $2n + 1$ est une variété de dimension paire, appelée symplectisée. Il munit cette variété d'une structure symplectique. Réciproquement, il définit la variété contactisée d'une variété symplectique. Nous n'avons pas utilisé cette approche dans la thèse et nous ne la développerons pas plus ici.

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons défini les structures de contact à partir des structures symplectiques. Les outils mathématiques nécessaires pour définir la thermodynamique de Gibbs ont été établis. Ceux-ci sont la notion de forme de contact, les sous-variétés de Legendre, les fonctions génératrices et enfin les intégrales premières d'une sous-variété de Legendre.

Chapitre 2

Transformations de contact

Dans ce chapitre, nous définissons les transformations de contact sur une variété de contact (M^{2n+1}, ω) . Nous allons nous intéresser à des transformations infinitésimales, définies comme flot d'un champ de vecteurs X_f , le champ de contact. Nous allons rappeler une construction en coordonnées de ce champ et nous verrons qu'il est défini par la donnée d'une fonction f sur M^{2n+1} , le hamiltonien de contact. Nous verrons qu'une transformation de contact peut soit préserver une sous-variété de Legendre \mathcal{S}_0 de ω , soit engendrer une nouvelle sous-variété de Legendre. Nous établirons dans ce dernier cas, un lien entre le hamiltonien de contact de la transformation et les fonctions génératrices des deux sous-variétés. Nous étudions aussi dans ce chapitre le cas de hamiltoniens de contact dépendant du temps t , nous plongerons alors notre problème dans un espace de dimension supérieur $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$, nous établirons dans celui-ci une nouvelle 1-forme et une nouvelle transformation; notre démarche a été proche de la démarche classique pour passer de la géométrie hamiltonienne indépendant du temps à la géométrie hamiltonienne dépendant du temps.

2.1 Introduction

Les transformations de contact étaient originellement des “transformations” qui à tout élément de contact de \mathbb{R}^3 associaient un autre élément de contact. Les éléments de contact étant alors le couple formé par un point de \mathbb{R}^3 et un plan passant par ce point.

Puis les transformations de contact ont désigné des applications qui reproduisaient à un facteur près la forme différentielle :

$$\omega = dx^0 + \sum_{i=1}^n p_i dx^i$$

Enfin les transformations de contact ont été définies comme ceci : [20]

Définition 2.1 *Soit une équation de Pfaff (voir paragraphe A.5.2 page 205) à $2n + 1$ variables sur une variété M^{2n+1} , de dimension $2n + 1$*

$$\omega = dx^0 + \sum_{i=1}^n p_i dx^i \tag{2.1}$$

Une formule de changement de variables sur un ouvert U de M^{2n+1} ,

$$\begin{cases} X^k = X^k(x^1, \dots, x^n, x^0, p_1, \dots, p_n) \\ X^0 = X^0(x^1, \dots, x^n, x^0, p_1, \dots, p_n) \\ P_k = P_k(x^1, \dots, x^n, x^0, p_1, \dots, p_n) \end{cases} \quad (2.2)$$

définit une transformation de contact si elle permet de déduire de l'équation (2.1), l'équation

$$\Omega = dX^0 + \sum_{i=1}^n P_i dX^i \quad (2.3)$$

c'est à dire s'il existe une fonction ρ ne s'annulant pas sur M^{2n+1} telle que :

$$\Omega = \rho\omega \quad (2.4)$$

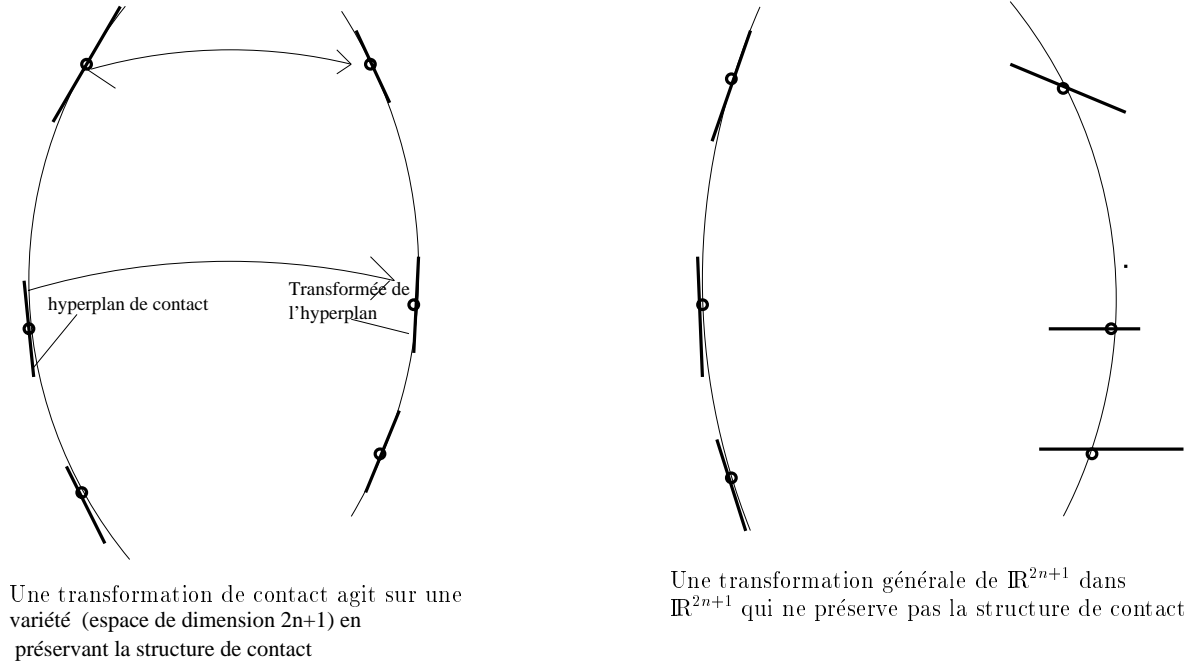


FIG. 2.1 – Transformation de contact

L'image d'une sous-variété intégrale \mathcal{S}_0 associée à une forme de contact ω par une transformation de contact ϕ est une sous-variété intégrale \mathcal{S}_1 de l'image induite de la forme $\phi^*(\omega)$.

Exemple 2.1 (Transformation de Legendre dans \mathbb{R}^3) Soit la 1-forme $\omega = dx^0 + p dx$ sur \mathbb{R}^3 et considérons la transformation de \mathbb{R}^3 dans \mathbb{R}^3 :

$$K : (x, x^0, p) \rightarrow (X, X^0, P) = (p, px + x^0, \Leftrightarrow x)$$

Si l'on écrit la forme de contact, dans ces nouvelles coordonnées, sous la forme :

$$\Omega = dX^0 + P dX$$

On a

$$K^*\Omega = K^*dX^0 + PK^*dX$$

Or $K^*dX = dp$ et $K^*dX^0 = xdp + pdx + dx^0$. On en déduit que :

$$K^*\Omega = pdx + dx^0 = \omega$$

Donc K est une transformation de contact au sens de la définition 2.1. Nous remarquons qu'elle est reliée à la transformation de Legendre (voir définition 1.18 page 36), nous reviendrons au paragraphe (2.4) sur ce lien. \diamond

2.1.1 Formulation géométrique des transformations de contact

Parmi les multiples approches des transformations de contact, Mrugala et al. [54] propose une vision, que nous qualifierons de géométrique et dont nous allons résumer ici les principaux points.

Définition 2.2 Soit une variété (M^{2n+1}, ω) de contact, alors la 1-forme ω définit sur M une distribution D de dimension $2n$, c'est à dire un champ d'hyperplans D_m de dimension $2n$ de l'espace tangent, tel que

$$D = \bigcup_{m \in M} D_m, \quad D_m = \{X \in T_m M : i_X \omega = 0\}$$

où X est un champ de vecteurs sur M , $T_m M$ l'espace tangent à M en $m \in M$.

La distribution D est appelée distribution de contact.

Nous avons

$$D = \ker \omega$$

Les sous-variétés de Legendre sont définies comme les sous-variétés intégrales de dimension maximale de la distribution de contact D .

Un difféomorphisme $\phi : M \rightarrow M$ est une transformation de contact s'il conserve la distribution de contact D .

La définition d'une transformation de contact est équivalente à

$$\phi^*\omega = \rho\omega$$

où ρ est une fonction différentiable positive définie sur M .

En effet, les formes ω et $\rho\omega$ définissent le même champ d'hyperplans.

Il existe une distribution Ξ de dimension 1 duale de D définie par le champ de vecteur caractéristique ξ tel que :

$$i_\xi d\omega = 0, \quad i_\xi \omega = 1 \tag{2.5}$$

Le champ ξ est aussi appelé champ de Reeb[47], il est également défini par

$$i_\xi(\omega \wedge (d\omega)^n) = (d\omega)^n \quad (2.6)$$

La forme ω peut être interprétée comme une forme de connexion[22][42] et les distributions D et Ξ respectivement comme distributions horizontales et verticales.

Tout champ X peut être décomposé selon une composante horizontale hX et une composante verticale vX :

$$X = vX + hX \quad \text{où } vX = (i_X\omega)\xi, \quad hX = X \Leftrightarrow vX$$

Nous pouvons définir la différentielle covariante Df par :

$$Df(X) = df(hX)$$

Un champ de vecteur de contact est alors défini par

$$i_X\omega = f, \quad i_Xd\omega = \Leftrightarrow Df$$

2.2 Difféomorphisme et champs de vecteurs dans M^{2n+1}

Formulation différentielle et intégrale des transformations de contact

Définition 2.3 Soit une variété de contact (M^{2n+1}, ω) , un automorphisme ϕ sur M^{2n+1} est une transformation de contact si

$$\phi_t^*(\omega(\phi_t(x))) = \rho(t, x)\omega(x) \quad (2.7)$$

où ρ est une fonction différentiable positive définie sur M^{2n+1} .

Définition 2.4 Soit ω une forme de contact sur une variété M^{2n+1} . X est dit automorphisme infinitésimale de contact de ω sur M si pour tout élément (t, x) du domaine $D(X)$ du flot ϕ de X :

$$\phi_t^*(\omega(\phi_t(x))) = \rho(t, x)\omega(x) \quad (2.8)$$

où ρ est une fonction différentiable positive définie sur $D(X)$. Le champ de vecteurs X est alors appelé champ de vecteurs de contact.

Proposition 2.1 [47, page 352] Un champ de vecteurs X sur une variété de contact (M^{2n+1}, ω) est un automorphisme infinitésimale de contact s'il existe une fonction différentiable sur M^{2n+1} , λ tel que :

$$\mathcal{L}_X\omega(x) = \lambda(x)\omega(x), \quad \forall x \in M^{2n+1} \quad (2.9)$$

Les facteurs multiplicatifs λ de ω par dérivation au sens de Lie et ρ par transformation infinitésimale ρ sont reliés par :

$$\rho(t, x) = e^{\int_0^t \lambda(\phi_\tau(x))d\tau} > 0 \quad (2.10)$$

Cette formule importante semble peu connue, elle n'est pas évidente, aussi nous en donnons une démonstration détaillée.

Nous avons fait l'hypothèse λ indépendante de t , donc f également. D'autre part, ω est une forme de degré quelconque (y compris pour une forme de degré 0, i.e. une fonction).

Démonstration Nous ne savons pas comparer des objets en des point différents, nous allons donc utiliser le champ engendrant la transformation pour tout ramener au même point : nous prenons l'objet au point image et nous le ramenons en utilisant l'action du flot inverse (application réciproque) sur cet objet.

Appliquons l'équation (2.9) en un point y transformé de x par le flot ϕ_t , $y = \phi_t(x)$. Le vecteur tangent en ce point peut s'écrire $\phi_{t*}X$. D'où

$$\mathcal{L}_{\phi_{t*}X}\omega(y) = \lambda(y) \omega(y)$$

nous ramenons au point x de départ, par action de ϕ_t^* , cette équation entre formes :

$$\phi_t^* \mathcal{L}_{\phi_{t*}X}\omega(\phi_t(x)) = (\phi_t^* \lambda(\phi_t(x))) (\phi_t^* \omega(\phi_t(x)))$$

Nous avons l'identité (A.11) :

$$\phi_t^* (\mathcal{L}_{\phi_{t*}X}\omega) = \mathcal{L}_X (\phi_t^* \omega)$$

En tenant compte de l'interprétation de la dérivée de Lie en termes de dérivée directionnelle de la 1-forme ω ,

$$\left. \frac{d\omega}{dt} \right|_{t=0} = \mathcal{L}_X \omega$$

et de

$$\phi^*(\eta(\phi(x))) = \eta(x) \text{ pour toutes les p-formes.}$$

nous avons :

$$\frac{d}{dt} (\phi_t^* \omega) (\phi_t(x)) = (\lambda \circ \phi_t) (\phi_t(x)) \phi_t^* \omega (\phi_t(x))$$

En posant $\omega_t(x) = \phi_t^* \omega (\phi_t(x))$ qui est une 1-forme différentielle prise en x fixé , mais dont les coefficients coordonnées dépendent aussi du temps via le flot, nous obtenons le système différentiel, linéaire non autonome :

$$\frac{d}{dt} \omega_t(x) = (\lambda \circ \phi_t) (x) \omega_t(x) \tag{2.11}$$

Par intégration, en tenant compte de la condition "initiale", $\omega_0(x) = \omega(x)$, nous obtenons

$$\omega_t(x) = e^{\int_0^t \lambda(\phi_\tau(x)) d\tau} \omega(x)$$

Par identification, avec la définition intégrale :

$$\omega_t(x) = \rho(t, x) \omega(x) \quad (2.12)$$

Nous avons donc obtenue la définition intégrale (2.4) à partir de la définition différentielle (2.9) avec :

$$\rho(t, x) = e^{\int_0^t \lambda(\phi_\tau(x)) d\tau} \quad (2.13)$$

et nous avons bien $\rho > 0$. Toutes les opérations ci-dessus sont réversibles, il y a donc bien équivalence entre les deux définitions, si nous partons de (2.12) et de (2.13) avec la condition (2.11) remplie, nous retrouvons (2.9). \square

Remarques 2.1 Cette démonstration repose sur l'identité [47, page 351]

$$\frac{d}{dt} ((\phi_t^* \eta)(x))|_{t=t_0} = (\phi_{t_0}^* (\mathcal{L}_X \eta))(x)$$

et les définitions et résultats s'appliquent quelque soit la p-forme η [47, page 352].

Ainsi pour les fonctions, la théorie s'applique aussi puisque les fonctions sont des 0-formes.

$$\mathcal{L}_X f = i_X df = \frac{df}{dt}$$

s'interprète comme variation de la fonction f dans la direction du champ X .

Donc une transformation de contact pour une 0-forme est telle que $\mathcal{L}_X f = \lambda f$ soit $\lambda = \frac{1}{f} i_X df$, expression qui est définie pour tout X et toute f non nulle : autrement dit tout champ X est de contact pour les fonctions.

Nous avons aussi :

$$f_t(x) = \phi_t^* f(\phi_t(x)) = f(\phi_t(x))$$

$f_t(x)$ assigne au point x la valeur de la fonction au point image par le flot au temps t . \diamond

2.3 Champ de contact

2.3.1 Construction d'un champ générateur d'une transformation de contact

Soit une forme de contact ω définie sur M^{2n+1}

Une transformation de contact est un difféomorphisme ϕ de M^{2n+1} dans M^{2n+1} qui préserve la structure de contact, associée à la forme, c'est à dire tel que

$$\phi^*(\omega) = \rho \omega \quad (2.14)$$

où ρ est une fonction définies sur M^{2n+1} qui ne s'annule en aucun point, donc de signe constant, nous supposerons, sans restrictions de généralité, que ρ est positif.

Nous pouvons montrer facilement que l'image d'une sous-variété intégrale associée à ω est également une sous-variété intégrale. En effet, si (N, ψ) , avec $\psi : N \rightarrow M^{2n+1}$ est une sous-variété intégrale de ω , donc si

$$\psi^*\omega = 0$$

alors

$$(\phi \circ \psi)^*\omega = \psi^*(\phi^*\omega) = (\rho \circ \phi)\psi^*\omega = 0$$

L'ensemble des difféomorphismes vérifiant 2.14 forme un groupe, dont l'algèbre de Lie est formée de champs de vecteurs X tel que

$$\mathcal{L}_X\omega = \lambda\omega \tag{2.15}$$

où λ est une fonction sur M^{2n+1} .

Nous allons nous intéresser par la suite à déterminer des champs de vecteurs engendrant une transformation de contact en utilisant pour cela une fonction f . Pour simplifier, nous allons travailler en coordonnées de contact.

Proposition 2.2 *Le champ de vecteur $X_f = X_f^{x^0} \frac{\partial}{\partial x^0} + X_f^{p_i} \frac{\partial}{\partial p_i} + X_f^{x^i} \frac{\partial}{\partial x^i}$ avec*

$$\begin{cases} X_f^{x^0} = \left(f \Leftrightarrow p_i \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) \\ X_f^{p_i} = \Leftrightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial x^i} \Leftrightarrow p_i \frac{\partial f}{\partial x^0} \right) \quad i = 1 \dots n \\ X_f^{x^i} = \frac{\partial f}{\partial p_i} \quad i = 1 \dots n \end{cases} \tag{2.16}$$

où f est une fonction différentiable sur M^{2n+1} engendre une transformation de contact associée à la forme de contact $\omega = dx^0 + p_i dx^i$ sur M^{2n+1} tel que

$$\mathcal{L}_{X_f}\omega = \lambda\omega \tag{2.17}$$

où λ est une fonction sur M^{2n+1} .

De plus, $\lambda = \frac{\partial f}{\partial x^0}$ dans les coordonnées de contact.

La construction du champ de contact peut être réalisée de plusieurs manières, Arnold [3, annexe 4] propose une construction par symplectisation, Hermann [36] propose une construction en coordonnées mais qui est complexe, nous présentons ici une construction en coordonnées, adaptée de Hermann [36], que nous estimons plus simple par rapport à l'utilisation que nous allons avoir ultérieurement.

Démonstration La démonstration va consister à construire ce champ de vecteurs.

Soit la forme de contact non-dégénérée

$$\omega = dz + p_i dx^i$$

définissant des coordonnées dans la base canonique de l'espace tangent $T_x M^{2n+1}$. Nous allons construire un champ de vecteurs de contact X , engendrant une transformation de contact, donc tel que

$$\mathcal{L}_X \omega = \lambda \omega \quad (2.18)$$

Nous écrivons X sous la forme

$$X = X^{x^0} \frac{\partial}{\partial x^0} + X^{p_i} \frac{\partial}{\partial p_i} + X^{x^i} \frac{\partial}{\partial x^i}$$

D'après la formule d'homotopie (A.3 page 203), nous avons

$$\mathcal{L}_X \omega = i_X d\omega + d(i_X \omega) \quad (2.19)$$

Nous allons calculer les deux termes $d(i_X \omega)$ et $i_X d\omega$.

Or $i_X \omega$ est une 0-forme, nous pouvons supposer qu'elle est égale à une fonction f définie sur $\Lambda^0(M^{2n+1})$

$$i_X \omega = f \quad f \in \Lambda^0(M^{2n+1}) \quad (2.20)$$

Nous allons construire notre champ X à partir de cette fonction f et pour montrer la dépendance de X en f , nous le noterons X_f .

D'après l'équation 2.18 et la formule d'homotopie, nous avons

$$i_{X_f} d\omega + d(i_{X_f} \omega) = \lambda \omega \quad (2.21)$$

Soit en réarrangeant, l'équation

$$i_{X_f} d\omega = \lambda \omega \Leftrightarrow d(i_{X_f} \omega) \quad (2.22)$$

En tenant compte de $i_X \omega = f$

$$i_{X_f} d\omega = \lambda \omega \Leftrightarrow df \quad (2.23)$$

De plus, nous avons

$$d\omega = dp_i \wedge dx^i$$

Un simple calcul nous donne que

$$i_{X_f} d\omega = X_f^{p_i} dx^i \Leftrightarrow X_f^{x^i} dp_i \quad (2.24)$$

Nous décomposons cette égalité sous les formes différentielles de base, en écrivant que :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x^0} dx^0 + \frac{\partial f}{\partial p_i} dp_i + \frac{\partial f}{\partial x^i} dx^i$$

pour le second membre de (2.23)

$$\lambda\omega \Leftrightarrow df = \left(\lambda \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial x^0} \right) dx^0 \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial p_i} dp_i + \left(\lambda p_i \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial x^i} \right) dx^i \quad (2.25)$$

soit en regroupant les équations (2.24) et (2.25), en reportant dans (2.23) et en annulant les coefficients de dx^0, dx^i, dp_i , nous obtenons $2n$ coordonnées de X_f :

$$\begin{cases} X_f^{p_i} = \Leftrightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial x^i} \Leftrightarrow p_i \frac{\partial f}{\partial x^0} \right) & i = 1 \dots n \\ X_f^{x^i} = \frac{\partial f}{\partial p_i} & i = 1 \dots n \end{cases} \quad (2.26)$$

et

$$\lambda = \frac{\partial f}{\partial x^0} \quad (2.27)$$

De plus, en prenant en compte que

$$i_{X_f}\omega = X_f^{x^0} + X_f^{x^i} p_i = f, \quad (2.28)$$

nous obtenons la première composante :

$$X_f^{x^0} = f \Leftrightarrow p_i \frac{\partial f}{\partial p_i} \quad (2.29)$$

Nous obtenons donc bien le champ annoncé :

$$\begin{cases} X_f^{x^0} = \left(f \Leftrightarrow p_i \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) \\ X_f^{p_i} = \Leftrightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial x^i} \Leftrightarrow p_i \frac{\partial f}{\partial x^0} \right) & i = 1 \dots n \\ X_f^{x^i} = \frac{\partial f}{\partial p_i} & i = 1 \dots n \end{cases} \quad (2.30)$$

Nous avons de plus que la fonction λ , qui est la fonction multiplicateur de ω par la transformation dépend également de la fonction f et vaut

$$\lambda = \frac{\partial f}{\partial x^0}$$

L'équation (2.23) est indépendante des coordonnées. Nous pouvons aussi donner pour λ une expression indépendante des coordonnées :

$$\lambda = i_\xi df$$

où ξ est le vecteur caractéristique défini par l'équation (2.5). □

Définition 2.5 La fonction f introduite lors de la construction du champ de vecteurs de contact X_f est appelée hamiltonien de contact associé à X_f .

Remarque 2.1 La transformation de contact ϕ_t de M^{2n+1} dans M^{2n+1} , engendrée par l'intégration le long du champ de vecteur de contact X_f est définie par

$$\phi_t : (x^0_0, p_{i_0}, x^i_0) \mapsto (x^0(t), p_i(t), x^i(t))$$

où les $(x^0(t), p_i(t), x^i(t))$ sont obtenues par intégration du système :

$$\begin{cases} \frac{dx^0(t)}{dt} = f \Leftrightarrow p_i(t) \frac{\partial f}{\partial p_i} \\ \frac{dp_i(t)}{dt} = p_i(t) \frac{\partial f}{\partial x^0} \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial x^i} \quad i = 1 \dots n \\ \frac{dx^i(t)}{dt} = \frac{\partial f}{\partial p_i} \quad i = 1 \dots n \end{cases} \quad (2.31)$$

qui a pour condition initiale $x^0(0) = x^0_0$, $p_i(0) = p_{i_0}$, $x^i(0) = x^i_0$

Exemple 2.2 Maintenant, que nous savons calculer une transformation de contact, pour un hamiltonien de contact choisi, calculons, sur un exemple, les fonctions ρ et λ de la proposition (2.1 page 46).

Soit la forme de contact $\omega \equiv dx^0 + p_1 dx^1 + p_2 dx^2$ défini sur M^5 et soit le hamiltonien de contact $f = x^0 x^2 + p_2$, calculons la transformation associée par le champ de contact X_f du point $x_0 = (x^0_0, x^1_0, x^2_0, p_{10}, p_{20})$.

$$X_f = (x^0 x^2) \frac{\partial}{\partial x^0} + (0) \frac{\partial}{\partial x^1} + (1) \frac{\partial}{\partial x^2} + (p_1 x^2) \frac{\partial}{\partial p_1} + (p_2 x^2 \Leftrightarrow x^0) \frac{\partial}{\partial p_2}$$

La transformation de contact associée à :

$$\phi_t : x_0 = (x^0_0, x^1_0, x^2_0, p_{10}, p_{20}) \mapsto x_t = (x^0_t, x^1_t, x^2_t, p_{1t}, p_{2t})$$

avec

$$x^0_t = x^0_0 e^{1/2t^2 + x^2_0 t}, \quad x^1_t = x^1_0, \quad x^2_t = x^2_0 + t$$

$$p_{1t} = p_{10} e^{1/2t^2 + x^2_0 t}, \quad p_{2t} = (p_{20} \Leftrightarrow x^0_0 t) e^{1/2t^2 + x^2_0 t}$$

Calculons le terme $\lambda(x)$ facteur multiplicatif de ω lorsque nous dérivons au sens de la dérivation de Lie :

$$\lambda(x) = \frac{\partial f}{\partial x^0} = x^2 = x^2_0 + t \text{ au point } \phi_t(x_0)$$

Calculons maintenant $\rho(t, x_0)$ le facteur multiplicatif de ω par la transformation de contact ϕ_t ;

$$\begin{aligned} \phi_t^* \omega(\phi_t(x_0)) &= d\left(x_0^0 e^{1/2t^2+x^2_0 t}\right) + p_{10} e^{1/2t^2+x^2_0 t} dx^1_0 + (p_{20} \Leftrightarrow x^0_0 t) e^{1/2t^2+x^2_0 t} d(x^2_0 + t) \\ &= e^{1/2t^2+x^2_0 t} dx^0_0 + p_{10} e^{1/2t^2+x^2_0 t} dx^1_0 + (p_{20} \Leftrightarrow x^0_0 t + x^0_0 t) e^{1/2t^2+x^2_0 t} dx^2_0 \\ &= \left(e^{1/2t^2+x^2_0 t}\right) (dx^0_0 + p_{10} dx^1_0 + p_{20} dx^2_0) = e^{1/2t^2+x^2_0 t} \omega(x_0) \end{aligned}$$

soit

$$\rho(t, x_0) = e^{1/2t^2+x^2_0 t}$$

et nous vérifions que nous avons bien (proposition 2.1) :

$$\rho(t, x_0) = e^{1/2t^2+x^2_0 t} = e^{\int_0^t \lambda(\phi_\tau(x)) d\tau} = e^{\int_0^t (x^2_0 + \tau) d\tau}$$

◇

Construction d'une nouvelle sous-variété de Legendre

Pour un hamiltonien de contact f donné, construire une nouvelle sous-variété de Legendre \mathcal{S}_t , en connaissant une, \mathcal{S}_0 , par transformation de contact va se faire en plusieurs étapes

- Supposer que la sous-variété de Legendre initiale \mathcal{S}_0 est définie localement par un système d'équations

$$F_k(x^0_0, p_{i_0}, x^j_0) = 0 \quad (2.32)$$

nous mettrons l'indice 0 aux variables de \mathcal{S}_0 .

- Intégrer le système (2.31 page 52)
- Calculer la transformation inverse ϕ_t^{-1} qui à $(x^0(t), p_i(t), x^i(t))$ associe (x^0_0, p_{i_0}, x^j_0)
- Remplacer dans le système (2.32), (x^0_0, p_{i_0}, x^j_0) par rapport à leur valeur en fonction de $z(t), p_i(t)$ et $x^i(t)$ par ϕ^{-1} .
- Le nouveau système obtenu

$$F_k(\phi_t^{-1}(x^0(t), p_i(t), x^i(t)))$$

définie localement une sous-variété de Legendre \mathcal{S}_t .

Cette transformation va donc nous permettre, connaissant une variété intégrale de ω , de construire de nouvelles variétés intégrales en intégrant dans l'espace M^{2n+1} selon la direction du champ X_f construit précédemment selon un paramètre t , que nous appellerons *temps*, bien que cette dénomination soit abusive, car il ne s'agit pas d'un temps physique. C'est à dire qu'il y aura deux choix à faire, un directionnel, le choix de la fonction f , et un temporel, lors de l'intégration, pour chaque instant t fixé, nous aurons une variété intégrale.

Nous avons associé X_f à f , maintenant se pose le problème de la réciproque.

2.3.2 Relations entre champs de vecteurs de contact et hamiltoniens de contact

1. Nous allons voir dans la proposition suivante qu'il existe une relation biunivoque entre les champs de vecteurs de contact et les hamiltoniens de contact.

Proposition 2.3 [47] *Soit une variété, M , munie d'une structure de contact. Pour chaque forme de contact ω sur M , il existe un isomorphisme Φ de l'espace vectoriel L des automorphismes infinitésimaux de contact sur l'espace vectoriel L' des fonctions numériques différentiables sur M .*

Démonstration Nous rappelons les principaux points de la démonstration donnée dans [47, page 319] Soit X un automorphisme infinitésimal de contact, alors Φ est défini par

$$\Phi(X) = i_X(\omega)$$

et son inverse Φ^{-1} par :

$$\Phi^{-1}(f) = fE + \omega^\# [df \Leftrightarrow (i_E df)\omega]$$

où E est le champ de Reeb de la forme ω défini par :

$$i_E \omega = 1, \quad i_E d\omega = 0$$

Et $\omega^\#$ (voir notation (1.1 page 26)) l'isomorphisme inverse de l'application qui associe à un champ de vecteur X la forme $i_X d\omega$. La fonction ρ telle que $\mathcal{L}_X \omega = \rho \omega$ est égale à

$$\rho = i_E df$$

2. La construction du champ de vecteurs X_f est proche de la construction en dimension paire d'un champ de vecteurs hamiltonien générateur d'une transformation symplectique et donc, par analogie, nous appellerons la fonction f hamiltonien de contact. De plus si f est indépendant de x^0 , alors le champ X_f est aussi indépendant de x^0 et nous pouvons les projeter dans l'espace à $2n$ variables $(x^1, \dots, x^n, p_1, \dots, p_n)$ et en

notant \bar{f} la projection de f et $\bar{X}_{\bar{f}}$ le champ de vecteurs défini en projetant le champs X_f , nous obtenons :

$$\bar{X}_{\bar{f}} = \Leftrightarrow \frac{\partial \bar{f}}{\partial x^i} \frac{\partial}{\partial p_i} + \frac{\partial \bar{f}}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial x^i}$$

est le champ de vecteur hamiltonien classique associée à une forme symplectique $\theta = d\omega = dp_i \wedge dx^i$ de rang $2n$, de hamiltonien $\bar{f}(p_i, x^i)$.

3. Proposition 2.4 *Le champ de contact X_f a les propriétés suivantes [53] :*

- (a) $X_c = c \frac{\partial}{\partial x^0}$
- (b) $X_{-f} = \Leftrightarrow X_f$
- (c) $X_{f+g} = X_f + X_g$
- (d) $X_{fg} = fX_g + gX_f \Leftrightarrow fg \frac{\partial}{\partial x^0}$
- (e) $X_f(f) = f \frac{\partial f}{\partial x^0}$
- (f) $X_f(f^n) = n f^n \frac{\partial f}{\partial x^0}$

4. Théorème 2.1 (Mrugala) *Soit \mathcal{S} une sous-variété de Legendre d'une forme de contact ω et X_f un champ de vecteur de contact associé à une fonction f ; alors X_f est tangent à \mathcal{S} si et seulement si f s'annule sur \mathcal{S} , c'est à dire si $\mathcal{S} \subset f^{-1}(0)$.*

Démonstration Ce théorème important pour ses applications a été démontré dans [44] et étudié dans [54]. Nous rappelons ici les principaux points de cette démonstration.

Supposons d'abord que X_f est tangent \mathcal{S} , alors à partir des définitions de \mathcal{S} et de X_f , nous avons $i_{X_f}\omega = f = 0$, d'où le résultat.

Inversement, si $\mathcal{S} \subset f^{-1}(0)$, alors $i_{X_f}\omega = 0$ sur \mathcal{S} . Nous savons que \mathcal{S} est de dimension n , alors soit v_1, \dots, v_n une base de n champs de vecteurs linéairement indépendants tangents à \mathcal{S} . Nous pouvons montrer [54] que X_f est combinaison linéaire de v_1, \dots, v_n et est donc tangent à \mathcal{S} . \square

Conclusion

Nous avons donc construit un champ de vecteur de contact associé à une forme de contact ω , engendrant une transformation de contact. Il est déterminé uniquement par une fonction différentiable f appelée hamiltonien de contact. Nous avons vu, que grâce à ce champ, si nous connaissons une sous-variété de Legendre de ω , nous pouvons construire de nouvelles sous-variétés de Legendre par différents choix de fonctions f . Nous allons dans la suite, nous intéresser au problème inverse, qui est connaissant deux sous-variétés de Legendre de ω , pouvons nous trouver un ou plusieurs hamiltoniens de contact permettant de transformer la première sous-variété en la deuxième?

2.4 Lien entre transformation de Legendre et transformation de contact

Une transformation de Legendre est un difféomorphisme ϕ_L d'une variété de contact (M^{2n+1}, ω) dans une variété de contact (N^{2n+1}, ϖ) tel que

$$\phi_L^* \varpi = \omega$$

De cette propriété, nous avons déduit à l'exemple 2.1 qu'une transformation de Legendre ϕ_L était une transformation de contact. Cependant, une transformation de contact est un automorphisme, nous devons considérer que les transformations de Legendre sont de contact quand elles vont d'un espace M^{2n+1} dans lui-même; dans ce cas, nous allons voir dans ce paragraphe qu'il existe un champ de vecteurs de contact et donc un hamiltonien de contact f_L , permettant de définir cette transformation.

Cependant, nous verrons qu'alors l'interprétation classique d'une transformation de Legendre pose un problème.

En effet, d'un coté, il est couramment admis qu'une transformation de Legendre conserve toute sous-variété de Legendre, nous avons même dit que c'est cette propriété qui avait donnée leur nom à ces sous-variétés. De l'autre coté, nous savons, par le théorème (2.1 page 55) quelle condition doit vérifier un hamiltonien de contact pour que la transformation associée préserve une sous-variété de Legendre et cette condition n'est pas vérifiée par f_L .

Rappelons d'abord la définition :

Définition 2.6 (Transformation de Legendre) *Une transformation de Legendre ϕ_L est une transformation d'un espace M^{2n+1} dans un espace de même dimension tel que :*

$$\phi_L : (x^0, x^1, \dots, x^n, p_1, \dots, p_n) \mapsto (x^0 + \sum_{k \in K} p_k x^k, \Leftrightarrow p_K, x^L, x^K, p_L) \quad (2.33)$$

où K et L forment une partition disjointe de l'ensemble des indices $(1, \dots, n)$.

Proposition 2.5 *La transformation ϕ_L définie par (2.33) de M^{2n+1} dans lui-même est une transformation de contact associée à une forme de contact $\omega \equiv dx^0 + \sum_{i=1}^n p_i dx^i$ sur M^{2n+1} au sens de :*

$$\phi_L^* \omega = \rho \omega$$

où ρ est une fonction différentiable non-nulle sur M^{2n+1} .

Démonstration Nous pouvons vérifier que

$$\phi_L^* (d(x^0 + \sum_{k \in K} p_k x^k) + \sum_{k \in K} x^k d(\Leftrightarrow p_k) + \sum_{l \in L} p_l dx^l) = dx^0 + \sum_{k \in K} p_k dx^k + \sum_{l \in L} p_l dx^l$$

nous avons donc une transformation de contact. □

Proposition 2.6 Une transformation de Legendre est un point particulier d'une transformation de contact infinitésimale ϕ_t associée à l'hamiltonien de contact suivant :

$$f_L = \frac{1}{2} \sum_{k \in K} (p_k^2 + (x^k)^2)$$

Démonstration Soit le champ de contact X_{f_L} associé à f_L .

La transformation ϕ est obtenue par intégration du système de contact associé à X_f :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx^0}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{k \in K} (x^k)^2 \Leftrightarrow p_k^2 \\ \frac{dx^k}{dt} = p_k \quad k \in K \\ \frac{dx^l}{dt} = 0 \quad l \in L \\ \frac{dp_k}{dt} = \Leftrightarrow x^k \quad k \in K \\ \frac{dp_l}{dt} = 0 \quad l \in L \end{array} \right. \quad (2.34)$$

Nous pouvons définir alors la transformation par :

$$\phi_t : (x_0^0, x_0^K, x_0^L, p_{K0}, p_{L0}) \mapsto (x^0(t), x^K(t), x^L(t), p_K(t), p_L(t))$$

avec

$$x^0(t) = x_0^0 + \frac{1}{4}((x_0^K)^2 \Leftrightarrow (p_{K0})^2) \sin(2t) \Leftrightarrow \frac{1}{2} p_{K0} x_0^K \cos(2t) + \frac{1}{2} p_{K0} x_0^K$$

$$x^K(t) = x_0^K \cos(t) + p_{K0} \sin(t)$$

$$x^L(t) = x_0^L$$

$$p_K(t) = p_{K0} \cos(t) \Leftrightarrow x_0^K \sin(t)$$

$$p_L(t) = p_{L0}$$

Nous retrouvons la transformation de Legendre ϕ_L pour $t = \frac{\pi}{2}$. □

Remarques 2.2 1. La fonction $f_L = \frac{1}{2} \sum_{k \in K} p_k^2 + (x^k)^2$ définie comme étant le hamiltonien de contact de la transformation de Legendre n'est nulle sur aucune sous-variété. Or cette condition est nécessaire et suffisante pour que la transformation de contact associée préserve une sous-variété de Legendre (théorème 2.1 page 55). Par application de la transformation de contact ϕ_t sur une sous-variété de Legendre \mathcal{S} , nous

avons donc une nouvelle sous-variété de Legendre. Cependant, cela n'est pas contradictoire avec le résultat classique qu'une transformation de Legendre préserve une sous-variété de Legendre; en effet, nous avons une nouvelle sous-variété de Legendre si nous considérons celle-ci comme appartenant au même espace et avec le même système de coordonnées que \mathcal{S} ; or la transformation de Legendre correspond à une "rotation" du système de coordonnées en ne changeant pas la sous-variété \mathcal{S} : La figure 2.2 représente la trajectoire d'un point de \mathbb{R}^3 par application de la transformation ϕ_t : les $+$ représente la trajectoire pour $t \in [0, \frac{\pi}{2}]$, les \circ pour $t \in [\frac{\pi}{2}, \pi]$ les \diamond pour $t \in [\pi, \frac{3\pi}{4}]$ les \square pour $t \in [\frac{3\pi}{4}, 2\pi]$. En fait, les transformations de Legendre

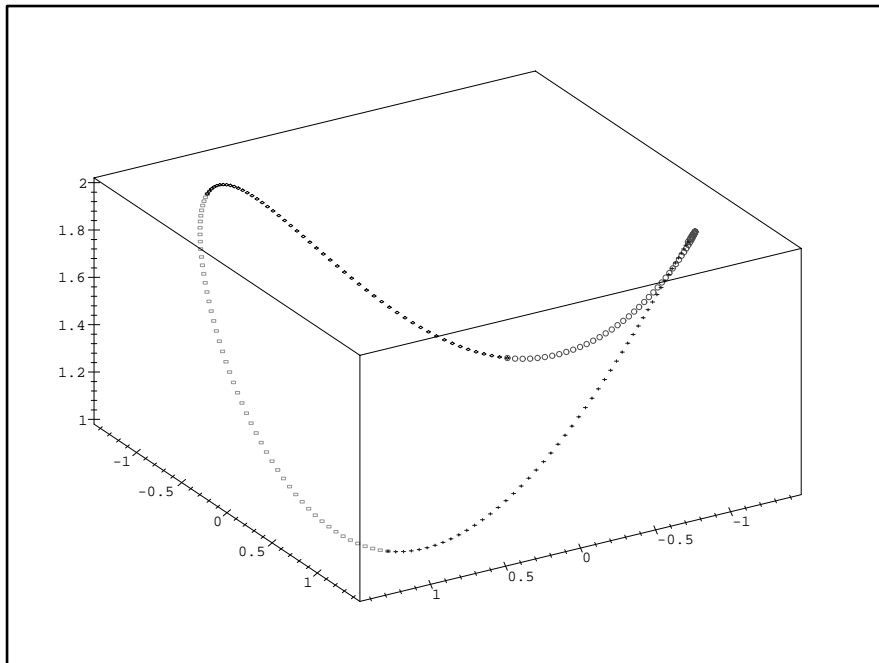


FIG. 2.2 – Trajectoire d'un point par transformation de Legendre dans \mathbb{R}^3

et de contact correspondent à deux points de vue différents du même phénomène: soit nous considérons que l'objet ne se modifie pas, mais que les axes oui, soit au contraire, nous travaillons avec des axes fixes et alors la sous-variété change.

2. La transformation de Legendre transforme une fonction génératrice d'une sous-variété de Legendre dans le système de coordonnées associé en une fonction génératrice de la même sous-variété dans le système de coordonnées associé. \diamond

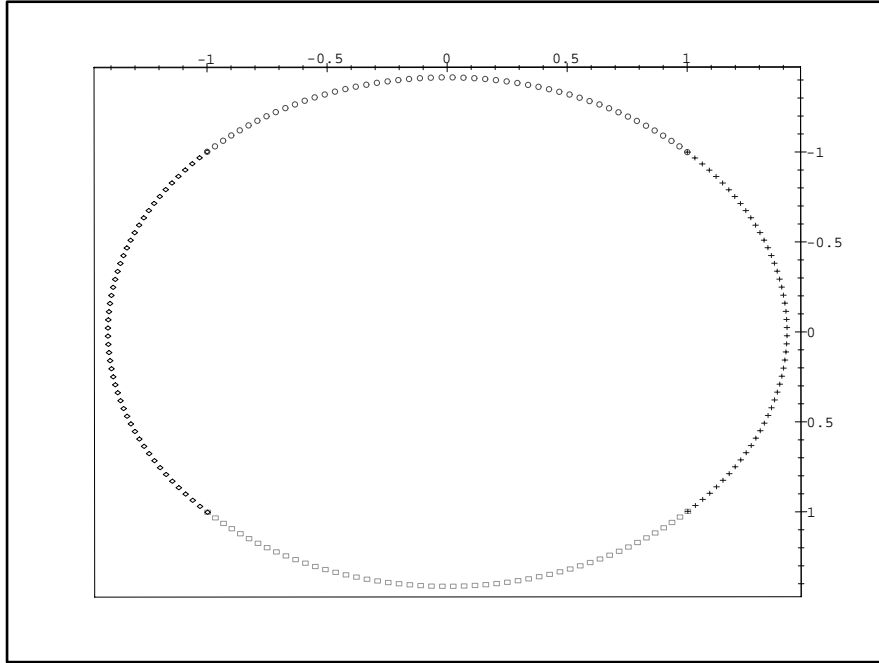


FIG. 2.3 – Projection d'une transformation de Legendre sur le plan (p, q)

2.5 Fonctions génératrices et hamiltoniens de contact

Problème : Nous avons deux sous-variétés Legendriennes de la forme ω , \mathcal{S}_0 et \mathcal{S}_1 , nous cherchons à trouver une transformation de contact qui va nous permettre de transformer \mathcal{S}_0 en \mathcal{S}_1 connaissant une fonction génératrice $F_0(x^I, p_J)$ de \mathcal{S}_0 et $F_1(x^I, p_J)$ de \mathcal{S}_1 .

Théorème 2.2 Soient deux sous-variétés de Legendre \mathcal{S}_0 et \mathcal{S}_1 dans M^{2n+1} définies respectivement par des fonctions génératrices $F_0(x^I, p_J)$ et $F_1(x^I, p_J)$ avec I, J partition disjointe de $(1, \dots, n)$, alors le hamiltonien de contact défini par

$$f(x^I, p_J) = F_1(x^I, p_J) \Leftrightarrow F_0(x^I, p_J)$$

engendre une transformation de contact qui transforme continûment \mathcal{S}_0 en \mathcal{S}_1 .

Remarque 2.2 Si les fonctions génératrices ne sont pas dans le même système de coordonnées, nous pouvons soit, si possible, transformer une des deux fonctions en l'autre par une transformation de Legendre (transformation de contact particulière), soit ramener la première sous-variété de Legendre sur la sous-variété nulle (de fonction génératrice nulle) et ensuite transformer la sous-variété nulle en la sous-variété recherchée. \diamond

Théorème 2.3 Soient deux sous-variétés de Legendre \mathcal{S}_0 et \mathcal{S}_1 d'une même forme de contact $\omega = dz + \sum_{i=1}^n p_i dx^i$ dans M^{2n+1} , et soient deux points $q_0 \in \mathcal{S}_0$ et $q_1 \in \mathcal{S}_1$. Alors

Si parmi les 2^n choix possibles de partition disjointe I, J de $(1, \dots, n)$, il existe un système de coordonnées (x^I, p_J) tel qu'il existe une fonction génératrice $F_0(x^I, p_J)$ de \mathcal{S}_0 dans un voisinage de q_0 et une fonction génératrice $F_1(x^I, p_J)$ de \mathcal{S}_1 dans un voisinage de q_1 , alors le hamiltonien de contact défini par

$$f(x^I, p_J) = F_1(x^I, p_J) \Leftrightarrow F_0(x^I, p_J)$$

engendre une transformation de contact qui transforme continûment un voisinage de q_0 en un voisinage de q_1 .

Corollaire 2.1 Les résultats de la proposition et du corollaire restent valables pour des familles génératrices (voir remarque 1.6 page 39) $\mathcal{F}_0(p_I, x)$ d'une sous-variété de Legendre \mathcal{S}_0 et $\mathcal{F}_1(p_I, x)$ d'une sous-variété de Legendre \mathcal{S}_1 . Le hamiltonien de contact défini par

$$f(p_I, x) = \mathcal{F}_1(p_I, x) \Leftrightarrow \mathcal{F}_0(p_I, x)$$

engendre une transformation de contact qui transforme continûment \mathcal{S}_0 en \mathcal{S}_1 .

Démonstration La démonstration se fait par vérification.

Les fonctions génératrices F_0 et F_1 sont choisies dépendantes des mêmes variables (x^I, p_J) .

Par application du théorème 1.5 page 37, nous avons pour \mathcal{S}_0

$$p_{0_I}(x^I, p_J) = \Leftrightarrow \frac{\partial F_0}{\partial x^I} \quad ; \quad x_0^J(x^I, p_J) = \frac{\partial F_0}{\partial p_J} \quad ; \quad x_0^0(x^I, p_J) = F_0 \Leftrightarrow p_J \frac{\partial F_0}{\partial p_J}$$

et pour \mathcal{S}_1

$$p_{1_I}(x^I, p_J) = \Leftrightarrow \frac{\partial F_1}{\partial x^I} \quad ; \quad q_1^J(x^I, p_J) = \frac{\partial F_1}{\partial p_J} \quad ; \quad x_1^0(x^I, p_J) = F_1 \Leftrightarrow p_J \frac{\partial F_1}{\partial p_J}$$

Soit

$$f(x^I, p_J) = F_1(x^I, p_J) \Leftrightarrow F_0(x^I, p_J)$$

Le champ à intégrer est :

$$\left\{ \begin{array}{l} X_f^{x^0} = \left(f \Leftrightarrow p_J \frac{\partial f}{\partial p_J} \right) \\ X_f^{p_I} = \Leftrightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial x^I} \Leftrightarrow p_I \frac{\partial f}{\partial x^0} \right) = \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial x^I} \\ X_f^{p_J} = 0 \\ X_f^{x^J} = \frac{\partial f}{\partial p_J} \\ X_f^{x^I} = 0 \end{array} \right. \quad (2.35)$$

Dont la solution nous donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} x^0(t) = \left(f \Leftrightarrow p_J \frac{\partial f}{\partial p_J} \right) t + x_0^0 \\ p_I(t) = \Leftrightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial x^I} \right) t + p_{0_I} \\ p_J(t) = p_{0_J} \\ x^J(t) = \frac{\partial f}{\partial p_J} t + x_0^J \\ x^I(t) = x_0^I \end{array} \right. \quad (2.36)$$

Soit

$$\left\{ \begin{array}{l} x^0(t) = \left(\Leftrightarrow \left(F_0(x^I, p_J) \Leftrightarrow p_J \frac{\partial F_0}{\partial p_J} \right) + \left(F_1(x^I, p_J) \Leftrightarrow p_J \frac{\partial F_1}{\partial p_J} \right) \right) t + x_0^0 \\ p_I(t) = \Leftrightarrow \left(\Leftrightarrow \frac{\partial F_0}{\partial x^I} + \frac{\partial F_1}{\partial x^I} \right) t + p_{0_I} \\ p_J(t) = p_{0_J} \\ x^J(t) = \left(\Leftrightarrow \frac{\partial F_0}{\partial p_J} + \frac{\partial F_1}{\partial p_J} \right) t + x_0^J \\ x^I(t) = x_0^I \end{array} \right. \quad (2.37)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x^0(t) = (\Leftrightarrow x_0^0(x^I, p_J) + x_0^1(x^I, p_J)) t + x_0^0 \\ p_I(t) = (\Leftrightarrow p_{0_I}(x^I, p_J) + p_{1_I}(x^I, p_J)) t + p_{0_I} \\ p_J(t) = p_{0_J} \\ x^J(t) = (\Leftrightarrow x_0^J(x^I, p_J) + q_1^J(x^I, p_J)) t + x_0^J \\ x^I(t) = x_0^I \end{array} \right. \quad (2.38)$$

Pour chaque instant t , nous avons ainsi une sous-variété de Legendre de fonction génératrice

$$F_t = (1 \Leftrightarrow t) F_0(x^I, p_J) + t F_1(x^I, p_J)$$

La sous-variété est en faite construite par une combinaison linéaire entre les deux sous-variétés \mathcal{S}_0 et \mathcal{S}_1 au dessus des points (x^I, p_J) , nous parlerons alors de *combinaison linéaire*

verticale à (x^I, p_J) fixés. Nous noterons la combinaison verticale à (x^I, p_J) fixés de deux sous-variétés :

$$\mathcal{S}(t) = \left((1 \Leftrightarrow t)\mathcal{S}_0 \right) \Big|_{(x^I, p_J)} + \left(t\mathcal{S}_1 \right) \Big|_{(x^I, p_J)}$$

□

Remarque 2.3 Nous savons qu'il existe plusieurs hamiltoniens de contact permettant de transformer une sous-variété de Legendre en une autre, mais lorsque le hamiltonien de contact est construit à partir des fonctions génératrices des deux sous-variétés, la seule fonction possible est-elle la différence de ces deux fonctions?, c'est à dire pouvons nous seulement faire une combinaison linéaire verticale? ou ne pouvons-nous pas pondérer les termes de f , c'est à dire les fonctions génératrices, ce qui permettrait de contrôler l'influence des deux sous-variétés. Deux cas vont être étudiés, lorsque les poids sont indépendants du paramètre t et lorsqu'ils sont dépendants.

1. Coefficients indépendants de t Soit

$$f(x^I, p_J) = \lambda F_0(x^I, p_J) + \mu F_1(x^I, p_J)$$

Alors le champ à intégrer est :

$$\left\{ \begin{array}{l} X_f^{x^0} = \left(f \Leftrightarrow p_J \frac{\partial f}{\partial p_J} \right) \\ X_f^{p_I} = \Leftrightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial x^I} \Leftrightarrow p_I \frac{\partial f}{\partial x^0} \right) = \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial x^I} \\ X_f^{p_J} = 0 \\ X_f^{x^J} = \frac{\partial f}{\partial p_J} \\ X_f^{x^I} = 0 \end{array} \right. \quad (2.39)$$

Dont la solution nous donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} x^0(t) = \left(f \Leftrightarrow p_J \frac{\partial f}{\partial p_J} \right) t + x_0^0 \\ p_I(t) = \Leftrightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial x^I} \right) t + p_{0I} \\ p_J(t) = p_{0J} \\ x^J(t) = \frac{\partial f}{\partial p_J} t + x_0^J \\ x^I(t) = x_0^I \end{array} \right. \quad (2.40)$$

Soit

$$\left\{ \begin{array}{l} x^0(t) = \left(\lambda \left(F_0(x^I, p_J) \Leftrightarrow p_J \frac{\partial F_0}{\partial p_J} \right) + \mu \left(F_1(x^I, p_J) \Leftrightarrow p_J \frac{\partial F_1}{\partial p_J} \right) \right) t + x_0^0 \\ p_I(t) = \Leftrightarrow \left(\lambda \frac{\partial F_0}{\partial x^I} + \mu \frac{\partial F_1}{\partial x^I} \right) t + p_{0_I} \\ p_J(t) = p_{0_J} \\ x^J(t) = \left(\lambda \frac{\partial F_0}{\partial p_J} + \mu \frac{\partial F_1}{\partial p_J} \right) t + x_0^J \\ x^I(t) = x_0^I \end{array} \right. \quad (2.41)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x^0(t) = (\lambda x_0^0(x^I, p_J) + \mu x_0^1(x^I, p_J)) t + x_0^0 \\ p_I(t) = (\lambda p_{0_I}(x^I, p_J) + \mu p_{1_I}(x^I, p_J)) t + p_{0_I} \\ p_J(t) = p_{0_J} \\ x^J(t) = (\lambda x_0^J(x^I, p_J) + \mu q_1^J(x^I, p_J)) t + x_0^J \\ x^I(t) = x_0^I \end{array} \right. \quad (2.42)$$

Si nous voulons que :

$$\mathcal{S}(0) = \mathcal{S}_0 \text{ et } \mathcal{S}(1) = \mathcal{S}_1$$

nous avons alors

$$\lambda = \Leftrightarrow 1 \text{ et } \mu = 1$$

Un autre choix de λ et μ nous amènerait à un autre choix de t .

2. Coefficients dépendants de t

la deuxième idée est de faire en plus dépendre f du temps Soit

$$f(x^I, p_J, t) = \lambda(t) F_0(x^I, p_J) + \mu(t) F_1(x^I, p_J)$$

Alors nous obtenons

$$\mathcal{S}(t) = \left(\int_0^t \lambda(\tau) d\tau \right) \mathcal{S}_0 + \left(\int_0^t \mu(\tau) d\tau \right) \mathcal{S}_1 + \Sigma$$

Les choix de $\lambda(t)$, $\mu(t)$ et Σ doivent être tel que

$$\mathcal{S}(0) = \mathcal{S}_0 \text{ et } \mathcal{S}(1) = \mathcal{S}_1$$

Les choix simples sont tels que

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\int_0^t \lambda(\tau) d\tau \right) \Big|_{t=0} = \left(\int_0^t \mu(\tau) d\tau \right) \Big|_{t=0} = 0 \\ \left(\int_0^t \lambda(\tau) d\tau \right) \Big|_{t=1} = \Leftrightarrow 1 \\ \left(\int_0^t \mu(\tau) d\tau \right) \Big|_{t=1} = 1 \\ \Sigma = \mathcal{S}_0 \end{array} \right. \quad (2.43)$$

Lemme 2.1 *Soit sous-variété de Legendre \mathcal{S} dans M^{2n+1} , au voisinage de chacun de ses points, pour un des 2^n choix possibles, de partition de l'ensemble des indices $(1, \dots, n)$ en deux sous-ensembles disjoints I et J , \mathcal{S} est définie par $n + 1$ équations de la forme :*

$$\begin{aligned} p_I &= p_I(x^I, p_J) \\ x^J &= x^J(x^I, p_J) \\ x^0 &= x^0(x^I, p_J) \end{aligned} \quad (2.44)$$

Démonstration Le lemme se démontre en appliquant la réciproque du théorème 1.5 page 37. \square

Corollaire 2.2 *Soient deux sous-variétés de Legendre \mathcal{S}_0 et \mathcal{S}_1 dans M^{2n+1} , supposons que, pour chaque sous-variété, nous connaissons une des n premières fonctions de la formule (2.44) définies dans les mêmes variables; Alors les hamiltoniens de contact suivant*

$$f_1(x^I, p_J) = \int (p_k^1(x^I, p_J) \Leftrightarrow p_k^0(x^I, p_J)) dx^k + \Phi_1$$

où $\Phi_1 = \Phi_1(p_J, x^1, \dots, x^{k-1}, x^{k+1}, \dots, x^I)$ est une fonction arbitraire indépendante de x^k .

$$f_2(x^I, p_J) = \int (x^1_l(x^I, p_J) \Leftrightarrow x^0_l(x^I, p_J)) dp_l + \Phi_2$$

où $\Phi_2 = \Phi_2(p_1, \dots, p_{l-1}, p_{l+1}, \dots, p_J, x^I)$ est une fonction arbitraire indépendante de p_l transformant la fonction associée à la première sous-variété en celle associée à la deuxième.

Démonstration En remarquant que les fonctions 2.44 peuvent être écrites soit sous la forme

$$p_k(x^I, p_J) = \Leftrightarrow \frac{\partial F(x^I, p_J)}{\partial x^k}$$

, où $I + J$ est une partition de l'ensemble des indices $(1, \dots, n)$ et $k \in I$ soit sous la forme

$$q_l(x^I, p_J) = \frac{\partial F(x^I, p_J)}{\partial p_l}, \quad \text{avec } l \in J,$$

la démonstration est immédiate et se fait en calculant la composante du champ de contact correspondant à la fonction recherchée. Ainsi si nous voulons montrer que f_1 transforme la fonction $p_k^0(x^I, p_J)$, qui est une fonction associée à \mathcal{S}_0 en la fonction associée à \mathcal{S}_1 , $p_k^1(x^I, p_J)$, il suffit de calculer la composante de p_k dans le champ de contact, soit

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dp_J}{dt} = p_J \frac{\partial f_1}{\partial x^0} \Leftrightarrow \frac{\partial f_1}{\partial x^J} = 0 \\ \frac{dx^I}{dt} = \frac{\partial f_1}{\partial p_I} = 0 \\ \frac{dp_k}{dt} = p_k \frac{\partial f_1}{\partial x^0} \Leftrightarrow \frac{\partial f_1}{\partial x^k} = p_k^1(x^I, p_J) \Leftrightarrow p_k^0(x^I, p_J) \end{array} \right. \quad (2.45)$$

Soit en tenant compte que $p_k(t) = p_k^0$,

$$p_k(t) = (1 \Leftrightarrow t)p_k^0 + tp_k^1$$

ce qui est le résultat souhaité pour la première équation, la démonstration est identique pour la deuxième.

La fonction arbitraire Φ_1 indépendante de x^k et de z , n'intervient pas dans le calcul de cette composante, elle intervient dans le calcul des autres composantes.

Ce corollaire sera utile lors des applications à la thermodynamique au chapitre 5

Définition 2.7 Nous appellerons sous-variétés nulles de M^{2n+1} munie d'un système de coordonnées x^0, x^i, p_i , les sous-variétés de Legendre obtenues en annulant $n+1$ coordonnées par les $2n+1$.

Proposition 2.7 Soit la sous-variété nulle \mathcal{O} de M^{2n+1} , munie d'un système de coordonnées x^0, x^i, p_i , $i = 1 \dots n$, définie par

$$x^0 = 0 \quad , \quad x^J = 0 \quad , \quad p_I = 0$$

où (I, J) forment une partition disjointe de l'ensemble des indices.

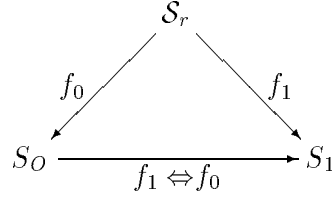
Alors la fonction $F(x^I, p_J) = 0$ est une fonction génératrice de \mathcal{O} .

Corollaire 2.3 La fonction génératrice d'une sous-variété de Legendre \mathcal{S} est le hamiltonien de contact permettant de transformer une sous-variété nulle en la sous-variété \mathcal{S} .

Démonstration Soit $F((x^I, p_J)$ une fonction génératrice de \mathcal{S} , alors le corollaire se démontre en appliquant le théorème, avec comme sous-variété de Legendre initiale la sous-variété nulle, de fonction génératrice $F_0(x^I, p_J) = 0$. \square

Proposition 2.8 Soit une sous-variété de Legendre \mathcal{S}_r dite de référence et soit f_0 et f_1 les hamiltoniens de contact permettant de transformer respectivement \mathcal{S}_r en \mathcal{S}_0 et \mathcal{S}_1 , alors le hamiltonien de contact $f = f_1 \Leftrightarrow f_0$ transforme \mathcal{S}_0 en \mathcal{S}_1 . De plus, cette différence est

égale à la différence des fonctions génératrices, lorsque toutes ces fonctions sont exprimées dans les mêmes variables.



Démonstration Le hamiltonien de contact $f_0(x^I, p_J)$ qui transforme \mathcal{S}_r en \mathcal{S}_0 est définie par

$$f_0(x^I, p_J) = F_0(x^I, p_J) \Leftrightarrow F_r(x^I, p_J)$$

où $F_0(x^I, p_J)$, respectivement $F_r(x^I, p_J)$, est une fonction génératrice de \mathcal{S}_0 , respectivement de \mathcal{S}_r . Le hamiltonien de contact $f_1(x^I, p_J)$ qui transforme \mathcal{S}_r en \mathcal{S}_1 est définie par

$$f_1(x^I, p_J) = F_1(x^I, p_J) \Leftrightarrow F_r(x^I, p_J)$$

où $F_1(x^I, p_J)$ est une fonction génératrice de \mathcal{S}_1 . Alors la fonction $f(x^I, p_J)$

$$f(x^I, p_J) = f_1(x^I, p_J) \Leftrightarrow f_0(x^I, p_J)$$

est la différence d'une fonction de génératrice de \mathcal{S}_1 est d'une fonction génératrice de \mathcal{S}_0 , c'est donc un hamiltonien de contact qui permet de transformer \mathcal{S}_0 en \mathcal{S}_1 . \square

2.6 Hamiltonien de contact dépendant du temps

Introduction

Lorsque nous avons cherché un hamiltonien de contact f engendrant une transformation de contact permettant de passer d'une sous-variété de Legendre \mathcal{S}_0 d'une 1-forme ω à une autre sous-variété de Legendre \mathcal{S}_1 , nous avons été amené à supposer pour certaines équations d'état particulières (voir chapitre 6) que f dépendait également du paramètre d'intégration, c'est à dire que $f \in M^{2n+1} \times \mathbb{R}$. La construction en coordonnées du champ de vecteurs engendrant la transformation de contact n'était alors plus valable, il nous a fallu alors reconstruire une transformation dans l'espace élargi $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$. Nous allons présenter ici cette généralisation et expliquer les choix que nous avons été amené à faire.

Comme nous sommes alors en dimension paire, nous ne pourrons plus parler de variété de contact, de forme de contact ou de transformation de contact.

En plongeant notre problème dans un espace qui a une dimension supplémentaire, nous sommes obligés de travailler avec des nouvelles formes, des nouveaux champ de vecteurs, une nouvelle transformation. Nous avons du reconstruire tous ces objets, pour cette construction et notre étude dans $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$, nous allons imposer comme unique contrainte qu'à t fixé, nous retrouvons notre structure de contact.

La construction se fera de la manière la plus générale possible dans un premier temps, puis nous verrons que par rapport à notre problème initial certains choix sont plus judicieux; ceux-ci seront établis par observation de la transformation de contact dans M^{2n+1} , nous verrons par exemple que le champ de contact définit une 1-forme dans $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$ convenable et nous avons décidé de travailler avec celle-ci.

Lorsque nous travaillons dans $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$, les objets mathématiques (champ, formes) seront distingués par un tilde.

2.6.1 Plongement de la forme de contact dans $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$

La première question que nous avons eu à résoudre était de construire à partir de la forme de contact ω sur M^{2n+1} , une nouvelle forme $\tilde{\omega}$ sur $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$ telle que son projeté sur M^{2n+1} soit ω , le choix le plus simple est d'ajouter un terme $F(x^0, p_i, x^i, t)dt$ où F est à priori une fonction arbitraire.

$$\tilde{\omega} = \pi^*\omega \Leftrightarrow Fdt$$

où $\pi : M^{2n+1} \times \mathbb{R} \rightarrow M^{2n+1}$ est la projection de $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$ sur M^{2n+1} parallèlement à \mathbb{R} .

$$\pi^*\omega = dx^0 + \sum_{i=1}^n p_i dx^i$$

Nous verrons plus loin comment choisir F .

2.6.2 Construction de la transformation

Nous devons construire un champ de vecteurs engendrant une transformation tel que pour t fixé, la projection de ce champ sur M^{2n+1} soit égal au champ X_F engendrant une transformation de contact sur M^{2n+1} .

En fait, nous voulons un champ tel que

$$\mathcal{L}_{\tilde{X}_F} \tilde{\omega} = \tilde{\lambda} \pi^*\omega + \tilde{\mu} Fdt$$

Le champ $\tilde{X}_F = \tilde{X}_F^z \frac{\partial}{\partial x^0} + \sum_{i=1}^n \left(\tilde{X}_F^{p_i} \frac{\partial}{\partial p_i} + \tilde{X}_F^{x^i} \frac{\partial}{\partial x^i} \right) + \tilde{X}_F^t \frac{\partial}{\partial t}$ est définie sur $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$, donc avons donc une composante supplémentaire, \tilde{X}_F^t , par rapport au champ X_F , mais en remarquant qu'intégrer le long de cette composante revient à intégrer $\frac{dt}{dt}$, nous pouvons poser $\tilde{X}_F^t = 1$.

La construction du nouveau champ va être la même que la construction du champ X_F au paragraphe 2.3.1. Ainsi de la même façon que nous avons introduit la fonction $f = i_X \omega$, nous allons introduire une fonction g sur $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$ qui sera à déterminer.

Proposition 2.9 *Le champ de vecteurs $\tilde{X}_F = \tilde{X}_F^z \frac{\partial}{\partial x^0} + \sum_{i=1}^n \left(\tilde{X}_F^{p_i} \frac{\partial}{\partial p_i} + \tilde{X}_F^{x_i} \frac{\partial}{\partial x^i} \right) + \tilde{X}_F^t \frac{\partial}{\partial t}$ avec*

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{X}_F^z = X_{F+g}^z = X_F^z + X_g^z \\ \tilde{X}_F^{p_i} = X_{F+g}^{p_i} = X_F^{p_i} + X_g^{p_i}, i = 1 \dots n \\ \tilde{X}_F^{x_i} = X_{F+g}^{x_i} = X_F^{x_i} + X_g^{x_i}, i = 1 \dots n \\ \tilde{X}_F^t = 1 \end{array} \right. \quad (2.46)$$

où F, g sont des fonctions sur $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$, gènère une transformation sur $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$ associée à la forme $\tilde{\omega} \equiv dx^0 + \sum_{i=1}^n p_i dx^i \Leftrightarrow F dt$ tel que

$$\mathcal{L}_{\tilde{X}_F} \tilde{\omega} = \tilde{\lambda} \pi^* \omega + \tilde{\mu} F dt$$

$X_F^z, X_F^{p_i}, X_F^{x_i}$, respectivement $X_g^z, X_g^{p_i}, X_g^{x_i}$, sont les composantes d'un champ de contact sur M^{2n+1} associée à l'hamiltonien de contact F , respectivement g et à la forme $\omega \equiv dx^0 + \sum_{i=1}^n p_i dx^i$. De plus, nous avons $\tilde{\lambda} = \lambda_{F+g} = \lambda_f + \lambda_g$

L'écriture développée du champ donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{X}_F^z = \left((F+g) \Leftrightarrow \sum_{i=1}^n p_i \frac{\partial(F+g)}{\partial p_i} \right) = \left(F \Leftrightarrow \sum_{i=1}^n p_i \frac{\partial F}{\partial p_i} \right) + \left(g \Leftrightarrow \sum_{i=1}^n p_i \frac{\partial g}{\partial p_i} \right) \\ \tilde{X}_F^{p_i} = \left(p_i \frac{\partial(F+g)}{\partial x^0} \Leftrightarrow \frac{\partial(F+g)}{\partial x^i} \right) = \left(p_i \frac{\partial F}{\partial x^0} \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial x^i} \right) + \left(p_i \frac{\partial g}{\partial x^0} \Leftrightarrow \frac{\partial g}{\partial x^i} \right), i = 1 \dots n \\ \tilde{X}_F^{x_i} = \frac{\partial(F+g)}{\partial p_i} = \frac{\partial F}{\partial p_i} + \frac{\partial g}{\partial p_i}, i = 1 \dots n \\ \tilde{X}_F^t = 1 \end{array} \right. \quad (2.47)$$

et pour la fonction multiplicatrice

$$\tilde{\lambda} = \frac{\partial(F+g)}{\partial x^0} = \frac{\partial F}{\partial x^0} + \frac{\partial g}{\partial x^0}$$

De plus nous avons une relation entre F et g :

$$F \left(\tilde{\mu} \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial x^0} \right) \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial x^0} \left(g \Leftrightarrow p_i \frac{\partial g}{\partial x^0} \right) + \left(p_i \frac{\partial g}{\partial x^0} \Leftrightarrow \frac{\partial g}{\partial x^i} \right) \frac{\partial F}{\partial p_i} + \frac{\partial g}{\partial p_i} \frac{\partial F}{\partial x^i} \Leftrightarrow \frac{\partial g}{\partial t} = 0 \quad (2.48)$$

Démonstration Nous nous intéressons à la construction d'un champ dans $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$ associé à la forme $\tilde{\omega} = \pi^* \omega \Leftrightarrow F dt$ tel que sa projection dans M^{2n+1} soit le champ générateur d'une transformation de contact.

L'idée est de calquer la construction du champ dans $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$ sur celle faite dans M^{2n+1} , c'est à dire un champ \tilde{X}_F tel que

$$\mathcal{L}_{\tilde{X}_F} \tilde{\omega} = \tilde{\lambda} \pi^* \omega + \tilde{\mu} F dt$$

avec

$$\tilde{X}_F = \tilde{X}_F^{x^0} \frac{\partial}{\partial x^0} + \sum_{i=1}^n \left(\tilde{X}_F^{p_i} \frac{\partial}{\partial p_i} + \tilde{X}_F^{x^i} \frac{\partial}{\partial x^i} \right) + \tilde{X}_F^t \frac{\partial}{\partial t}$$

et

$$\tilde{\omega} = dx^0 + \sum_{i=1}^n p_i dx^i \Leftrightarrow F dt$$

$i_{\tilde{X}_F} \tilde{\omega}$ est une 0-forme, on peut donc poser

$$i_{\tilde{X}_F} \tilde{\omega} = \tilde{g}, \quad \tilde{g} \in \Lambda^0(M^{2n+1} \times \mathbb{R})$$

Or

$$d\tilde{\omega} = \sum_{i=1}^n \left(dp_i \wedge dx^i + \frac{\partial F}{\partial p_i} dp_i \wedge dt + \frac{\partial F}{\partial x^i} dx^i \wedge dt \right) + \frac{\partial F}{\partial x^0} dx^0 \wedge dt$$

En tenant compte de

$$\begin{cases} \mathcal{L}_{\tilde{X}_F} \tilde{\omega} = i_{\tilde{X}_F} d\tilde{\omega} + d(i_{\tilde{X}_F} \tilde{\omega}) \\ \mathcal{L}_{\tilde{X}_F} \tilde{\omega} = \tilde{\lambda} \pi^* \omega + \tilde{\mu} F dt \\ i_{\tilde{X}_F} \tilde{\omega} = \tilde{g} \end{cases} \quad (2.49)$$

Nous avons donc

$$\begin{cases} i_{\tilde{X}_F} d\tilde{\omega} = \tilde{\lambda} \tilde{\omega} \Leftrightarrow d\tilde{g} \\ i_{\tilde{X}_F} \tilde{\omega} = \tilde{g} \end{cases} \quad (2.50)$$

avec

$$i_{\tilde{X}_F} \tilde{\omega} = \tilde{X}_F^{x^0} + p_i \tilde{X}_F^{x^i} \Leftrightarrow F$$

Donc

$$i_{\tilde{X}_F} d\tilde{\omega} = \frac{\partial F}{\partial x^0} dx^0 + \sum_{i=1}^n \left(\tilde{X}_F^{p_i} + \frac{\partial F}{\partial x^i} \right) dx^i + \left(\tilde{X}_F^{x^i} + \frac{\partial F}{\partial p_i} \right) dp_i \Leftrightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial x^0} \tilde{X}_F^z + \frac{\partial F}{\partial x^i} \tilde{X}_F^{x^i} + \frac{\partial F}{\partial p_i} \tilde{X}_F^{p_i} \right) dt$$

Soit

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F}{\partial x^0} dx^0 + \sum_{i=1}^n \left(\tilde{X}_F^{p_i} + \frac{\partial F}{\partial x^i} \right) dx^i + \left(\Leftrightarrow \tilde{X}_F^{x^i} + \frac{\partial F}{\partial p_i} \right) dp_i \Leftrightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial x^0} \tilde{X}_F^z + \frac{\partial F}{\partial x^i} \tilde{X}_F^{x^i} + \frac{\partial F}{\partial p_i} \tilde{X}_F^{p_i} \right) dt \\ & = \tilde{\lambda} (dx^0 + p_i dx^i) + \tilde{\mu} F dt \Leftrightarrow \left(\frac{\partial g}{\partial x^0} dx^0 + \frac{\partial g}{\partial x^i} dx^i + \frac{\partial g}{\partial p_i} dp_i + \frac{\partial g}{\partial t} dt \right) \end{aligned}$$

En tenant compte aussi de $i_{\tilde{X}_F} \tilde{\omega} = \tilde{X}_F^z + \sum_{i=1}^n p_i \tilde{X}_F^{x^i} \Leftrightarrow F$, nous obtenons les résultats souhaités :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{X}_F^z = \left((F + g) \Leftrightarrow \sum_{i=1}^n p_i \frac{\partial(F + g)}{\partial p_i} \right) \\ \tilde{X}_F^{p_i} = \left(p_i \frac{\partial(F + g)}{\partial x^0} \Leftrightarrow \frac{\partial(F + g)}{\partial x^i} \right), i = 1 \dots n \\ \tilde{X}_F^{x^i} = \frac{\partial(F + g)}{\partial p_i}, i = 1 \dots n \\ \tilde{X}_F^t = 1 \\ \tilde{\lambda} = \frac{\partial(F + g)}{\partial x^0} \\ F \left(\tilde{\mu} \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial x^0} \right) \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial x^0} \left(g \Leftrightarrow p_i \frac{\partial g}{\partial x^0} \right) + \left(p_i \frac{\partial g}{\partial x^0} \Leftrightarrow \frac{\partial g}{\partial x^i} \right) \frac{\partial F}{\partial p_i} + \frac{\partial g}{\partial p_i} \frac{\partial F}{\partial x^i} \Leftrightarrow \frac{\partial g}{\partial t} = 0 \end{array} \right. \quad (2.51)$$

□

Remarques 2.3 1. La fonction F est-elle bien arbitraire ou est-ce que certains choix de ne seraient pas plus judicieux? Nous remarquons que lors de la construction d'un champ de contact, nous avons

$$i_X \omega = f$$

Soit

$$X^z + pX^q = f$$

ce qui se traduit par la relation différentielle :

$$\frac{dx^0}{dt} + \sum_{i=1}^n p_i \frac{dx^i}{dt} = f$$

Soit en "multipliant" par dt :

$$dx^0 = f dt \Leftrightarrow \sum_{i=1}^n p_i dx^i$$

Nous voyons que lors d'une transformation de contact, nous devons annuler la 1-forme $dx^0 + \sum_{i=1}^n p_i dx^i \Leftrightarrow f dt$. Nous voyons que notre problème initial nous définit une forme sur $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$, qui doit être nul lors d'une transformation de contact et nous décidons de la choisir comme $\tilde{\omega}$ et donc de poser $F = f$. Nous allons donc nous intéresser à construire une transformation associée à la forme

$$\tilde{\omega} \equiv dx^0 + \sum_{i=1}^n p_i dx^i \Leftrightarrow f dt \quad (2.52)$$

2. Les fonctions f et g jouent un rôle symétrique et apparaissent dans le champ associé par la relation $f + g$, lorsqu'il faudra déterminer à la fois ces deux fonctions, cela reviendra au même de choisir une seule fonction $h = f + g$, ou alors de poser $g = 0$ et de s'intéresser au choix uniquement de f .
3. Par rapport à notre problème de départ, un cas de fonction g va être intéressant, c'est $g = 0$. En effet dans ce cas, nous avons bien le même champ projeté sur M^{2n+1} que celui construit pour la transformation de contact classique.

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{X}_f^z = \left(f \Leftrightarrow \sum_{i=1}^n p_i \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) \\ \tilde{X}_f^{p_i} = \left(p_i \frac{\partial f}{\partial x^0} \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial x^i} \right), i = 1 \dots n \\ \tilde{X}_f^{x^i} = \frac{\partial f}{\partial p_i}, i = 1 \dots n \\ \tilde{\lambda} = \frac{\partial f}{\partial x^0} \end{array} \right. \quad (2.53)$$

4. Dans le cas $g = 0$, nous avons de plus

$$i_{X_f} \tilde{\omega} = i_{X_f} \omega \Leftrightarrow f \tilde{X}_f^t = i_{X_f} \omega \Leftrightarrow f = 0$$

Donc

$$i_{X_f} \omega = f$$

On retrouve l'hypothèse de la démonstration f indépendant de t .

$$i_{X_f} d\tilde{\omega} = i_{X_f} d\omega + i_{X_f} (df \wedge dt) = i_{X_f} d\omega + df = \lambda \omega$$

Donc

$$i_{X_f} d\omega = \lambda \omega \Leftrightarrow df \quad (2.54)$$

On a donc, dans ce cas ($g=0$) les mêmes relations que pour f indépendante de t , ce qui justifie à posteriori les choix effectués.

5. **Proposition 2.10** À la forme $\tilde{\omega} = dx^0 + p_i dq^i \Leftrightarrow f dt$, nous pouvons associer un champ tel que :

$$i_X(dx^0 \wedge dx^1 \wedge \dots \wedge dx^n \wedge dp_1 \wedge \dots \wedge dp_n \wedge dt) = \frac{1}{n} \tilde{\omega} \wedge (d\tilde{\omega})^n$$

Ce champ est égal au champ \tilde{X}_f défini par :

$$\mathcal{L}_{\tilde{X}_f} \tilde{\omega} = \tilde{\lambda} \tilde{\omega}$$

Démonstration La démonstration se fait en coordonnées :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{n} \tilde{\omega} \wedge (d\tilde{\omega})^n = \\ & 1 dx^0 \wedge dp_1 \wedge \dots \wedge dp_n dx^1 \wedge \dots \wedge dx^n \\ & + \sum_{i=1}^n \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial p_i} dx^0 \wedge dp_1 \wedge \dots \wedge dp_n dx^1 \wedge \dots \wedge dx^{i-1} \wedge dx^{i+1} \wedge dt \\ & + \sum_{i=1}^n \left(\Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial x^i} + p_i \frac{\partial f}{\partial x^0} \right) dx^0 \wedge dp_1 \wedge \dots \wedge dp_{i-1} \wedge dp_{i+1} \wedge \dots \wedge dp_n dx^1 \wedge \dots \wedge dx^n \wedge dt \\ & + \left(\Leftrightarrow f + \sum_{i=1}^n p_i \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) + dp_1 \wedge \dots \wedge dp_n dx^1 \wedge \dots \wedge dx^n \wedge dt \end{aligned} \tag{2.55}$$

Soient $X^{x^0}, X^{x^i}, X^{p_i}, X^t$ les composantes de X :

$$X = X^{x^0} \frac{\partial}{\partial x^0} + \sum_{i=1}^n \left(X^{x^i} \frac{\partial}{\partial x^i} + X^{p_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \right) + X^t \frac{\partial}{\partial t}$$

Alors

$$\begin{aligned} & i_X(dx^0 \wedge dx^1 \wedge \dots \wedge dx^n \wedge dp_1 \wedge \dots \wedge dp_n \wedge dt) = \\ & X^{x^0}(dx^1 \wedge \dots \wedge dx^n \wedge dp_1 \wedge \dots \wedge dp_n \wedge dt \wedge dt) \\ & \Leftrightarrow \sum_{i=1}^n \left(X^{x^i} dx^0 \wedge dp_1 \wedge \dots \wedge dp_n dx^1 \wedge \dots \wedge dx^{i-1} \wedge dx^{i+1} \wedge dt \right) \\ & + \sum_{i=1}^n \left(X^{p_i} dx^0 \wedge dp_1 \wedge \dots \wedge dp_{i-1} \wedge dp_{i+1} \wedge \dots \wedge dp_n dx^1 \wedge \dots \wedge dx^n \wedge dt \right) \\ & + X^t(dx^0 \wedge dp_1 \wedge \dots \wedge dp_n dx^1 \wedge \dots \wedge dx^n) \end{aligned} \tag{2.56}$$

En égalant (2.55) et (2.56), nous obtenons le résultat annoncé, c'est à dire que ce champ est égal au champ défini par (2.53). \square

Par cette construction, nous retrouvons le champ de contact, à partir de la forme volume $\Omega = dx^0 \wedge dx^i \wedge dp_i \wedge dt$. Nous ne savons pas encore interpréter ce résultat, nous pensons qu'il est à rapprocher du champ de Reeb (voir l'équation 2.6 page 46) :

$$i_\xi(\omega \wedge (d\omega)^n) = (d\omega)^n$$

6. Lorsque $\tilde{\mu} = \tilde{\lambda}$, la relation 2.48 devient :

$$\frac{\partial f}{\partial x^0} \left(g \Leftrightarrow p_i \frac{\partial g}{\partial p_i} \right) \Leftrightarrow \frac{\partial g}{\partial x^0} \left(f \Leftrightarrow p_i \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) + \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial x^i} \Leftrightarrow \frac{\partial g}{\partial p_i} \frac{\partial f}{\partial x^i} \Leftrightarrow \frac{\partial g}{\partial t} = 0$$

Conclusion Nous allons pouvoir utiliser le champ X_f engendrant une transformation de contact pour des fonctions dépendantes ou indépendantes du paramètre d'intégration.

Dans le cas $g = 0$, le champ \tilde{X}_f a des propriétés équivalentes au champ X_f (proposition 2.4 55)

Propriétés 2.1 *Le champ $\tilde{X}_f = \left(f \Leftrightarrow \sum_{i=1}^n p_i \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) \frac{\partial}{\partial x^0} + \sum_{i=1}^n \left(\left(p_i \frac{\partial f}{\partial x^0} \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial x^i} \right) \frac{\partial}{\partial p_i} + \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial x^i} \right) + \frac{\partial}{\partial t}$ a les propriétés suivantes :*

1. $\tilde{X}_c = c \frac{\partial}{\partial x^0} + \frac{\partial}{\partial t}$
2. $\tilde{X}_{-f} = \Leftrightarrow \tilde{X}_f + 2 \frac{\partial}{\partial t}$
3. $\tilde{X}_{f+g} = \tilde{X}_f + \tilde{X}_g \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial t}$
4. $\tilde{X}_{fg} = f \tilde{X}_g + g \tilde{X}_f \Leftrightarrow fg \frac{\partial}{\partial x^0} \Leftrightarrow (f + g \Leftrightarrow 1) \frac{\partial}{\partial t}$
5. $\tilde{X}_f(f) = f \frac{\partial f}{\partial x^0} + \frac{\partial}{\partial t}$
6. $\tilde{X}_f(f^n) = n f^n \frac{\partial f}{\partial x^0} + \frac{\partial}{\partial t}$
7. Si $f = \sum_i \phi(t) f_i$, alors $X_f = \sum_i \phi(t) X_{f_i}$

Les termes en gras sont les termes qui se rajoutent au champ X_f (proposition 2.4 page 55), ils proviennent de l'ajout du terme $\frac{\partial}{\partial t}$ au champ et ainsi lorsque de la projection du champ \tilde{X}_f sur M^{2n+1} , les propriétés du champ X_f sont conservées.

Démonstration Pour démontrer les propriétés du champ \tilde{X}_f , il faut tenir compte des propriétés du champ X_f et de la relation entre \tilde{X}_f et X_f

$$\tilde{X}_f = \pi^* X_f + \frac{\partial}{\partial t}$$

Ainsi pour la propriété 2 :

$$\begin{aligned}
\tilde{X}_{-f} &= \pi^* X_{-f} + \frac{\partial}{\partial t} \\
&= \Leftrightarrow \pi^* X_f + \frac{\partial}{\partial t} \\
&= \Leftrightarrow \left(\tilde{X}_f \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial t} \right) + \frac{\partial}{\partial t} \\
&= \Leftrightarrow \tilde{X}_f + 2 \frac{\partial}{\partial t} \quad \square
\end{aligned}$$

2.6.3 Lien avec les systèmes hamiltoniens dépendant du temps

Nous allons voir que notre démarche est proche de la démarche symplectique lorsque le hamiltonien dépend du temps. Nous allons commencer par rappeler ce qu'est une transformation symplectique et comment ensuite a été résolu le problème d'hamiltonien dépendant du temps.

Transformation symplectique

1. hamiltonien indépendant du temps

Soit une 1-forme $\alpha = \sum_{i=1}^n p_i dx^i$ sur une variété symplectique M de dimension $2n$.

Nous allons nous intéresser à la 2-forme symplectique $\omega = d\alpha = \sum_{i=1}^n dp_i \wedge dx^i$ (voir

le paragraphe 1.1.1), Un champ $X = \sum_{i=1}^n X^{p_i} \frac{\partial}{\partial p_i} + X^{x^i} \frac{\partial}{\partial x^i}$ est dit hamiltonien s'il existe une fonction H sur M tel que :

$$i_X \omega = \Leftrightarrow dH$$

$$\begin{aligned}
i_X \omega &= i_X \left(\sum_{i=1}^n dp_i \wedge dx^i \right) \\
&= \sum_{i=1}^n \left(X^{p_i} dx^i \Leftrightarrow X^{x^i} dp_i \right) \\
&= \sum_{i=1}^n \left(\Leftrightarrow \frac{\partial H}{\partial x^i} dx^i \Leftrightarrow \frac{\partial H}{\partial p_i} dp_i \right) \tag{2.57}
\end{aligned}$$

Donc

$$\begin{cases} X^{x^i} = \dot{x}^i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, i = 1 \dots n \\ X^{p_i} = \dot{p}_i = \Leftrightarrow \frac{\partial H}{\partial x^i}, i = 1 \dots n \end{cases} \quad (2.58)$$

La fonction H s'appelle le hamiltonien du système (2.58).

2. hamiltonien dépendant du temps

En géométrie symplectique est apparu également un problème lorsqu'il fallu travailler avec une fonction hamiltonienne dépendant du temps. Nous nous sommes inspirés de la solution classiquement proposée lors de notre construction de transformation associée à un hamiltonien de contact dépendant du temps. Nous allons présenter ici les principaux points de cette solution.

Proposition 2.11 [18] *Soit (M^{2n}, ω) une variété symplectique et soit H une fonction différentiable sur $M^{2n} \times \mathbb{R}$. Il existe un champ de vecteur et un seul \tilde{X} sur $M^{2n} \times \mathbb{R}$ ayant les propriétés suivantes :*

(a)

$$\tilde{X}(x, t) = X_t(x) + \frac{\partial}{\partial t} \quad \text{dans} \quad T_{(x,t)}(M^{2n} \times \mathbb{R}) = T_x(M) \oplus T_t(\mathbb{R})$$

(b)

$$i_{\tilde{X}}(\pi^*\omega \Leftrightarrow dH \wedge dt) = 0$$

Démonstration Nous reprenons la démonstration de [32].

Soit H_t la restriction de H à $M^{2n} \times t$. L'équation (2b) devient

$$i_{X_t}\omega \Leftrightarrow (X_t, H_t)dt + dH_t = 0$$

ou

$$i_{X_t}\omega = \Leftrightarrow dH_t \quad \text{et} \quad X_t.H_t = 0$$

Le champ X_t est donc le système hamiltonien sur $M^{2n} \times t$ associé à H_t . L'expression en coordonnées de X_t montre alors :

$$\tilde{X}(x, t) = X_t(x) + \frac{\partial}{\partial t}$$

□

Remarque 2.4 Lorsque H est indépendant de t , X_t est aussi indépendant de t et est égal au système hamiltonien X associé à H . ◇

Nous allons voir que notre construction est parallèle à la construction de Cartan.

Nous avons d'abord l'introduction d'une nouvelle 1-forme $\tilde{\alpha} = \pi^*(pdq) \Leftrightarrow \tilde{H}dt$ où \tilde{H} est une fonction de p, q, t , c'est à dire l'ajout d'un terme $\Leftrightarrow \tilde{H}dt$ à la 1-forme α , de la même façon, nous avons ajouté le terme $f dt$ à notre forme de contact.

Étudions la transformation associée.

Soit $\tilde{\omega} = d\tilde{\alpha} = dp \wedge dq \Leftrightarrow d\tilde{H} \wedge dt$. Nous avons

$$\mathcal{L}_{\tilde{X}}\tilde{\omega} = d(i_{\tilde{X}}\tilde{\omega})$$

Or

$$i_{\tilde{X}}\tilde{\omega} = i_{\tilde{X}}(dp \wedge dq) \Leftrightarrow i_{\tilde{X}}(d\tilde{H} \wedge dt) \quad (2.59)$$

$$= \tilde{X}^p dq \Leftrightarrow \tilde{X}^q dp \Leftrightarrow i_{\tilde{X}}(d\tilde{H} \wedge dt) \quad (2.60)$$

$$i_{\tilde{X}}(d\tilde{H} \wedge dt) = i_{\tilde{X}}\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial p} dp \wedge dt\right) + i_{\tilde{X}}\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial q} dq \wedge dt\right) \quad (2.61)$$

$$= \frac{\partial \tilde{H}}{\partial p}(\tilde{X}^p dt \Leftrightarrow \tilde{X}^t dp) + \frac{\partial \tilde{H}}{\partial q}(\tilde{X}^q dt \Leftrightarrow \tilde{X}^t dq) \quad (2.62)$$

Donc

$$i_{\tilde{X}}\tilde{\omega} = \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial p}\tilde{X}^t \Leftrightarrow \tilde{X}^q\right)dp + \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial q}\tilde{X}^t + \tilde{X}^p\right)dq \Leftrightarrow \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial p}\tilde{X}^p + \frac{\partial \tilde{H}}{\partial q}\tilde{X}^q\right)dt$$

Nous avons de plus :

$$i_{\tilde{X}}\tilde{\omega} = i_X\tilde{\omega} + i_{\tilde{X}^t}\tilde{\omega} \quad (2.63)$$

$$= i_X\omega + \tilde{X}^t dH_t \quad (2.64)$$

$$= (\tilde{X}^t \Leftrightarrow 1)dH_t \quad (2.65)$$

2.7 Transformation de fonctions, de champs de vecteurs et des formes différentielles

Nous avons vu qu'une transformation de contact transforme une sous-variété de Legendre en une autre. Nous allons nous intéresser ici à regarder comment sont transportés des fonctions, des champs de vecteurs ou des formes différentielles définis sur la sous-variété initiale.

2.7.1 Transformation des fonctions

Soit une fonction $F(x^0, p_I, x^J)$ définie sur une sous-variété de Legendre \mathcal{S}_0 d'une forme de contact $\omega = dx^0 + \sum_{i=1}^n p_i dx^i$

Nous allons déterminer comment se transporte la fonction lorsque nous appliquons sur \mathcal{S}_0 une transformation de contact.

Pour cela, il faut transporter la fonction le long du flot du champ de contact (2.31 page 52) auquel nous avons ajouté la composante :

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dt} &= \frac{\partial F}{\partial x^0} \frac{dx^0}{dt} + \frac{\partial F}{\partial p_I} \frac{dp_I}{dt} + \frac{\partial F}{\partial x^J} \frac{dx^J}{dt} \\ &= \frac{\partial F}{\partial x^0} \left(f \Leftrightarrow \sum_{i=1}^n p_i \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) + \frac{\partial F}{\partial p_I} \left(p_i \frac{\partial f}{\partial x^0} \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial x^i} \right) + \frac{\partial F}{\partial x^J} \left(\frac{\partial f}{\partial p_i} \right) \end{aligned} \quad (2.66)$$

Il faut l'intégrer ensuite, en ayant déjà intégré les autres équations du champ.

2.7.2 Transformation infinitésimale conforme de champs de vecteurs

Proposition 2.12 *le transformé d'un champ horizontal par une transformation de contact est horizontal*

Démonstration $\langle \omega, X \rangle = 0$ donc $\langle \rho \omega, X \rangle = \langle \omega_t, X \rangle = \langle \phi_t^* \omega(\phi_t(x)), X \rangle = \langle \omega, \phi_{t*} X \rangle = 0$

Nous pouvons définir la transformation infinitésimale conforme d'un champ de vecteurs :

Définition 2.8 *Soit Y un champ différentiable sur M , une transformation infinitésimale conforme de Y , est un champ de vecteurs X tel que:*

$$\phi_t^*(Y(\phi_t(x))) = \rho(t, x) Y(x), \quad \rho > 0$$

2.7.3 Transport des formes différentielles

Certaines fonctions sont définies par dérivées de fonction définies sur la sous-variété de Legendre, si nous voulons transporter ces fonctions en conservant le fait qu'elles sont définies par dérivées de fonctions, nous ne pouvons pas appliquer la même méthode, en revanche, une transformation de contact transportant les formes différentielles, nous allons considérer que ces fonctions sont des coefficients des formes différentielles.

Soit une sous variété de Legendre \mathcal{S}_0 de la forme de contact $\omega = dx^0 + \sum p_i dx^i$ et soit ϕ une transformation de contact

Nous rappelons que si

$$\phi : (x^{00}, p_i^0, x_i^0) \mapsto (x^{01}(x^{00}, p_i^0, x_i^0), p_i^1(x^{00}, p_i^0, x_i^0), x_i^1(x^{00}, p_i^0, x_i^0))$$

et que s'il existe un système d'intégrales premières de \mathcal{S}_0 (voir définition 1.20 page 41)

$$F_i^0(x^{00}, p_I^0, x_J^0) = 0$$

Alors ϕ transforme \mathcal{S}_0 en une sous-variété \mathcal{S}_1 qui a comme intégrales premières :

$$F_i^0 \circ \phi^{-1}(x^{00}, p_i^0, x_i^0) = 0$$

où ϕ^{-1} est la transformation inverse :

$$\phi^{-1} : (x^{01}, p_i^1, x_i^1) \mapsto (z^0(x^{01}, p_i^1, x_i^1), p_i^0(x^{01}, p_i^1, x_i^1), x_i^0(x^{01}, p_i^1, x_i^1))$$

Nous cherchons à transporter des fonctions définies comme dérivées partielles de certaines de ces intégrales premières, nous voulons les transformer de manière qu'elles soient dérivées partielles des nouvelles intégrales premières.

Ces fonctions peuvent être définies comme coefficient de forme différentielle obtenue par différentiation des équations d'état :

$$dF_i^0((x^{00}, p_i^0, x_i^0)) = \frac{\partial F_i^0}{\partial x^{00}} dz^0 + \frac{\partial F_i^0}{\partial p_i^0} dp_i^0 + \frac{\partial F_i^0}{\partial q_i^0} dq_i^0 = 0$$

Une transformation de contact est construite de manière à transporter des formes différentielles, nous n'avons pas de problèmes pour calculer l'image par $\phi_* = (\phi^{-1})^*$ des quantités dx^{00}, dp_i^0, dq_i^0 , soit

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_*(dx^{00}) = \frac{\partial x^{00}}{\partial x^{01}} dz^1 + \frac{\partial x^{00}}{\partial p_i^1} dp_i^1 + \frac{\partial x^{00}}{\partial q_i^1} dq_i^1 \\ \phi_*(dp_i^0) = \frac{\partial p_i^0}{\partial x^{01}} dz^1 + \frac{\partial p_i^0}{\partial p_i^1} dp_i^1 + \frac{\partial p_i^0}{\partial q_i^1} dq_i^1 \\ \phi_*(dq_i^0) = \frac{\partial q_i^0}{\partial x^{01}} dz^1 + \frac{\partial q_i^0}{\partial p_i^1} dp_i^1 + \frac{\partial q_i^0}{\partial q_i^1} dq_i^1 \end{array} \right. \quad (2.67)$$

Les coefficients sont des fonctions des variables initiales, par application de ϕ^{-1} :

$$\frac{\partial F_i^0}{\partial x^{00}} \circ \phi^{-1}, \quad \frac{\partial F_i^0}{\partial p_i^0} \circ \phi^{-1}, \quad \frac{\partial F_i^0}{\partial q_i^0} \circ \phi^{-1} \quad (2.68)$$

nous obtenons des fonctions de (x^{01}, p_i^1, x_i^1)

En reportant les résultats des deux opérations précédentes, nous obtenons $\phi_*(dF_i^0((x^{00}, p_i^0, x_i^0)))$ qui est un système linéaire de forme différentielle sur \mathcal{S}_1 .

En regroupant les coefficients des dx^{01}, dp_i^1, dq_i^1 , nous pouvons ainsi obtenir les images des dérivées recherchées.

2.8 Conclusion

Dans cette première partie, nous avons mis en place le cadre mathématique, dans lequel nous allons pouvoir étudier la thermodynamique.

Nous avons construit un champ de contact, engendrant une transformation de contact, en mettant en avant le rôle essentiel du hamiltonien de contact pour définir ce champ : il

existe une relation biunivoque entre l'espace vectoriel des champs de contact et l'espace des fonctions différentiables.

Nous avons établi le lien entre le hamiltonien de contact définissant une transformation de contact entre deux sous-variétés de Legendre et les fonctions génératrices de celles-ci. Ce résultat va nous être très utile au chapitre 5.

Nous avons généralisé la théorie au cas de hamiltoniens de contact dépendant du temps. Cette généralisation mériterait d'être encore approfondie, notamment "la construction" du champ de contact à partir de la nouvelle forme et de la forme volume sur l'espace élargi $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$. Nous verrons au chapitre 4 une interprétation physique du terme supplémentaire $f dt$.

Enfin, Nous avons établi comment, en plus de transformer une sous-variété de Legendre en une autre, nous pouvons transporter certains objets mathématiques définis dessus.

Deuxième partie

Formalisation de la
thermodynamique classique

Introduction

Dans cette partie, nous allons décrire comment le formalisme des structures de contact s'adapte à la thermodynamique dite de Gibbs.

Nous verrons que les outils mathématiques introduits dans la partie précédente permettent de modéliser, dans un tel cadre, les objets classiques de la thermodynamique. Nous allons pouvoir y définir les modèles thermodynamiques, les équations fondamentales et d'état. Nous verrons que certaines méthodes de calcul classiques en thermodynamique trouvent leur justification.

De plus, nous montrerons que l'utilisation des transformations de contact est une nouvelle méthode mathématique pour générer des modèles thermodynamiques complets, c'est à dire à la fois :

- L'ensemble des équations d'état d'un modèle.
- Des fonctions thermodynamiques caractérisant ce modèle.
- Les coefficients de réponse de ce modèle.

Nous avons vu au chapitre 2 qu'une transformation de contact était définie de manière unique par la donnée d'une fonction, le hamiltonien de contact. Aux chapitres 5 et 6, nous verrons comment choisir ces fonctions en thermodynamique. En fait, nous allons nous intéresser à un problème particulier, que nous pourrions qualifier de problème inverse :

Connaissant l'ensemble des équations d'état d'un modèle, que nous qualifierons d'initial et une seule équation d'état d'un autre modèle, pouvons nous trouver une transformation de contact et donc un hamiltonien de contact, transformant une des équations d'état du modèle initial en l'équation connue du modèle final?

L'intérêt d'une telle démarche est qu'en appliquant alors la transformation de contact ainsi construite aux autres équations d'état du modèle initial nous obtenons des nouvelles équations d'état pour le modèle final.

Selon le type de l'équation d'état connue du modèle final, nous verrons comment construire ce hamiltonien de contact. Dans le chapitre 5, nous présentons des hamiltoniens de contact obtenus à partir d'équations d'état de forme générale. Dans le chapitre 6, nous nous sommes intéressé à un problème particulier : le problème pVT , c'est à dire lorsque l'équation d'état connue est l'équation reliant la pression, le volume et la température. Dans ce cas, nous montrons comment nous avons construit les hamiltoniens de contact proposés.

Chapitre 3

Rappels et notions de thermodynamique classique

Dans ce chapitre, nous allons faire des rappels de thermodynamique classique. Notre présentation est orientée vers la thermodynamique des équations d'état, qui est importante pour ses applications, notamment pétrolières.

Nous introduisons les notions de thermodynamique que nous allons utiliser par la suite. Dans le chapitre 4, nous redéfinirons ces notions dans le cadre de la théorie des structures de contact.

Compte tenu des développements précédents, le lecteur pourra retrouver en filigrane l'introduction d'une structure de contact.

Pour une étude plus précise des notions thermodynamiques présentées ici, on se référera à [15] .

3.1 États d'équilibre d'un système et coordonnées thermodynamiques

La thermodynamique [10] [13][15] étudie des ensembles matériels de taille macroscopique, appelés systèmes. L'état thermodynamique d'un système est l'ensemble des propriétés qui le caractérisent; un système thermodynamique homogène est un système simple, appelé aussi **phase**.

L'état thermodynamique d'une phase en équilibre est décrit par sa composition chimique, sa masse M et d'autres grandeurs telles que le volume V , la pression p , la température T , l'énergie interne U , l'entropie S , l'enthalpie H , l'énergie libre A et l'enthalpie libre G .

Un certain nombre de paramètres permettent de définir de manière macroscopique les systèmes thermodynamiques et les différents états, ce sont les **variables thermodynamiques**.

L'existence et la "nature physique" de ces coordonnées thermodynamiques ont été dégagées progressivement au cours du 19^{ème} siècle, nous ne reviendrons pas dessus.

On distingue deux catégories de variables. Pour les différencier, considérons deux systèmes identiques en toutes leurs coordonnées que nous réunissons en un seul :

– les variables extensives sont multipliées par deux ; les plus usuelles sont le volume V , le nombre de moles N , l'énergie interne U et l'entropie S .

– les variables intensives gardent la même valeur ; les plus usuelles sont la pression p , le potentiel chimique μ et la température T .

Dimensions

Nous étudions des systèmes à l'équilibre [37], nous verrons dans le chapitre 5 que l'espace des phases thermodynamique est une variété, dite variété des états d'équilibre. Pour un système de $N_c = n \Leftrightarrow 2$ composants sa dimension est $2n + 1$. Pour déterminer n , on utilise la “règle des phases” de Gibbs :

$$d = N_c + 2 \Leftrightarrow \varphi$$

thermodynamiques où d est le nombre de degré de liberté (à quantité totale fixée dans le système),

N_c est le nombre de constituants ou d'espèces chimiques distinctes

et φ est le nombre de phase présentes.

Ici, nous avons affaire à un système simple et donc $\varphi = 1$.

Comme nous considérons des systèmes à quantité totale libre, nous avons

$$n = d + 1 = N_c + 2.$$

D'où l'ensemble des systèmes thermodynamiques à $N_c = n \Leftrightarrow 2$ espèces chimiques indépendantes forme une variété de dimension $2n + 1$.

Nous avons de plus en thermodynamique une hypothèse fondamentale : tous les systèmes peuvent être représentés par un système simple si l'on ne distingue pas les états stables des états instables.

3.2 Formes fondamentales de Gibbs

Considérons un système fermé homogène en équilibre. Les variables d'état sont liées par une équation fondamentale de la forme

$$U = U(S, V)$$

où U est supposé différentiable par rapport à chaque variable. En différenciant :

$$dU = \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial S} dS$$

Cette relation est l'équation fondamentale de Gibbs pour un système fermé monophasé en équilibre associée à l'énergie interne U .

Il a été montré en thermodynamique [13] que :

$$dU = \Leftrightarrow p dV + T dS$$

Cette équation, appelée équation de Gibbs n'est valable que pour une phase en équilibre statique stable, mais elle est également applicable à l'état final d'un système évoluant d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre, même si les états intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre.

Pour un système monophasé ouvert en équilibre, l'énergie interne d'une phase est également fonction du nombre de moles N_i des différents composants chimiques i qui la composent :

$$U = U(S, V, N^1, \dots, N^{N_c})$$

d'où :

$$dU = \frac{\partial U}{\partial V}dV + \frac{\partial U}{\partial S}dS + \sum_{i=1}^{N_c} \frac{\partial U}{\partial N^i}dN^i$$

On définit maintenant une nouvelle fonction d'état, appelée **potentiel chimique** μ^i de la substance i par :

$$\mu_i = \frac{\partial U}{\partial N^i}, \quad i = 1 \dots N_c$$

On peut donc écrire l'équation fondamentale de Gibbs pour un système monophasé ouvert en équilibre :

$$dU = TdS \Leftrightarrow pdV + \sum_{i=1}^{N_c} \mu_i dN^i \quad (3.1)$$

l'équation de Gibbs (3.1) a été établie en prenant les grandeurs S, V, N^i comme variables indépendantes, on peut aussi prendre les variables intensives comme variables indépendantes, ce qui introduit de nouvelles relations fondamentales pour une phase :

U	énergie interne
$H = U + pV$	enthalpie
$A = U \Leftrightarrow TS$	énergie libre
$G = U \Leftrightarrow TS + pV = H \Leftrightarrow TS$	enthalpie libre

Avec les expressions différentielles :

$$dU = TdS \Leftrightarrow pdV + \sum_{i=1}^{N_c} \mu_i dN^i \quad (3.2)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^{N_c} \mu_i dN^i \quad (3.3)$$

$$dA = \Leftrightarrow SdT \Leftrightarrow pdV + \sum_{i=1}^{N_c} \mu_i dN^i \quad (3.4)$$

$$dG = \Leftrightarrow SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{N_c} \mu_i dN^i \quad (3.5)$$

Les fonctions U, H, A, G sont appelées potentiels thermodynamiques.

Dans la suite de la thèse, lorsque nous parlerons de l'équation de Gibbs sans préciser le potentiel au quelle elle est associée, il s'agira de l'équation associée à l'énergie interne.

Remarque 3.1 (Représentation entropique) Dans notre présentation de la thermodynamique, nous avons une coordonnée privilégiée, l'énergie interne. Nous avons ainsi exprimés certaines grandeurs thermodynamiques par dérivation de la fonction d'énergie interne. En thermodynamique, il existe un autre choix qui consiste à travailler à partir de l'entropie S . Nous avons également une forme de contact (car $T > 0$)

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{N_c} \frac{\mu_i}{T}dN^i$$

Tous les résultats que nous allons alors établir peuvent être transposés dans cette représentation car le théorème des fonctions inverses s'applique globalement. \diamond

Remarque 3.2 (Travail magnétique et électrique) [15] Lorsque le système est plongé dans un champ magnétique, il apparaît un terme supplémentaire dû au travail magnétique dans la forme de Gibbs :

$$dU = TdS \Leftrightarrow pdV + \sum_{i=1}^{N_c} \mu_i dN^i + \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{I}$$

où \mathbf{H} est le champ magnétique, \mathbf{I} le courant, μ_0 est la perméabilité du vide.

De la même façon, si le système est soumis à un champ électrique, nous devons tenir compte du travail électrique $E_e d\mathcal{P}_E$, où E_e est le champ électrique, et \mathcal{P}_E la composante du moment électrique parallèlement au champ. \diamond

3.3 Équations thermodynamiques

Pour un système thermodynamique donné, les $2n+1$ variables thermodynamiques ne sont pas indépendantes, mais sont liées par un certain nombre d'équations. Un des problèmes de la thermodynamique est d'établir ces équations. Deux types d'équations sont distinguées en thermodynamique, les équations d'état et les équations fondamentales. Dans le paragraphe suivant, nous étudierons les équations d'état.

Les équations fondamentales s'appellent ainsi car leur connaissance permet de définir entièrement un système. Pour chaque système, il y a une équation fondamentale associée à chacune des équations de Gibbs. L'équation fondamentale est la donnée du potentiel associé à la forme de Gibbs en fonction de variables privilégiées.

Exemple 3.1 Ainsi si nous connaissons l'énergie interne en fonction de l'entropie S , du volume V et du nombre de moles N^i

$$U = U(S, V, \dots, N^i, \dots) \tag{3.6}$$

nous avons obligatoirement les équations suivantes pour satisfaire l'équation fondamentale de Gibbs (3.1) :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \dots, N^i}, \Leftrightarrow p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \dots, N^i}, \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N^i} \right)_{S, V, \dots, N^j} \quad (3.7)$$

◇

Dans le tableau suivant, nous avons les équations fondamentales et les équations déduites pour chaque potentiel dans un espace des phases thermodynamiques de dimension 5.

$U = U(S, V)$	$A = A(V, T)$
$T(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$	$S(T, V) = \Leftrightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$
$p(S, V) = \Leftrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$	$p(T, V) = \Leftrightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$
$G = G(T, p)$	$H = H(S, p)$
$S(T, p) = \Leftrightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$	$T(S, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p$
$V(T, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$	$V(S, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$

TAB. 3.1 – Équations fondamentales et équations d'état

3.4 Équations d'état et modèles thermodynamiques

Nous avons vu qu'un système est défini lorsqu'on connaît son équation fondamentale, seulement cela n'est presque jamais le cas. Mais, pour un système thermodynamique donné, les variables thermodynamiques sont liées par des équations appelées **équations d'état**.

Ces équations décrivent un système, une équation d'état ne caractérise pas totalement un système, mais nous informe comment sont reliées certaines variables.

Exemple 3.2 Une équation d'état dite pVT est une équation reliant la pression, le volume et la température et décrivant comment ces variables évoluent les unes par rapport aux autres pour un système donné. Cette équation ne nous donne aucune information sur l'évolution des autres grandeurs.

L'existence d'une équation pVT est garantie localement si

$$\frac{\partial U}{\partial V} = p \neq 0$$

Définition 3.1 *Lorsqu'un ensemble minimal d'équations d'état, explicites ou implicites, caractérise totalement un système thermodynamique, nous dirons que cet ensemble est un modèle thermodynamique.*

Remarques 3.1 [15]

1. Une équation fondamentale peut être interprétée comme une équation d'état contenant toute l'information thermodynamique d'un système.
2. L'ensemble des équations d'état d'un système est équivalent à l'équation fondamentale de celui-ci.
3. Nous verrons au chapitre 4 que dans un espace des phases thermodynamiques de dimension $2n+1$, $n+1$ équations d'état indépendantes définissent un modèle. Comme les équations doivent vérifier l'équation de Gibbs pour un modèle thermodynamique, une fois n équations déterminées, la $(n+1)^{eme}$ est fixée, elle s'obtient par intégration de l'équation de Gibbs. ◇

Nous allons décrire deux modèles thermodynamiques particuliers, le gaz parfait et le gaz de Van der Waals qui vont être les modèles auxquels nous ferons régulièrement référence dans nos exemples.

Le gaz parfait

C'est le modèle idéal de la thermodynamique : il ne rend pas compte des interactions entre les molécules. De plus, il ne décrit pas les changements de phase possible d'un gaz. Il est cependant intéressant pour les phénomènes à haute température lorsqu'on se trouve à l'état gazeux.

Les autres modèles à équations d'état ont été construits par correction du gaz parfait. Les variables p, V, T, N sont reliées dans ce modèle par la relation :

$$pV = NRT \text{ où } R \text{ est une constante} \quad (3.8)$$

La figure (3.1) montre l'évolution de la pression en fonction du volume dans le modèle des gaz parfaits pour différentes températures.

L'énergie interne est fonction uniquement de la température (et du nombre de moles) :

$$U = Nk(T) \quad (3.9)$$

Un exemple de gaz parfait est le gaz parfait monoatomique à un seul composant défini par les 4 équations dans M^7 :

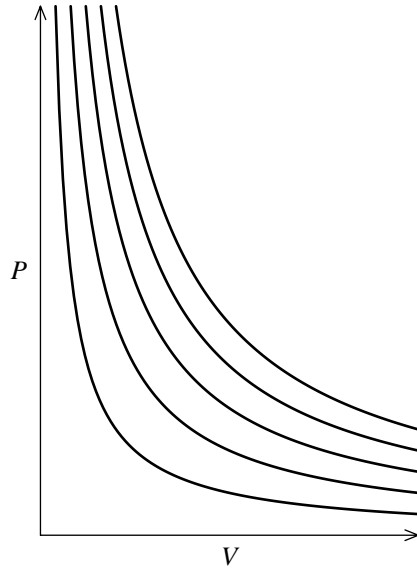


FIG. 3.1 – Courbe de niveau T de la surface pVT pour le gaz parfait

$$\left\{ \begin{array}{l} pV = NRT \\ U = \frac{3}{2}NRT \\ S = \frac{3}{2}NR \ln \left(\frac{U}{N} \right) + NR \ln \left(\frac{V}{N} \right) \\ \mu = \frac{5}{2}RT \Leftrightarrow \frac{TS}{N} \end{array} \right.$$

Étudions le domaine de définition de ce gaz. La relation de l'entropie nous donne :

$$\frac{U}{N} > 0 \quad , \quad \frac{V}{N} > 0$$

Comme le nombre de moles N est positif, nous avons $U > 0$ et $V > 0$, donc d'après la deuxième relation $RT > 0$, donc $p > 0$. En résumé :

$$U > 0 \quad , \quad S \in \mathbb{R} \quad , \quad V > 0 \quad , \quad N > 0 \quad , \quad RT > 0 \quad , \quad p > 0 \quad , \quad \mu \in \mathbb{R}$$

R est une constante que l'on prend positive, donc $T > 0$

Gaz de Van der Waals

C'est un modèle de fluide réel qui prend en compte l'interaction entre les différentes particules caractérisé par la relation :

$$p = \frac{NRT}{V \Leftrightarrow Nb} \Leftrightarrow \frac{N^2 a}{V^2} \quad (3.10)$$

La figure (3.2) montre l'évolution de la pression en fonction du volume dans le modèle de Van der Waals pour différentes températures.

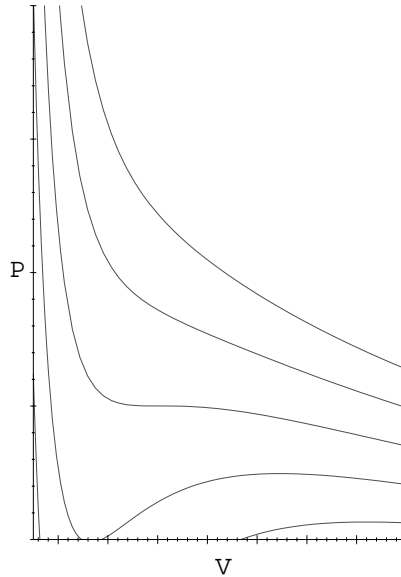


FIG. 3.2 – Courbes de niveau T de la surface pVT pour le fluide de Van der Waals

Le paramètre b , appelé **covolume**, correspond à l'existence d'un volume minimum pour le gaz, c'est-à-dire que contrairement au gaz parfait les molécules ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment lorsqu'on augmente la pression.

Le terme en $\frac{N^2 a}{V^2}$, homogène à une pression, s'appelle **pression interne** et traduit l'existence d'une interaction attractive entre molécules s'exerçant à courte distance par l'intermédiaire de forces dites *forces de Van der Waals*. Il provient de l'énergie potentielle d'interaction entre les particules.

Un exemple d'énergie interne et d'entropie associées à un gaz de Van der Waals est :

$$U = \underbrace{\frac{\Leftrightarrow a N^2}{V}}_{\text{énergie potentielle}} + \underbrace{\frac{3}{2} N R T}_{\text{énergie cinétique}} \quad (3.11)$$

$$S = \frac{3}{2} N R \ln \left(\frac{U + \frac{N^2 a}{V}}{N} \right) + N R \ln \left(\frac{V \Leftrightarrow N b}{N} \right) \quad (3.12)$$

Pour une température suffisamment élevée, les isothermes de Van der Waals sont confondues avec celles des gaz parfaits. L'équation des gaz parfaits (3.8) est alors une bonne approximation de l'équation de Van der Waals (3.10).

Les modèles multi-composants

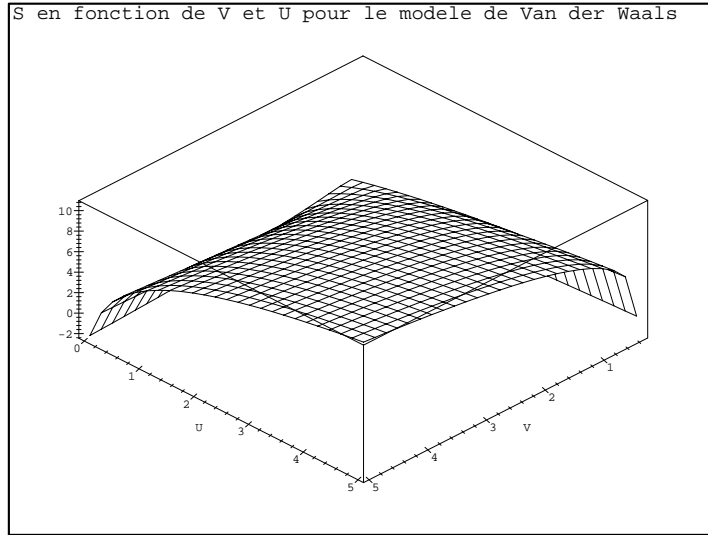


FIG. 3.3 – $S(U, V)$ pour le modèle des gaz de Van der Waals

Lorsque un système thermodynamique est composé de plusieurs composants, les équations d'état s'écrivent en fonction des propriétés thermodynamiques de chaque composant [21] [26]. Elles doivent de plus décrire l'interaction entre les différents composants.

Des modèles thermodynamiques multi-composants ont ainsi été élaborés. Par exemple, nous avons une équation du gaz parfait multi-composant :

$$pV = \sum_{i=1}^{N_c} N^i RT$$

où p est la pression globale du système, V le volume, T la température et N^i le nombre de moles de chaque composant.

Pour un modèle type Van der Waals, les termes de pression interne et de covolume doivent faire apparaître le rôle de chaque composant. Les règles qui permettent de décrire alors ces termes s'appellent règles de mélange [50]. Plusieurs modélisations des règles de mélange ont été proposées. La plus classique, pour un fluide de Van der Waals de N_c composant est :

$$N^2 a = \sum_{i=1}^{i=N_c} \sum_{j=i}^{N_c} N^i N^j \sqrt{a_i a_j} (1 \Leftrightarrow K_{ij})$$

où K_{ij} est un coefficient d'interaction binaire et $K_{ii} = 0$,

$$Nb = \sum_{i=1}^{i=N_c} N^i b_i$$

$$N = \sum_{i=1}^{i=N_c} N^i$$

L'équation pVT de Van der Waals s'écrit :

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2}\right) V \Leftrightarrow Nb = NRT$$

3.5 Coefficients de réponse

Parmi les fonctions thermodynamiques permettant de caractériser expérimentalement un modèle thermodynamique, nous distinguons les coefficients de réponse [10], qui sont des rapports entre les variations de deux variables extensives ou intensives. Ils peuvent s'exprimer en fonction des dérivées secondes des fonctions fondamentales.

Au paragraphe 3.3, nous avons distingué quatre équations fondamentales dépendant de $c+2$ variables, c étant le nombre de composants. Parmi les dérivées secondes possibles, certaines ont un sens physique et un nom ; celles-ci sont :

- le coefficient d'expansion thermique $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$,
- la compressibilité isotherme $\kappa = \Leftrightarrow \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \Leftrightarrow \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T$,
- la compressibilité adiabatique $\chi_s = \Leftrightarrow \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s = \Leftrightarrow \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_s$,
- les chaleurs spécifiques $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \Leftrightarrow T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_V$ et
 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \Leftrightarrow T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$.

Nous appellerons également coefficients de réponse les fonctions suivantes :

- le coefficient de Joule-Thomson $J_T = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$,
- la vitesse du son $c = \frac{1}{\sqrt{\rho \chi_s}}$ où ρ est la densité du fluide.

Et de manière générale, toute fonction obtenue à partir des dérivées des équations d'état sera appelée coefficient de réponse.

3.6 Relations de Maxwell

Les relations de Maxwell sont des relations que doivent vérifier un système thermodynamique pour être acceptable. Elles relient les dérivées partielles des équations d'état et sont établis à partir des dérivées secondes des équations fondamentales. Ainsi si nous supposons que

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

alors

$$\Leftrightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V, N^1} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{V, N^1}$$

Pour un système thermodynamique à N_c composant, nous avons pour chaque potentiel thermodynamique, $(N_c + 2)(N_c + 1)/2$ relations de Maxwell [15, page 118].

3.7 Conclusion

Ces brefs rappels de thermodynamique laissent entrevoir un des problèmes en thermodynamique, il y a beaucoup de notions et de concepts, dont le lien, au niveau mathématique, n'est pas toujours évident.

Nous verrons dans les chapitres suivants que ces notions s'interprètent dans le cadre des structures de contact.

Chapitre 4

Structure de contact et thermodynamique

Dans cette partie, nous allons voir comment nous pouvons naturellement identifier la forme de Gibbs à une forme de contact sur l'espace des phases thermodynamiques et un modèle thermodynamique à une sous-variété de Legendre associée à cette forme.

En fait, ce chapitre est presque une réécriture du chapitre précédent dans le cadre des structures de contact. Nous verrons que les notions que nous avons introduites ont leur équivalent en théorie de contact.

4.1 La forme de Gibbs

Nous pouvons interpréter la relation de Gibbs $dU = TdS \Leftrightarrow pdV + \sum_{i=1}^{n-2} \mu_i dN^i$ comme une forme de contact générant une structure de contact sur l'espace des phases thermodynamique M^{2n+1} . Les variables introduites au chapitre 2 s'identifient aux variables thermodynamiques :

$$x^0 = U ; p_1 = p ; x^1 = V ; p_2 = \Leftrightarrow T ; x^2 = S ; p_{i+2} = \Leftrightarrow \mu_i ; x^{i+2} = N^i$$

L'expression de la forme de contact ω devient :

$$\omega \equiv dU \Leftrightarrow TdS + pdV \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{n-2} \mu_i dN^i$$

Calculons la classe de ω (voir définition A.28 page 206)

$$\begin{aligned} d\omega &= dS \wedge dT + dp \wedge dV + \sum_{i=1}^{n-2} d\mu_i \wedge dN^i \\ \omega^{(2n)} &= \frac{1}{n!} \omega \wedge (d\omega)^n = \\ &= dU \wedge dS \wedge dT \wedge dp \wedge dV \wedge d\mu_1 \wedge dN^1 \wedge \dots \wedge d\mu_{n-2} \wedge dN^{n-2} \\ \omega^{(2n+1)} &= 0 \end{aligned}$$

La forme de contact est donc de classe $2n + 1$ et non dégénérée d'après le théorème de Darboux (voir page 33)

La variété des états d'équilibre, M^{2n+1} , d'un système thermodynamique à $2n + 1$ paramètres est représentée par une sous-variété de Legendre, V^n , de dimension maximale n .

Remarque 4.1 Si nous tenons compte des termes magnétiques et électriques dans la forme de Gibbs (voir remarque page 88), la forme est toujours de contact. \diamond

Les modèles thermodynamiques : des sous-variétés de Legendre particulières

Définition 4.1 (Modèles thermodynamiques) *Un modèle thermodynamique est un ensemble de relations entre les grandeurs thermodynamiques caractérisant de manière unique un système thermodynamique.*

Dans notre formalisme, un modèle thermodynamique sera une sous-variété de Legendre associée à la forme de Gibbs $\omega \equiv dU \Leftrightarrow TdS + PdV \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{n-2} \mu_i dN^i$.

Remarques 4.1 1. Si on appelle dimension d'un modèle, la dimension de la sous-variété de Legendre le modélisant, alors la dimension d'un modèle thermodynamique est donc n dans l'espace des phases de Gibbs de dimension $2n+1$. Ainsi, si nous avons déterminé $n + 1$ relations indépendantes, appelées en thermodynamique *équations d'état*, nous avons défini un modèle.

2. Pour tous les modèles thermodynamiques homogènes, nous avons une équation d'état

$$U \Leftrightarrow TS + pV \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{n-2} \mu_i N^i = 0.$$

3. En thermodynamique pratique, d'autres fonctions sont utilisées pour caractériser un système, mais elles se calculent à partir des équations d'état. \diamond

Exemple 4.1 (Gaz parfait monoatomique) *Les équations d'états des gaz parfaits définissent une sous-variété de Legendre V^n associée à la forme de Gibbs ω . On va le vérifier dans le cas du gaz parfait monoatomique et mono-composant. Dans le cas mono-composant, la forme de Gibbs s'écrit :*

$$\omega \equiv dU \Leftrightarrow TdS + PdV \Leftrightarrow \mu dN = 0 \tag{4.1}$$

Nous travaillons sur un espace des phases thermodynamiques de dimension 7, donc une sous-variété de Legendre est de dimension 3. Montrons que les équations d'état définissant un gaz parfait monoatomique définissent bien une sous-variété de Legendre.

Soit \mathcal{S} , la sous-variété de l'espace rapporté à $(U, S, V, N^i, T, p, \mu_i)$ définie par

$$\phi(T, P, N) = (U(T, P, N), V(T, P, N), S(T, P, N), \mu(T, P, N), T, P, N)$$

tel que

$$\left\{ \begin{array}{l} V = \frac{NRT}{P} \\ U = \frac{3}{2}NRT \\ S = \frac{3}{2}NR \ln\left(\frac{3}{2}RT\right) + NR \ln\left(\frac{RT}{P}\right) \\ \mu = \frac{5}{2}RT \Leftrightarrow \frac{3}{2}RT \ln\left(\frac{3}{2}RT\right) \Leftrightarrow RT \ln\left(\frac{RT}{P}\right) \\ T = T \\ P = P \\ N = N \end{array} \right.$$

Vérifions par le calcul que l'on a effectivement $\phi^*(\omega) = 0$.

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi^*dV = \frac{NR}{P}dT \Leftrightarrow \frac{NRT}{P^2}dP + \frac{RT}{P}dN \\ \phi^*dU = \frac{3}{2}NRdT + \frac{3}{2}RTdN \\ \phi^*dS = \frac{5NR}{2T}dT \Leftrightarrow \frac{NR}{P}dP + \left(\frac{3}{2}R \ln\left(\frac{3}{2}RT\right) + R \ln\left(\frac{RT}{P}\right)\right) dN \end{array} \right.$$

On reporte dans ω et on obtient :

$$\begin{aligned} \phi^*\omega &= \left(\frac{3}{2}NR \Leftrightarrow \frac{5}{2}NR + NR\right) dT + \left(\frac{NRT}{P} \Leftrightarrow \frac{NRT}{P}\right) dP \\ &+ \left(\frac{3}{2}RT \Leftrightarrow \frac{3}{2}RT \ln\left(\frac{3}{2}RT\right) \Leftrightarrow RT \ln\left(\frac{RT}{P}\right) + RT \Leftrightarrow \frac{5}{2}RT\right. \\ &+ \left.\frac{3}{2}RT \ln\left(\frac{3}{2}RT\right) + RT \ln\left(\frac{RT}{P}\right)\right) dN = 0 \end{aligned}$$

La sous-variété ainsi définie est donc une sous-variété de Legendre de la forme de Gibbs et nous l'appellerons variété des gaz parfaits. Nous pouvons vérifier facilement que nous avons aussi

$$\phi^*(S dT \Leftrightarrow V dp + N d\mu) = 0$$

Autrement dit, la sous-variété \mathcal{S} annule également la 1-forme de Gibbs-Duhem

$$\eta = S dT \Leftrightarrow V dp + N d\mu$$

Les équations d'état classiques de la thermodynamique définissant elles aussi des sous-variétés de Legendre de la forme de Gibbs, nous allons étudier de quelle manière la transformation de contact définie précédemment permet de retrouver ces équations d'état.

Remarques 4.2 – Le modèle thermodynamique est la sous-variété de Legendre, une équation d'état n'est pas un modèle, mais est une intégrale première au sens de la définition (1.20 page 41) de la sous-variété de Legendre modélisant les états admissibles du système. De la même façon qu'une fonction peut être intégrale première de plusieurs sous-variétés de Legendre, une équation d'état est associée à un ensemble de modèles, il faut donc parler des gaz parfaits ou des gaz de Van der Waals, associés respectivement à l'équation $PV = NRT$ et à $\left(P + \frac{N^2a}{V^2}\right) (V \Leftrightarrow Nb) = NRT$. Cependant, nous savons que la donnée d'une équation "fondamentale" définit de manière unique un modèle, nous verrons pourquoi dans le paragraphe suivant.

- Lors de l'observation des projections d'une sous-variété de Legendre, on voit les courbes classiques de la thermodynamique. Ainsi, en dimension 3, si l'on observe une sous-variété de Van der Waals (4.1) associée à la forme de contact $dA \Leftrightarrow pdV$, avec $A = U \Leftrightarrow TS$, on retrouve les courbes $p(V)$ à T fixé (4.2) et $A(V)$ (4.3) de Van der Waals, la dernière projection, $A(p)$ (4.4) est moins classique d'un point de vue thermodynamique. \diamond

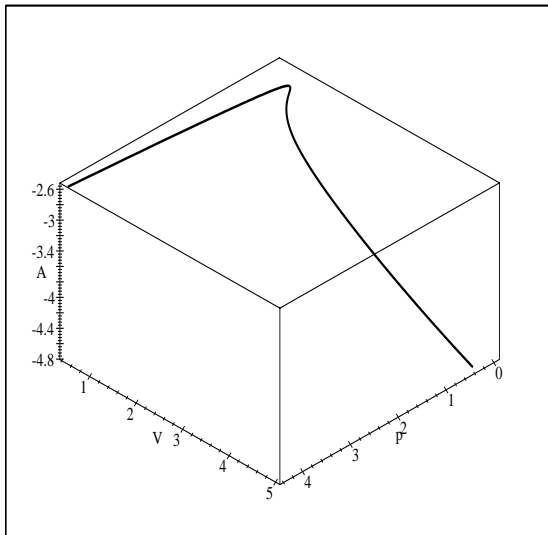


FIG. 4.1 – *Sous-variété de Legendre $A(p,V)$ de Van der Waals*

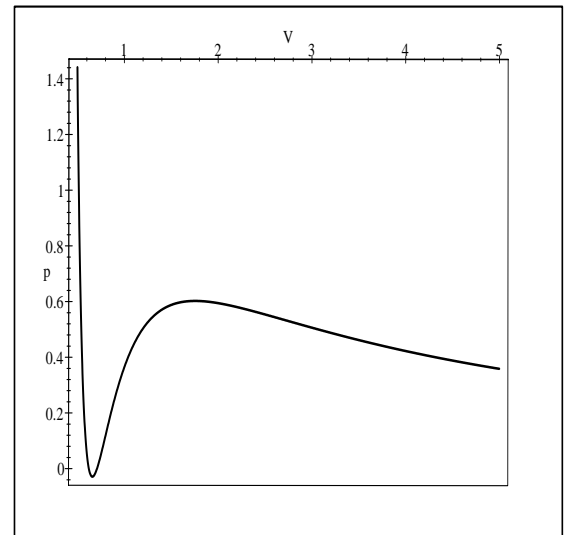


FIG. 4.2 – *Projection sur le plan (p,V)*

4.2 Équations fondamentales de la thermodynamique et fonctions génératrices

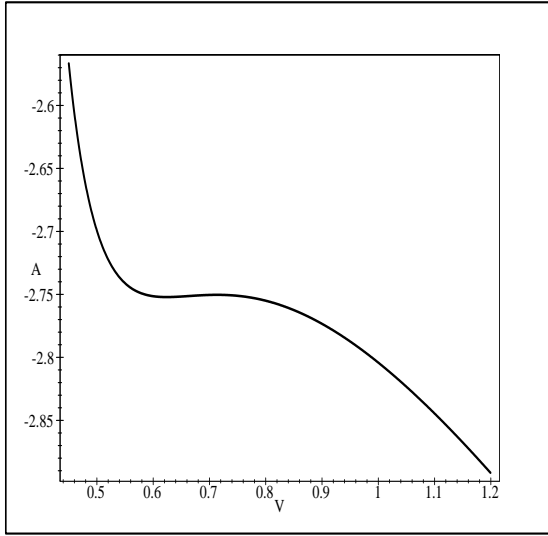


FIG. 4.3 – *Projection sur le plan (A, V)*

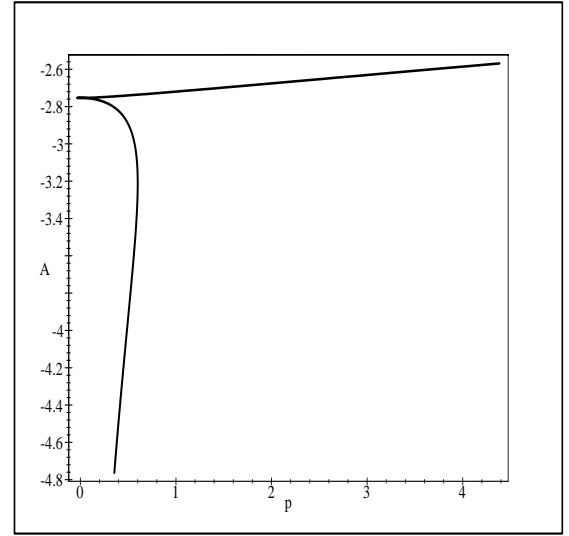


FIG. 4.4 – *Projection sur le plan (A, p)*

Proposition 4.1 *Une fonction génératrice de la sous-variété de Legendre associée à un modèle est équation fondamentale de la thermodynamique de ce modèle.*

Démonstration Nous avons vu qu'un modèle thermodynamique est défini, au sens de Gibbs, lorsqu'une de ses équations fondamentales est connue (voir le paragraphe 3.3; nous avons distingué quatre équations :

- soit l'énergie interne en fonction de l'entropie et du volume $U = U(S, V, N^i)$,
- soit l'énergie libre en fonction du volume et de la température $A = A(V, T, N^i)$,
- soit l'énergie libre de Gibbs en fonction de la pression et de la température $G = G(T, p, N^i)$
- soit l'enthalpie en fonction de l'entropie et de la pression $H = H(S, p, N^i)$.

Les fonctions fondamentales étudiées dépendant toujours du nombre de moles, donc étant indépendantes du potentiel chimique, nous allons, sans restriction des généralités, travailler sur M^5 , c'est à dire, considérer uniquement les variables U, S, V, T, p et la forme de Gibbs $\omega = dU \Leftrightarrow TdS + pdV$; la généralisation au cas multi-composant ne posant aucune difficulté théorique.

La démonstration de la proposition 4.1 consiste à construire une fonction génératrice pour une partition donnée de l'ensemble des variables .

Une fonction génératrice d'une sous-variété de Legendre de dimension n dépend de n variables non-conjuguées, ici $n = 2$ et nous allons développer la construction lorsque

ces variables sont le volume et la température, c'est à dire nous cherchons une fonction génératrice $F(V, T)$.

D'après la définition d'une fonction génératrice (voir le théorème 1.5 page 37), nous avons :

$$\left\{ \begin{array}{l} U(V, T) = F(V, T) \Leftrightarrow T \frac{\partial F(V, T)}{\partial T} \\ S(V, T) = \Leftrightarrow \frac{\partial F(V, T)}{\partial T} \\ p(V, T) = \Leftrightarrow \frac{\partial F(V, T)}{\partial V} \end{array} \right.$$

Nous avons donc

$$F(V, T) = U(V, T) \Leftrightarrow TS(V, T)$$

Or, par définition de l'énergie libre $A = U \Leftrightarrow TS$ et donc

$$\boxed{F(V, T) = U(V, T) \Leftrightarrow TS(V, T) = A(V, T)}$$

La fonction génératrice dépendant du volume et de la température est donc l'équation fondamentale associée à l'énergie libre $A(V, T)$.

Le même raisonnement peut être fait avec les autres équations fondamentales de la thermodynamique

– Pour les variables T, p , nous trouvons

$$\boxed{F_2(T, p) = U(T, p) \Leftrightarrow TS(T, p) + pV(T, p) = G(T, p)}$$

– Pour (S, V)

$$\boxed{F_3(S, V) = U(S, V)}$$

– Pour (S, p)

$$\boxed{F_4(S, p) = U(S, p) + pV(S, p) = U + pV = H(S, p)}$$

La généralisation pour $\omega \equiv dU \Leftrightarrow TdS + pdV \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{n-2} \mu_i dN^i$ est triviale, il suffit de poser le système analogue à (4.1) pour le choix de variables recherchées. \square

Conclusion Une fonction génératrice est donc une relation fondamentale de la thermodynamique. Un modèle est déterminé de manière unique quand on connaît une de ses relations fondamentales et de la même façon, une sous-variété de Legendre est déterminée de manière unique quand on connaît une de ses fonctions génératrices.

4.3 Condition d'intégrabilité, Équation de Frobenius et les Relations de Maxwell

Nous allons voir que les conditions d'intégrabilité de Frobenius (voir lemme A.6 page 210) correspondent aux relations de Maxwell (voir le paragraphe 3.6).

Proposition 4.2 *Un système thermodynamique vérifient les conditions d'intégrabilité de Frobenius si et seulement si ils vérifient les relations de Maxwell.*

Démonstration Soit le plongement

$$\alpha : \quad B^{n+1} \hookrightarrow M^{2n+1}$$

$$(U, S, V, N^i) \mapsto (U, S, V, N^i, T(S, V, N^i), p(S, V, N^i), \mu_i(S, V, N^i))$$

où B^{n+1} est la sous-variété des grandeurs extensives, $T(S, V, N^i)$, et $p(S, V, N^i)$ sont des fonctions données.

La suite de la démonstration se fera dans le cas mono-composant et de plus nous ne prenons pas en compte comme variables le nombre de moles N^i et le potentiel chimique μ_i , c'est à dire nous travaillons avec $n = 2$.

La 1-forme induite sur B^3 de la forme de Gibbs $\omega = dU \Leftrightarrow TdS + pdV$ est

$$\eta = \alpha^*(\omega) = dU \Leftrightarrow T(S, V)dS + p(S, V)dV$$

Nous savons, d'après le théorème de Frobenius, que si η est complètement intégrable sur B^3 , alors dans le voisinage d'un point de la variété, nous pouvons choisir un système de coordonnées (S, V) tel que la variété intégrale soit le graphe de la fonction $U = f(S, V)$ Alors il est immédiat de voir que le plongement ϕ défini par $(U = f(S, V), S, V)$ est tel que

$$\phi^*\eta = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \Leftrightarrow T \right) dS + \left(p + \frac{\partial U}{\partial V} \right) dV = 0$$

ssi

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} \quad \text{et} \quad p = \Leftrightarrow \frac{\partial U}{\partial V}$$

Nous retrouvons la première condition d'intégrabilité de Gibbs.

Dans ce même système de coordonnées, (U, S, V) , nous calculons la 2-forme

$$d\eta = \Leftrightarrow dT(S, V) \wedge dS + dp(S, V) \wedge dV$$

soit

$$d\eta = \Leftrightarrow \frac{\partial T}{\partial V} dV \wedge dS + \frac{\partial p}{\partial S} dS \wedge dV = \left(\frac{\partial T}{\partial V} + \frac{\partial p}{\partial S} \right) dS \wedge dV$$

Puis la 3-forme

$$\eta \wedge d\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial V} + \frac{\partial p}{\partial S} \right) dU \wedge dS \wedge dV$$

soit $\eta \wedge d\eta = 0$ ssi la relation de Maxwell $\frac{\partial T}{\partial V} = \Leftrightarrow \frac{\partial p}{\partial S}$ est vérifiée (condition équivalente d'intégrabilité) \square

Les relations suivantes sont donc "équivalentes" pour définir un système thermodynamique :

- (i) $T = \frac{\partial U}{\partial S}, p = \Leftrightarrow \frac{\partial U}{\partial V}$ entre (U, S, V, T, p)
- (ii) $\frac{\partial T}{\partial V} = \Leftrightarrow \frac{\partial p}{\partial S}$ entre (S, V, T, p)

Nous retrouvons que les équations d'état doivent satisfaire certaines conditions pour représenter un système thermodynamique. Dans la suite, nous allons construire des équations d'état en effectuant une transformation de contact sur un modèle thermodynamique, c'est à dire un ensemble d'équations d'état. Si ce modèle initial vérifie les relations de Maxwell, alors le nouveau modèle les vérifiera aussi.

4.4 Formes de Gibbs généralisées

Nous avons introduit dans la partie précédente, un nouveau terme aux formes de contact, nécessaire lorsque nous travaillons avec des hamiltoniens dépendant du paramètre d'intégration. Comment se transforment les formes thermodynamiques par ajout de ce terme et quelle interprétation physique lui donner ?

Aux formes de Gibbs classiques, nous ajoutons le terme $f dt$ où f est une fonction de $U, S, V, N^i, T, p, \mu_i, t$ et nous obtenons ainsi ce que nous appellerons les *formes de Gibbs généralisées* sur la variété $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$:

$\tilde{\omega} = dU \Leftrightarrow T dS + p dV \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{n-2} \mu_i dN^i \Leftrightarrow f dt$
$\tilde{\omega}_A = dA + S dT + p dV \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{n-2} \mu_i dN^i \Leftrightarrow f dt$
$\tilde{\omega}_H = dH \Leftrightarrow T dS \Leftrightarrow V dp \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{n-2} \mu_i dN^i \Leftrightarrow f dt$
$\tilde{\omega}_G = dG + S dT \Leftrightarrow V dp \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{n-2} \mu_i dN^i \Leftrightarrow f dt$

Interprétation physique du terme $f dt$ [67]

Dans la forme de Gibbs, les différents termes couplés sont des travaux. Ainsi $p dV$ correspond au travail mécanique reçue par le système, $T dS$ à la chaleur reçue lors d'un processus réversible.

Le terme rajouté, $f dt$ est le terme représentant le travail de transformation nécessaire à la "déformation" d'un système en un autre, lorsque la transformation se fait le long du champ de vecteurs de contact engendrée par la fonction f .

Le travail mécanique, de déformation et la chaleur sont des 1-formes différentielles (ni fermées ni exactes) qui se déduisent de la forme de Gibbs généralisée

$$\tilde{\omega} = dU \Leftrightarrow T dS + p dV \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{n-2} \mu_i dN^i \Leftrightarrow f dt$$

– Chaleur reçue lors d'un processus réversible :

$$\theta_Q = T dS$$

– Travail mécanique reçu :

$$\theta_W = \Leftrightarrow p dV$$

– Travail de transformation :

$$\theta_{W_f} = f dt$$

Remarque 4.2 En thermodynamique classique, le travail de transformation W_f n'apparaît pas, en effet il correspond à la puissance nécessaire pour "transformer" un système en un autre.

Lors d'un processus réversible qui conserve le système, c'est à dire lorsque la transformation de contact préserve la sous-variété de Legendre associée à celui-ci, la fonction f est identiquement nulle sur la sous-variété et le terme θ_{W_f} vaut zéro [54]. \diamond

4.5 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de vérifier que l'idée originelle d'Hermann [36] était justifiée. En effet, nous avons pu donner une définition mathématique rigoureuse à la notion de modèle thermodynamique (sous-variété de Legendre de la forme de Gibbs), comprendre en plus le sens des fonctions fondamentales (ce sont les fonctions génératrices) et leur différence avec les équations d'état (intégrales premières), nous avons vu que les relations de Maxwell s'obtiennent à partir des conditions d'intégrabilité.

Maintenant, que nous avons établi ce "dictionnaire" thermodynamique-structure de contact, nous allons pouvoir appliquer la théorie des transformations de contact pour générer de nouveaux modèles.

Chapitre 5

Détermination de hamiltoniens de contact (cas général)

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la construction d'un nouveau modèle thermodynamique à partir d'un modèle connu par transformation de contact.

La méthode présentée dans [54] est simple : prenons un modèle thermodynamique connu, par exemple le gaz parfait, ce modèle est une sous-variété de Legendre de la forme de Gibbs, si nous lui appliquons une transformation de contact nous obtenons une nouvelle sous-variété de Legendre, donc un nouveau modèle.

Nous avons vu au chapitre 2 que la transformation de contact est définie de manière unique par le choix d'une fonction f , appelée hamiltonien de contact.

Mrugala a démontré dans [54] que le hamiltonien de contact ne devait pas être identiquement nulle sur la sous-variété de Legendre initiale pour engendrer un nouveau modèle.

Nous nous sommes intéressé au problème inverse suivant : nous connaissons partiellement un modèle thermodynamique, par exemple une seule équation d'état, comment construire une transformation de contact et donc un hamiltonien de contact, qui permettra de définir entièrement le modèle.

Si l'équation d'état connue du modèle final est d'une certaine forme, nous avons établi le hamiltonien de contact permettant de transformer l'équation d'état du modèle initial de la même forme en celle du modèle final.

Nous verrons aussi que certains choix de fonctions f nous permettront d'interpréter certaines méthodes classiques [50] en thermodynamique pour construire des nouvelles équations d'état comme des transformations de contact.

5.1 Introduction : Formalisation du problème

Dans ce chapitre, nous allons voir comment en appliquant la transformation de contact définie au chapitre 2 dans l'espace des paramètres thermodynamiques, nous pouvons transformer les équations d'état d'un système en équations d'état associées à un autre système.

Le problème est le suivant :

Retrouver l'ensemble des équations d'état d'un modèle thermodynamique connaissant une des équations et connaissant l'ensemble des équations d'état d'un autre modèle.

Dans le chapitre 6, nous développeront le cas particulier du problème pVT , c'est à dire connaissant une équation liant la pression, le volume, la température et le nombre de moles. Nous allons construire, dans ce cas-là, des hamiltoniens de contact permettant cette transformation.

Les différents modèles thermodynamiques sont des sous-variétés de Legendre de la forme de Gibbs. La transformation de contact, définie précédemment, engendre, à partir d'une sous-variété de Legendre, des familles à un paramètre de sous-variétés de Legendre.

Nous allons étudier dans ce chapitre comment à partir d'un modèle thermodynamique connu, nous pouvons construire un nouveau modèle. Dans la pratique, nous prenons comme modèle initial le gaz parfait et nous construisons les modèles classiques de la thermodynamique (cubique, Viriel, Benedict-Webb-Rubin...) à partir de celui-ci.

Afin d'alléger les formules, tous les exemples seront traités en prenant pour variété de départ la variété associée au gaz parfait. Cependant, les théorèmes et propositions sont vraies quelques soit la variété de départ.

Nous allons tout d'abord récrire la transformation de contact dans nos coordonnées thermodynamiques. A la transformation de contact est associé le champ de vecteurs (voir proposition 2.2 page 49):

$$X_f = \left(f \Leftrightarrow p \frac{\partial f}{\partial p} \Leftrightarrow T \frac{\partial f}{\partial T} \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{n-2} \mu_i \frac{\partial f}{\partial \mu_i} \right) \frac{\partial}{\partial U} + \left(\frac{\partial f}{\partial P} \right) \frac{\partial}{\partial V} + \left(p \frac{\partial f}{\partial U} \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial V} \right) \frac{\partial}{\partial p} \\ + \left(\Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial T} \right) \frac{\partial}{\partial S} + \left(T \frac{\partial f}{\partial U} + \frac{\partial f}{\partial S} \right) \frac{\partial}{\partial T} + \sum_{i=1}^{n-2} \left(\left(\frac{\partial f}{\partial \mu_i} \right) \frac{\partial}{\partial N^i} + \left(\mu_i \frac{\partial f}{\partial U} + \frac{\partial f}{\partial N^i} \right) \frac{\partial}{\partial \mu_i} \right)$$

Le système différentiel (2.31 page 52) devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dU}{dt} = f \Leftrightarrow P \frac{\partial f}{\partial P} \Leftrightarrow T \frac{\partial f}{\partial T} \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{n-2} \mu_i \frac{\partial f}{\partial \mu_i} \\ \frac{dV}{dt} = \frac{\partial f}{\partial p} \\ \frac{dS}{dt} = \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial T} \\ \frac{dp}{dt} = p \frac{\partial f}{\partial U} \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial V} \\ \frac{dT}{dt} = T \frac{\partial f}{\partial U} + \frac{\partial f}{\partial S} \\ \frac{dN^i}{dt} = \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial \mu_i} \quad i = 1 \dots n \Leftrightarrow 2 \\ \frac{d\mu_i}{dt} = \mu_i \frac{\partial f}{\partial U} + \frac{\partial f}{\partial N^i} \quad i = 1 \dots n \Leftrightarrow 2 \end{array} \right. \quad (5.1)$$

Bien que cela ne soit pas nécessaire, nous allons prendre pour la plupart des exemples comme modèle de départ le gaz parfait et nous allons voir comment agit la transformation de contact sur ce gaz.

Nous supposons que les grandeurs thermodynamiques

$$U(0) = U_0, p(0) = p_0, V(0) = V_0, T(0) = T_0$$

$S(0) = S_0, N^i(0) = N_0^i, \mu_i(0) = \mu_{i0} \quad i = 1 \dots n \Leftrightarrow 2$ sont reliées par les équations d'état suivantes :

$$\begin{cases} p_0 V_0 = N_0 R T_0 \\ U_0 = N_0 R \int C_v(T_0) dT_0 \\ S_0 = N_0 R \int \frac{C_v(T_0)}{T_0} dT_0 + N_0 R \ln \left(\frac{V_0}{N_0} \right) \\ \mu_0 = R \int C_v(T_0) dT_0 \Leftrightarrow \frac{T_0 S_0}{N_0} + R T_0 \end{cases}$$

Nous marquons de l'indice 0 les variables pour faire apparaître le fait que ce sont nos conditions initiales.

Nous allons voir que les transformations de contact peuvent soit représenter les transformations quasi-statiques [54] agissant sur un gaz et donc décrire des phénomènes se passant dans le gaz, sans changer globalement celui-ci, soit changer les propriétés du gaz et permettre ainsi d'obtenir de nouvelles équations d'état et donc d'obtenir un nouveau modèle thermodynamique. C'est ce dernier type de transformation que nous avons essentiellement étudié dans cette thèse. En fait, nous remarquons que le champ de vecteur engendrant la transformation est déterminé uniquement par la donnée de la fonction, hamiltonien de contact, f et nous avons centré notre travail sur le choix de la fonction f par rapport à différents types de problèmes. Dans ce chapitre nous présentons des solutions pour des problèmes généraux, dans le chapitre suivant nous présenterons des méthodes de construction pour le cas particulier des problèmes pVT .

5.2 Homogénéité du champ

Sauf, lorsque nous traiterons explicitement du cas multi-composant, tous les exemples sont traités pour des modèles mono-composant. Il est d'usage, alors, en thermodynamique de ne pas écrire dans les équations, la variable N qui vaut 1. Seulement, si nous faisons de même pour la fonction f , alors la formule pour calculer le flot du potentiel chimique μ n'est plus valable et doit être adaptée. En effet celle-ci est

$$\frac{d\mu}{dt} = \mu \frac{\partial f}{\partial U} + \frac{\partial f}{\partial N}$$

Le terme $\frac{\partial f}{\partial N}$ vaut alors toujours 0, nous aurions deux valeurs différentes pour le champ de vecteurs selon la convention choisie. Nous devons reconstruire un champ de vecteur de

contact qui tient compte de cette convention.

Proposition 5.1 *Un hamiltonien de contact f est thermodynamiquement acceptable si et seulement si il est homogène de degré 1 par rapport aux variables extensives U, S, V, N .*

Démonstration Par réarrangement du système (5.1 page 108), nous pouvons extraire le système partiel suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dU}{dt} = f \Leftrightarrow p \frac{dV}{dt} + T \frac{dS}{dt} + \sum_{i=1}^{n-2} \mu_i \frac{dN^i}{dt} \\ \frac{dV}{dt} = \frac{\partial f}{\partial p} \\ \frac{dS}{dt} = \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial T} \\ \frac{dN^i}{dt} = \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial \mu_i} \quad i = 1 \dots n \Leftrightarrow 2 \end{array} \right. \quad (5.2)$$

D'où

$$f(U, S, V, N, T, p, \mu) = \frac{dU}{dt} + p \frac{dV}{dt} \Leftrightarrow T \frac{dS}{dt} \Leftrightarrow \mu \frac{dN}{dt}$$

Or, le membre de droite est homogène de degré 1, par rapport aux variables extensives U, S, V, N , pour un système thermodynamique, donc f l'est aussi. \square

La condition d'homogénéité partielle se traduit, pour f , par la relation d'Euler :

$$f = U \frac{\partial f}{\partial U} + S \frac{\partial f}{\partial S} + V \frac{\partial f}{\partial V} + N \frac{\partial f}{\partial N}$$

D'où,

$$N \frac{\partial f}{\partial N} = f \Leftrightarrow U \frac{\partial f}{\partial U} \Leftrightarrow S \frac{\partial f}{\partial S} \Leftrightarrow V \frac{\partial f}{\partial V}$$

Et lorsque $N = 1$, nous avons

$$\frac{\partial f}{\partial N} = f \Leftrightarrow u \frac{\partial f}{\partial u} \Leftrightarrow s \frac{\partial f}{\partial s} \Leftrightarrow v \frac{\partial f}{\partial v}$$

Où u, s, v sont les grandeurs molaires.

Il est d'usage, en thermodynamique des équations d'état mono-composant, de ne pas écrire N quand il vaut 1, c'est à dire de travailler dans un espace thermodynamique des phases de dimension 5 au lieu de 7, nous ferons de même pour l'évaluation de la fonction f . Seulement, la fonction n'est alors plus homogène par rapport à N et surtout nous devons utiliser un nouveau champ qui a ses 6 premières composantes égales à celles de X_f , et la dernière est :

$$X^\mu = f + \mu \frac{\partial f}{\partial u} \Leftrightarrow u \frac{\partial f}{\partial u} \Leftrightarrow s \frac{\partial f}{\partial s} \Leftrightarrow v \frac{\partial f}{\partial v}$$

obtenue en remplaçant le terme $\frac{\partial f}{\partial N}$ de la composante selon μ de X_f par sa valeur dans l'équation (5.2) . Au lieu de travailler avec les 7 équations du système différentiel (5.1), nous devons, pour la dernière, intégrer :

$$\boxed{\frac{d\mu}{dt} = f + \mu \frac{\partial f}{\partial u} \Leftrightarrow u \frac{\partial f}{\partial u} \Leftrightarrow s \frac{\partial f}{\partial s} \Leftrightarrow v \frac{\partial f}{\partial v}} \quad (5.3)$$

Remarque 5.1 Par réarrangement des termes de l'équation précédente, nous obtenons :

$$\frac{d\mu}{dt} = f \Leftrightarrow s \frac{dT}{dt} + v \frac{dp}{dt} \quad (5.4)$$

Et nous avons ainsi une forme Gibbs-Duhem généralisée

$$\boxed{\eta = d\mu + s dT \Leftrightarrow v dp \Leftrightarrow f dt} \quad (5.5)$$

En conclusion, lorsque que nous supposons que $N = 1$ dans f , nous devons calculer le flot en prenant pour coordonnées du potentiel chimique molaire l'équation (5.3) et le système de contact devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{du}{dt} = f \Leftrightarrow p \frac{\partial f}{\partial p} \Leftrightarrow T \frac{\partial f}{\partial T} \Leftrightarrow \mu \frac{\partial f}{\partial \mu} \\ \frac{dv}{dt} = \frac{\partial f}{\partial p} \\ \frac{ds}{dt} = \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial T} \\ \frac{dp}{dt} = p \frac{\partial f}{\partial u} \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial v} \\ \frac{dT}{dt} = T \frac{\partial f}{\partial u} + \frac{\partial f}{\partial s} \\ \frac{dN}{dt} = \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial \mu} \\ \frac{d\mu}{dt} = f + \mu \frac{\partial f}{\partial u} \Leftrightarrow u \frac{\partial f}{\partial u} \Leftrightarrow s \frac{\partial f}{\partial s} \Leftrightarrow v \frac{\partial f}{\partial v} \end{array} \right. \quad (5.6)$$

Exemple 5.1 (Passage du gaz parfait à Van der Waals) La fonction f

$$f = Nbp \Leftrightarrow \frac{N^2 a}{V} + \frac{N^3 abt}{V^2}$$

est thermodynamiquement acceptable, et est associée à une transformation de contact qui transforme un gaz parfait en un gaz de Van der Waals (voir le chapitre 6). Mais

$$f_1 = bp \Leftrightarrow \frac{a}{v} + \frac{abt}{v^2}, (f \text{ avec } N = 1, v \text{ le volume molaire})$$

ne convient pas. En effet, en utilisant cette fonction, nous transformons bien l'équation pVT du gaz parfait en l'équation pVT de Van der Waals, mais l'équation du potentiel

chimique reste inchangée, nous ne retrouvons pas celle de Van der Waals, à moins d'utiliser l'équation modifié (5.3)

$$\frac{d\mu}{dt} = f_1 \Leftrightarrow v \frac{df_1}{dv} = bp \Leftrightarrow 2\frac{a}{v} + 3\frac{abt}{v^2}$$

◇

5.3 Application de Legendre et changement de potentiel

Nous avons vu au paragraphe 3.2, qu'il existe plusieurs représentations énergétiques d'une forme de Gibbs, nous pouvons passer d'une équation potentielle à une autre par une transformation de contact.

Ainsi si nous voulons passer de la forme de Gibbs, $\omega_U = dU \Leftrightarrow TdS + pdV \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{n-2} \mu_i dN^i$, associée à l'énergie libre à la forme de Gibbs, $\omega_H = dH \Leftrightarrow TdS \Leftrightarrow Vdp \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{n-2} \mu_i dN^i$, associée à l'enthalpie, il existe une transformation de contact et un hamiltonien de contact f .

L'application de Legendre :

$$\alpha : (U_0, S_0, V_0, N_0^i, T_0, p_0, \mu_{i_0}) \mapsto (U_0 + p_0V_0, S_0, \Leftrightarrow p_0, N_0^i, T_0, V_0, \mu_{i_0})$$

En prenant en compte que $H = U + pV$, nous montrons que la forme de Gibbs au point transformé vaut

$$dH \Leftrightarrow TdS \Leftrightarrow Vdp \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{n-2} \mu_i dN^i$$

La transformation est une transformation de contact :

$$\alpha^*(dH \Leftrightarrow TdS \Leftrightarrow Vdp \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{n-2} \mu_i dN^i) = dU_0 \Leftrightarrow T_0dS_0 + p_0dV_0 \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{n-2} \mu_{i_0} dN_0^i$$

Cette transformation peut-être exprimée comme une transformation infinitésimale particulière obtenue à l'aide du hamiltonien de contact suivant :

$$f_H = \frac{1}{2}(c_1p^2 + c_2V^2)$$

où c_1 et c_2 sont deux constantes arbitraires telles que c_1p^2 et c_2V^2 soient de la dimension d'une énergie, c'est à dire que c_1 est de la même dimension que $\frac{V}{P}$ et c_2 que $\frac{P}{V}$. Nous remarquons que le produit c_1c_2 est sans dimension. Nous pouvons choisir c_1 et c_2 unitaires. c'est à dire $c_1 = 1\text{Joule}/Pa^2$ et $c_2 = 1\text{Joule}/m^6$.

La transformation associée, obtenue par intégration du champ de contact X_f , est :

$$\alpha_t : (U_0, S_0, V_0, N_0^i, T_0, p_0, \mu_{i_0}) \mapsto (U(t), S(t), V(t), N^i(t), T(t), p(t), \mu_i(t))$$

avec, en tenant compte de $c_1c_2 = 1$:

$$\left\{ \begin{array}{l} U(t) = U_0 + \frac{1}{4}(V_0^2 \Leftrightarrow p_0^2) \sin(2c_1c_2t) \Leftrightarrow \frac{1}{2}p_0V_0 \cos(2c_1c_2t) + \frac{1}{2}p_0V_0 \\ S(t) = S_0 \\ V(t) = V_0 \cos(c_1c_2t) + p_0 \sin(c_1c_2t) \\ N^i(t) = N_0^i \\ T(t) = T_0 \\ p(t) = p_0 \cos(c_1c_2t) \Leftrightarrow V_0 \sin(c_1c_2t) \\ \mu_i(t) = \mu_{i_0} \end{array} \right.$$

Nous retrouvons la transformation de Legendre pour $t = \frac{\pi}{2}$.

De la même façon, avec la fonction $f_A = \frac{1}{2}(c_3T^2 + c_4S^2)$, nous passons à la forme de Gibbs associée à l'énergie libre A et avec $f_G = f_H + f_A$, à la forme de Gibbs associée à l'enthalpie libre G .

5.4 Transformations quasi-statiques

Conservation des équations d'état

Nous allons nous intéresser ici aux premiers types de transformation thermodynamique pouvant être décrit par les transformations de contact : les transformations quasi-statiques. Mrugala [54] [52] a montré que dans ce cas là, la fonction f doit être prise comme étant nulle sur la variété (voir le théorème 2.1 page 55).

En conséquence, si nous choisissons comme hamiltonien de contact une des équations d'état d'un gaz parfait écrite sous forme adaptée, la transformation associée va décrire un processus thermodynamique sur ce gaz.

Nous allons décrire sur un exemple comment agit la transformation. Nous partons de la variété du gaz parfait monoatomique dans M^7 :

$$\left\{ \begin{array}{l} p_0V_0 = N_0RT_0 \\ U_0 = \frac{3}{2}N_0RT \\ S_0 = \frac{3}{2}N_0R \ln \left(\frac{U_0}{N_0} \right) + N_0R \ln \left(\frac{V_0}{N_0} \right) \\ \mu_0 = \frac{5}{2}RT_0 \Leftrightarrow \frac{T_0S_0}{N_0} \end{array} \right. \quad (5.7)$$

Nous prenons pour fonction $f(U, V, S, N, p, T, \mu, t) = pV \Leftrightarrow NRT$, homogène de degré 1 en V, N , qui s'annule sur la variété considérée, nous avons alors

$$X_f = 0 \frac{\partial}{\partial U} + 0 \frac{\partial}{\partial T} \Leftrightarrow p \frac{\partial}{\partial p} \Leftrightarrow RT \frac{\partial}{\partial \mu} + NR \frac{\partial}{\partial S} + V \frac{\partial}{\partial V} + 0 \frac{\partial}{\partial N} \quad (5.8)$$

Les courbes intégrales de X_f sont fournies par la résolution du système suivant :

$$\frac{dU}{dt} = 0, \quad \frac{dV}{dt} = V, \quad \frac{dS}{dt} = NR, \quad \frac{dp}{dt} = \Leftrightarrow p, \quad \frac{dT}{dt} = 0, \quad \frac{dN}{dt} = 0, \quad \frac{d\mu}{dt} = \Leftrightarrow RT \quad (5.9)$$

D'où

$$U(t) = U_0, \quad V(t) = V_0 \exp(t), \quad S(t) = S_0 + N_0 R t, \quad p(t) = p_0 \exp(\Leftrightarrow t) \quad (5.10)$$

$$T(t) = T_0, \quad N(t) = N_0, \quad \mu(t) = \mu_0 \Leftrightarrow RT_0 t$$

Pour simplifier l'écriture, nous ne noterons pas explicitement la dépendance en t des variables. En reportant les valeurs de $U_0, V_0, S_0, T_0, p_0, N_0$ et μ_0 en fonction de U, V, S, T, p, N et μ dans les relations définissant la variété du gaz parfait monoatomique (5.1), nous obtenons :

$$\begin{cases} \underline{p \exp(t) V \exp(\Leftrightarrow t)} = NRT \\ U = \frac{3}{2} NRT \\ S \Leftrightarrow NRT = \frac{3}{2} NR \ln \left(\frac{U}{N} \right) + NR \ln \left(\frac{V}{N} \right) \Leftrightarrow NRT \\ \underline{\mu + RTt} = \frac{5}{2} RT \Leftrightarrow \frac{T(S \Leftrightarrow NRT)}{N} \end{cases} \quad (5.11)$$

En simplifiant les termes soulignés, nous voyons que, dans ce cas, toutes les équations d'état du gaz parfait monoatomique sont conservées le long des courbes intégrales du champ X_f .

En effet, $f(U, V, S, N, p, T, \mu, t) = pV \Leftrightarrow NRT = 0$ est une des équations d'état des gaz parfait. Donc $f^{-1}(0)$ est contenue dans la sous-variété de Legendre correspondant aux états d'équilibre d'un gaz parfait et, d'après le théorème de Mrugala (2.1 page 55), la transformation de contact engendrée transforme la sous-variété de Legendre en elle-même. L'équation (5.10) montre que la transformation peut être interprétée comme un processus de détente isotherme réversible avec un nombre constant de particules.

De même, en prenant pour fonction f , les fonctions $U \Leftrightarrow \frac{3}{2} NRT$, $\mu N \Leftrightarrow \frac{5}{2} NRT + TS$ et $U \Leftrightarrow \frac{3}{2} pV$ nous obtenons des transformations de contact représentant des processus respectivement isochore, isobare et adiabatique [54].

Exemple 5.2 (Cycle de Carnot sur un gaz parfait) Le cycle de Carnot est un enchaînement de quatre processus thermodynamiques quasi-statiques : une transformation isotherme, une transformation adiabatique, une nouvelle transformation isotherme, puis

une nouvelle adiabatique. Chaque transformation peut être décrit par une transformation de contact, dont les hamiltoniens de contact sont

$$f_T = pV \Leftrightarrow RT$$

pour les transformations isothermes.

$$f_Q = U \Leftrightarrow \frac{c_v pV}{R}$$

pour les transformations adiabatiques. Le cycle se décrit ainsi :

1. Nous partons d'un point $x_0 = (U_0, S_0, V_0, T_0, p_0)$ du gaz parfait, nous intégrons le long du champ X_{f_T} pendant un temps ρ jusqu'à un point x_1 ,
2. Nous repartons du point x_1 , en intégrant le long du champ X_{f_Q} pendant un temps τ jusqu'à un point x_2 ,
3. De x_2 , nous passons à x_3 , par intégration le long du champ X_{f_T} pendant un temps $\Leftrightarrow \rho$,
4. Enfin, en intégrant pendant un temps $\Leftrightarrow \tau$, le long du champ X_{f_Q} , nous revenons à x_0 ◇

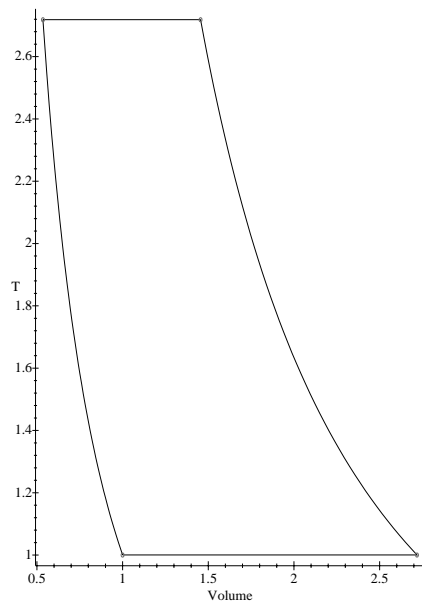


FIG. 5.1 – Diagramme V - T d'un cycle de Carnot

Proposition 5.2 Soient f_i un ensemble de fonctions s'annulant sur une sous-variété de Legendre \mathcal{S} , alors le hamiltonien de contact

$$f = \sum_i \phi_i(t) f_i$$

engendre une transformation de contact quasi-statique sur \mathcal{S} . où les $\phi_i(t)$ sont des fonctions arbitraires du paramètre d'intégration.

Démonstration La proposition se démontre immédiatement par application du théorème (2.1). En effet le hamiltonien de contact f construit dans la proposition est nulle sur la sous-variété \mathcal{S} . \square

Nous allons, en appliquant la proposition, pouvoir décrire un cycle thermodynamique quasi-statique pour un système à l'aide d'une seule transformation de hamiltonien de contact dépendant de t .

Par exemple, nous savons décrire un cycle de Carnot par enchaînement de quatre transformations de contact, nous allons pouvoir approximer ce cycle par une seule transformation. Nous n'allons pas développer ici une méthode pour décrire un cycle par une seule transformation, mais présenter une voie qui permettrait d'y arriver.

Notre idée pour approximer un cycle est de choisir un hamiltonien de contact construit comme dans la proposition (5.2) en prenant comme fonctions f_i les fonctions correspondants aux hamiltoniens de contact qui permettent de décrire chaque étape du cycle et pour les fonctions $\phi(t)$ des fonctions périodiques.

Nous avons essayer cette idée pour approximer le cycle de Carnot, en prenant comme fonctions périodiques les fonctions trigonométriques, c'est à dire, la transformation de contact associée au hamiltonien de contact suivant :

$$f = (pV \Leftrightarrow RT)A \cos(t) + (U \Leftrightarrow \frac{c_v pV}{R})B \sin(t)$$

où A et B sont des constantes. Nous présentons le cycle obtenu par rapport au cycle de Carnot sur la figure (5.4) Cette méthode d'approximation d'un cycle par une transformation est en cours de développement, d'autres choix de fonctions $\phi(t)$ et $\psi(t)$ que ceux des fonctions cos et sin pourraient donner des meilleurs résultats que ceux obtenus actuellement.

Nous allons maintenant montrer qu'à partir d'un gaz parfait monoatomique, nous pouvons retrouver les équations d'état d'un gaz parfait général.

5.5 Transformation générale: génération de nouveaux modèles

Nous allons décrire ici comment à partir d'un modèle thermodynamique connu, c'est-à-dire à partir d'une sous-variété de Legendre de la forme de Gibbs, nous pouvons construire un nouveau modèle. Nous allons commencer par un exemple montrant comment passer du

Cycle de Carnot

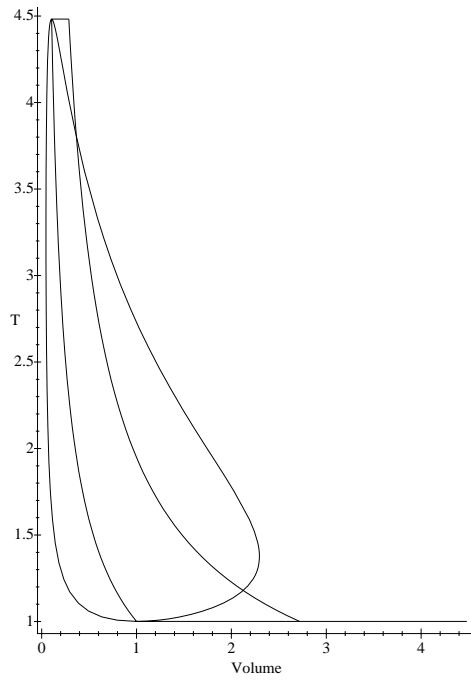


FIG. 5.2 – *Approximation d'un cycle de Carnot par une transformation de contact unique*

gaz parfait monoatomique au gaz parfait général. Nous verrons ainsi les différentes étapes de la construction. Il est évident, grâce au théorème (2.1) que la fonction f ne doit pas être identiquement nulle sur la sous-variété de Legendre initiale.

5.5.1 Construction d'un gaz parfait général

Nous prenons, au départ, un gaz composé de molécules ponctuelles, sans structure interne et sans interactions (gaz idéal monoatomique). Pour ce gaz :

$$pV = NRT, \quad U_0(T) = \frac{3}{2}NRT \quad (5.12)$$

Nous cherchons à transformer le modèle précédent en un modèle où l'équation des gaz parfaits est conservée mais où la cause de variation de l'énergie interne est le changement de structure moléculaire avec la température (c'est-à-dire avec l'énergie cinétique des molécules).

Nous ferons l'hypothèse que f ne dépend que de T . Nous déduisons du système différentiel (5.1 page 108) que les seules grandeurs non invariantes par le flot de X_f sont U et S . En particulier, T est constante sur une orbite du flot.

Nous posons la coordonnée en U du flot :

$$U(t) = U(0) + tk(T) \quad (5.13)$$

En dérivant U par rapport à t , on obtient :

$$\frac{d}{dt}U = k(T) + t \frac{dk}{dt} = k(T) \quad (5.14)$$

car k ne dépend pas de t .

D'après l'équation(5.1), cette dérivée est égale à :

$$\frac{d}{dt}U = f \Leftrightarrow T \frac{df}{dT} \quad (5.15)$$

Donc f est solution de l'équation différentielle :

$$f \Leftrightarrow T \frac{df}{dT} = k(T) \quad (5.16)$$

Dérivant par rapport à T , on obtient :

$$\frac{d^2 f}{dT^2} = \Leftrightarrow \frac{1}{T} \frac{dk}{dT} \quad (5.17)$$

qui, après intégration, conduit à :

$$f = \Leftrightarrow T \int \frac{k(T)}{T^2} dT$$

À partir de $\frac{d}{dt}S = \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial T}$, nous en déduisons l'expression de l'entropie S d'un gaz parfait général :

$$S(t) = S(0) + t \left(\frac{k(T)}{T} + \int \frac{k(T')}{T'^2} dT' \right)$$

Cet exemple a mis en évidence les différentes étapes de la détermination de f que nous rappelons :

- identifier le point objectif sur la sous-variété finale en fonction du point initial (de la manière la plus simple). Par exemple, nous cherchons à associer à une équation d'état connue d'un modèle l'équation d'état d'un autre modèle : cela donne le flot φ_t (ou certaines de ses composantes) ;
- déduire X_f (ou certaines de ses composantes) ;
- déduire les invariants du flot et donc les variables dont f ne dépend pas ;
- écrire les équations aux dérivées partielles que doit vérifier f , à partir de l'expression de X_f en fonction de f ;
- résoudre ces équations pour calculer l'hamiltonien de contact f ;
- intégrer le long du flot pour déterminer toutes les équations d'état.

Nous voyons que notre problème du choix de la fonction f s'est ramené ici à deviner certaines composantes du flot. Cette démarche peut se généraliser à d'autres équations d'état, nous allons chercher comment passer d'un modèle entièrement connu à un modèle partiellement connu, c'est-à-dire dont toutes les équations d'état ne pas connues. La démarche revient à substituer dans les équations d'état à l'instant $t = 0$, les valeurs des variables par la transformation inverse, de manière que l'on ait à l'instant $t = 1$ les nouvelles équations d'état désirées. Nous obtenons ainsi les valeurs de certaines composantes du flot pour les deux instants 0 et 1, pour trouver la valeur à l'instant t , nous allons interpoler.

5.6 Détermination à l'aide des fonctions génératrices

Dans ce paragraphe, nous allons voir que par application du théorème 2.2 page 59, nous pouvons construire simplement le hamiltonien de contact permettant de passer d'une sous-variété à une autre lorsque nous connaissons une fonction génératrice pour chacune d'entre elle, donc lorsque nous connaissons une des équations fondamentales.

Dans ce paragraphe, pour simplifier les équations, nous travaillerons dans M^5 , avec les variables thermodynamiques U, S, V, T, p et la forme de Gibbs suivante :

$$\omega = dU \Leftrightarrow TdS + pdV$$

Génération de modèles thermodynamiques par hamiltonien de contact

Introduction :

En reliant le théorème 2.2 page 59 et la proposition 4.1 page 100, nous avons immédiatement le

Théorème 5.1 Soient deux systèmes thermodynamiques \mathcal{S}_0 et \mathcal{S}_1 , nous indiquerons respectivement par 0 et 1 leurs équations fondamentales. Les hamiltoniens de contact suivants :

$$\begin{aligned} f(S, V) &= U_1(S, V) \Leftrightarrow U_0(S, V) \\ f(V, T) &= A_1(V, T) \Leftrightarrow A_0(V, T) \\ f(p, T) &= G_1(p, T) \Leftrightarrow G_0(p, T) \\ f(S, p) &= H_1(S, p) \Leftrightarrow H_0(S, p) \end{aligned}$$

transforment continûment \mathcal{S}_0 en \mathcal{S}_1 .

Remarque 5.2 1. Si nous ne connaissons pas pour les deux systèmes thermodynamiques l'équation fondamentale dans le même système de variables, nous pouvons effectuer une première transformation de contact (voir le paragraphe 5.3) pour avoir la même équation.

2. Les fonctions peuvent être multivaluées. ◇

Démonstration Le résultat est, comme annoncé précédemment, la combinaison du théorème 2.2 et de la proposition 4.1. □

Ce résultat a été trouvé en recherchant le lien entre les fonctions génératrices et les hamiltoniens de contact.

Nous appelons substance simplissime, le système défini par les équations d'état

$$U = 0, S = 0, p = 0$$

Les coordonnées V, T étant libres. Il est clair que ces 3 équations définissent une sous-variété de Legendre de M^5 .

Lorsque nous cherchons un hamiltonien de contact permettant d'engendrer à partir de la substance simplissime un nouveau modèle en conservant fixe deux grandeurs non conjuguées, par exemple le volume et la température, nous retrouvons l'équation fondamentale de Gibbs associée, par exemple $A(V, T)$.

Nous allons ensuite généraliser ce résultat pour la transformation d'un modèle en un autre et nous développerons le calcul pour $f(V, T) = A_1(V, T) \Leftrightarrow A_0(V, T)$

1. Transformation de la substance simplissime en un autre modèle

Nous cherchons un hamiltonien de contact f dépendant uniquement du volume et de la température.

Nous supposons qu'à un instant t au cours de la transformation nous avons une interpolation entre les deux modèles, soit :

$$\begin{cases} U'(V, T, t) = U(V, T)t \\ S'(V, T, t) = S(V, T)t \\ p(V, T, t) = p(V, T)t \end{cases}$$

En sous-entendant la dépendance en (V, T) dans U' , S' et p' , nous avons bien

$$U'(0) = 0 \quad , \quad S'(0) = 0 \quad , \quad p'(0) = 0$$

et

$$U'(V, T, 1) = U(V, T) \quad , \quad S'(V, T, 1) = S(V, T) \quad , \quad p'(V, T, 1) = p(V, T)$$

Posons le système différentiel (5.1) associée à une transformation de contact [52] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dU'}{dt} = f \Leftrightarrow T \frac{\partial f}{\partial T} \\ \frac{dV'}{dt} = 0 \\ \frac{dS'}{dt} = \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial T} \\ \frac{dp'}{dt} = \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial V} \\ \frac{dT'}{dt} = 0 \end{array} \right. \quad (5.18)$$

Or

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dU'}{dt} = U(V, T) \\ \frac{dS'}{dt} = S(V, T) \\ \frac{dp'}{dt} = p(V, T) \end{array} \right. \quad (5.19)$$

Nous avons donc en identifiant

$$U(V, T) = f(V, T) + T \frac{dS}{dt} = f(V, T) + TS(V, T)$$

Soit

$$\boxed{f(V, T) = U(V, T) \Leftrightarrow TS(V, T) = A(V, T)}$$

Conclusion Cela justifie à posteriori l'hypothèse sur f : dépend uniquement du volume et de la température et prouve la proposition.

Nous avons donc le résultat annoncé, c'est à dire que la relation fondamentale de l'énergie libre d'un modèle thermodynamique est la fonction hamiltonien de contact permettant de transformer la substance simplissime en ce modèle.

2. Transformation d'un modèle en un autre

Démonstration Nous allons démontrer par le calcul le théorème (5.1), lorsque l'équation fondamentale choisie est l'énergie libre :

$$f(V, N, T) = A_1(V, N, T) \Leftrightarrow A_0(V, N, T)$$

Nous allons vérifier que le système

$$\left\{ \begin{array}{l} U_0(V, N, T) = A_0(V, N, T) \Leftrightarrow T \frac{\partial A_0(V, N, T)}{\partial T} \\ S_0(V, N, T) = \Leftrightarrow \frac{\partial A_0(V, N, T)}{\partial T} \\ p_0(V, N, T) = \Leftrightarrow \frac{\partial A_0(V, N, T)}{\partial V} \\ \mu_0(V, N, T) = \frac{\partial A_0(V, N, T)}{\partial N} \end{array} \right.$$

devient le système

$$\left\{ \begin{array}{l} U_1(V, N, T) = A_1(V, N, T) \Leftrightarrow T \frac{\partial A_1(V, N, T)}{\partial T} \\ S_1(V, N, T) = \Leftrightarrow \frac{\partial A_1(V, N, T)}{\partial T} \\ p_1(V, N, T) = \Leftrightarrow \frac{\partial A_1(V, N, T)}{\partial V} \\ \mu_1(V, N, T) = \frac{\partial A_1(V, N, T)}{\partial N} \end{array} \right.$$

par la transformation de contact définie dans le théorème.

Nous savons que $A_0(V, N, T) = U_0 \Leftrightarrow T S_0(V, N, T)$ et $A_1(V, N, T) = U_1 \Leftrightarrow T S_1(V, N, T)$

Nous avons à intégrer :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dU}{dt} = f \Leftrightarrow T \frac{\partial f}{\partial T} = U_1(V, N, T) \Leftrightarrow U_0(V, N, T) \\ \frac{dV}{dt} = 0 \\ \frac{dS}{dt} = \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial T} = S_1(V, N, T) \Leftrightarrow S_0(V, N, T) \\ \frac{dp}{dt} = \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial V} = P_1(V, N, T) \Leftrightarrow P_0(V, N, T) \\ \frac{dT}{dt} = 0 \\ \frac{dN}{dt} = 0 \\ \frac{d\mu}{dt} = \frac{\partial f}{\partial N} = \mu_1(V, N, T) \Leftrightarrow \mu_0(V, N, T) \end{array} \right. \quad (5.20)$$

Nous avons immédiatement $V(t) = V_0$, $T(t) = T_0$, $N(t) = N_0$, ils sont indépendants de t et par conséquent dans le système tout le membre de gauche est indépendant de t et l'intégration est immédiate si on suppose que

$$u(0) = u_0 , s(0) = s_0 , p(0) = p_0$$

et alors

$$\left\{ \begin{array}{l} u(t) = u_0 \Leftrightarrow U_0(V, N, T)t + U_1(V, N, T)t \\ s(t) = s_0 \Leftrightarrow S_0(V, N, T)t + S_1(V, N, T)t \\ p(t) = p_0 \Leftrightarrow P_0(V, N, T)t + P_1(V, N, T)t \end{array} \right.$$

Nous avons alors bien

$$u(1) = U_1(V, N, T) , s(1) = S_1(V, N, T) , p(1) = P_1(V, N, T)$$

Corollaire 5.1 *Pour deux modèles thermodynamiques donnés, les hamiltoniens de contact, construits comme l'intégrale de la différence des équations d'état obtenues par dérivation des équations fondamentales, engendrent une transformation de contact qui transforme le premier modèle en le deuxième. Il en est de même pour les hamiltoniens de contact obtenus par intégrale double des dérivées secondes.*

Les équations d'état concernées par le corollaire sont celles du tableau suivant :

$U = U(S, V, N^i)$	$A = A(V, N^i, T)$
$T = T(S, V, N^i)$	$S = S(T, V, N^i)$
$p = p(S, V, N^i)$	$p = p(V, N^i, T)$
$G = G(N^i, T, p)$	$H = H(S, N^i, p)$
$S = S(N^i, T, p)$	$T = T(S, N^i, p)$
$V = V(N^i, T, p)$	$V = V(S, N^i, p)$

Les hamiltoniens de contact associés à ces équations sont les suivants :

$$\begin{aligned}
& - f(S, V, N^i) = U_1(S, V, N^i) \Leftrightarrow U_0(S, V, N^i) \\
& - f(S, V, N^i) = \int \left(T_1(S, V, N^i) \Leftrightarrow T_0(S, V, N^i) \right) dS + \Phi(V, N^i) \\
& - f(S, V, N^i) = \int \left(p_1(S, V, N^i) \Leftrightarrow p_0(S, V, N^i) \right) dV + \Phi(S, N^i) \\
& - f(V, N^i, T) = A_1(V, N^i, T) \Leftrightarrow A_0(V, N^i, T) \\
& - f(V, N^i, T) = \int \left(S_1(V, N^i, T) \Leftrightarrow S_0(V, N^i, T) \right) dT + \Phi(V, N^i) \\
& - f(V, N^i, T) = \int \left(p_1(V, N^i, T) \Leftrightarrow p_0(V, N^i, T) \right) dV + \Phi(N^i, T) \\
& - f(N^i, T, p) = G_1(N^i, T, p) \Leftrightarrow G_0(N^i, T, p) \\
& - f(N^i, T, p) = \int \left(S_1(N^i, T, p) \Leftrightarrow S_0(N^i, T, p) \right) dT + \Phi(N^i, p) \\
& - f(N^i, T, p) = \int \left(V_1(N^i, T, p) \Leftrightarrow V_0(N^i, T, p) \right) dp + \Phi(N^i, T) \\
& - f(S, N^i, p) = H_1(S, N^i, p) \Leftrightarrow H_0(S, N^i, p) \\
& - f(S, N^i, p) = \int \left(T_1(S, N^i, p) \Leftrightarrow T_0(S, N^i, p) \right) dS + \Phi(N^i, p) \\
& - f(S, N^i, p) = \int \left(V_1(S, N^i, p) \Leftrightarrow V_0(S, N^i, p) \right) dp + \Phi(S, N^i) \\
& - f(V, N^i, T) = \int \int \left(\Leftrightarrow \frac{C_{v1}(V, N^i, T)}{T} + \frac{C_{v0}(V, N^i, T)}{T} \right) dT dT + T \Phi(V, N^i) + \Psi(V, N^i)
\end{aligned}$$

$$- f(N^i, T, p) = \int \int \left(\Leftrightarrow \frac{C_{p1}(V, N^i, T)}{T} + \frac{C_{p0}(V, N^i, T)}{T} \right) dTdT + T \Phi(N^i, p) + \Psi(N^i, p)$$

De plus, si nous connaissons pour le premier modèle des équations d'état associés à l'équation d'état déterminant le hamiltonien de contact, alors elles se transformeront en équations d'état pour le deuxième modèle.

Démonstration Le corollaire est l'application aux variables thermodynamiques du corollaire 2.2 page 64. \square

Exemple 5.3 Soient deux modèles thermodynamiques \mathcal{S}_0 , respectivement \mathcal{S}_1 , dont une des équations d'état, celle reliant l'entropie S au volume, au nombre de moles et à la température, est de la forme $S = S_0(V, N^i, T)$, respectivement $S = S_1(V, N^i, T)$, alors le hamiltonien de contact suivant :

$$f(V, T) = \int \left(S_1(V, N^i, T) \Leftrightarrow S_0(V, N^i, T) \right) dT + \Phi(V, N^i)$$

où Φ est une fonction arbitraire du volume et du nombre de moles, transforme la première équation d'état en la deuxième. De plus "les" autres équations d'état de \mathcal{S}_0 se transforment en équations d'état de \mathcal{S}_1 . \diamond

Remarque 5.3 Les hamiltoniens de contact du corollaire 5.1 page 64 sont construits soit à partir des équations fondamentales de la thermodynamique (voir page 88) soit à partir des équations d'état obtenues par dérivation de ces équations d'état (voir le tableau 3.1 page 89).

Si nous dérivons ces équations d'état, nous obtenons certains coefficients de réponse [10] et nous pouvons donc appliquer le procédé qui a permis de trouver les hamiltoniens de contact du corollaire 5.1 à ces coefficients de réponse (voir paragraphe 3.5), c'est à dire obtenir un hamiltonien de contact permettant de transformer un modèle en un autre par intégrale double des coefficients de réponse.

Cette méthode permet de trouver un hamiltonien de contact à partir des chaleurs spécifiques des deux modèles :

$$f(V, N^i, T) = \int \int \left(\Leftrightarrow \frac{C_{v1}(V, N^i, T)}{T} + \frac{C_{v0}(V, N^i, T)}{T} \right) dTdT + T \Phi(V, N^i) + \Psi(V, N^i)$$

$$f(N^i, T, p) = \int \int \left(\Leftrightarrow \frac{C_{p1}(N^i, p, T)}{T} + \frac{C_{p0}(N^i, p, T)}{T} \right) dTdT + T \Phi(N^i, p) + \Psi(N^i, p)$$

Les autres coefficients de réponse faisant intervenir des variables qui sont ne sont pas dans l'équation fondamentale d'origine, nous ne pouvons les considérer simplement comme dérivées secondes, par exemple dans la définition de la compressibilité isotherme

$$\kappa = \Leftrightarrow \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \Leftrightarrow \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T$$

le volume intervient en plus de la pression et de la température. \diamond

5.6.1 Application : la méthode de Lee-Kesler(1975) [43]

Un des choix de hamiltonien de contact du corollaire (5.1) correspond en fait à une méthode classique de construction d'équations d'état de la thermodynamique pratique, la méthode de Lee et Kesler. Cette fonction est :

$$f(T, p) = \int \left(V_1(T, p) \Leftrightarrow V_0(T, p) \right) dp$$

qui se calcule à partir des équations d'état $V(T, p)$ du gaz initial et final, de plus la transformation se fait à température et pression constante.

Après rappeler la méthode proposée par Lee et Kesler, nous verrons comment elle peut se décrire comme application des transformations de contact.

Description de la méthode de Lee et Kesler

Cette méthode, proposée par Lee et Kesler [43] est une méthode pour déterminer certaines grandeurs thermodynamiques relatives aux hydrocarbures non-polaires à partir de la connaissance de deux hydrocarbures de référence représentés par des équations d'état de formes similaires, avec des constantes différentes. En pratique, Lee et Kesler ont choisis le méthane et le n-octane, avec une équation du type Benedict-Webb-Rubin (BWR).

Le principe de la méthode repose sur une interpolation linéaire des grandeurs thermodynamiques à T_r et p_r fixés.

Nous utilisons le principe des états correspondants pour la température et la pression, c'est à dire en variables réduites :

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad p_r = \frac{p}{p_c}$$

où T_c et p_c sont la température et la pression critique. Lee et Kesler introduisent un volume réduit qui n'est pas celui des états correspondants mais qui s'obtient par

$$V_r = \frac{P_c V}{RT_c}$$

Ainsi pour déterminer le facteur de compressibilité :

$$Z = \frac{p_r V_r}{T_r} = \zeta(T_r, V_r)$$

Nous effectuons une interpolation linéaire sur Z

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(1)}} \left(Z^{(1)} \Leftrightarrow Z^{(0)} \right)$$

Le coefficient d'interpolation ω , appelé facteur acentrique, se calcule par ajustement sur la valeur de pression saturante, p_r^s et de la température réduite, ainsi :

$$\omega = \Leftrightarrow \log(p_r^s) \Leftrightarrow 1 \text{ pour } T_r = 0.7$$

Pour les fluides de référence, proposés par Lee et Kesler, nous avons

$$\omega^{(0)} = 0 \quad , \quad \omega^{(1)} = 0.3978$$

Si nous notons t le paramètre de déformation ,

$$t = \frac{\omega}{\omega^{(1)}}.$$

Alors $Z^{(0)}, Z^{(1)}$ sont donnés par la même équation BWR avec des constantes différentes. Nous avons :

$$Z = Z^{(0)} (1 \Leftrightarrow t) + t Z^{(1)} \quad (5.21)$$

et aussi :

$$V_r = (1 \Leftrightarrow t) V_r^{(0)} + t V_r^{(1)} \quad (5.22)$$

L'interpolation linéaire s'applique à toutes les grandeurs extensives, les grandeurs intensives restant fixes au cours de la transformation.

En résumé, les étapes de calcul sont :

1. Calcul de T_r, p_r pour le fluide réel
2. Calcul des racines en V_r de l'équation d'état réduite pour les deux fluides de référence

$$\frac{p_r V_r^{(0)}}{T_r} = \zeta_0(T_r, V_r^{(0)}), \quad \frac{p_r V_r^{(1)}}{T_r} = \zeta_1(T_r, V_r^{(1)})$$

3. Calcul de ω puis t
4. Calcul de Z pour le fluide réel par combinaison convexe (5.21)
5. Calcul des autres grandeurs thermodynamiques (d'écart) de la même façon; par exemple :

$$\frac{H \Leftrightarrow H^*}{RT_c} = (1 \Leftrightarrow t) \left(\frac{H \Leftrightarrow H^*}{RT_c} \right)^{(0)} + t \left(\frac{H \Leftrightarrow H^*}{RT_c} \right)^{(1)}$$

Remarques 5.1 – Dans la méthode proposée par Lee et Kesler, il n'y a pas d'équations d'état pVT explicite : pour calculer $p_r = \pi_t(T_r, V_r)$, nous devons résoudre (deux fois) les équations d'état des systèmes de référence en volume:

$$p_r = \pi_0(T_r, V_r^{(0)}) = \pi_1(T_r, V_r^{(1)})$$

puis calculer explicitement le volume du système :

$$V_r = (1 \Leftrightarrow t) V_r^{(0)} + t V_r^{(1)}$$

d'où, si $V_r^{(0)} = \pi_0^{-1}(T_r, p_r)$, $V_r^{(1)} = \pi_1^{-1}(T_r, p_r)$, l'exposant $\Leftrightarrow 1$ signifie l'inversion partielle par rapport à V_r , nous avons :

$$V_r(t, T_r, p_r) = (1 \Leftrightarrow t) \pi_0^{-1} + t \pi_1^{-1}$$

Cette expression est formelle car π_0^{-1} et π_1^{-1} sont en général implicites en T_r, p_r . De plus, si nous voulons la forme habituelle d'une équation pVT , il faudrait savoir inverser par rapport à p_r la combinaison linéaire de π_0^{-1} et de π_1^{-1} :

$$p_r(t, V_r, T_r) = ((1 \Leftrightarrow t) \pi_0^{-1} + t \pi_1^{-1})^{-1}$$

- Cette méthode est en fait une méthode générale d'interpolation verticale (au dessus de T, p) entre deux sous-variétés Legendriennes représentant des systèmes thermodynamiques "de référence" tel que
 - les variables intensives sont conservées.
 - les variables extensives sont interpolées linéairement. ◇

Interprétation de la méthode de Lee et Kesler par transformation de contact

- La méthode proposée repose sur une interpolation entre valeurs numériques, mais nous pouvons montrer que les calculs sont équivalents à appliquer une transformation de contact à température et pression fixe, soit avec le hamiltonien de contact du corollaire (5.1) :

$$f(T, p) = \int V_1(T, p) \Leftrightarrow V_0(T, p) dp$$

- La méthode de Lee et Kesler se faisant en variables réduites, nous devons précédemment effectuer deux transformations de contact pour se ramener à ces variables.

Lors de ces transformations, nous ne voulons pas changer de modèles, il faut donc qu'elles correspondent à des transformations quasi-statiques (le hamiltonien de contact doit s'annuler sur les sous-variétés de Legendre correspondant à ces modèles).

Les deux transformations correspondent respectivement à une détente (ou compression) isotherme et à un chauffage (ou refroidissement) isobare.

Pour une transformation isotherme, il faut

$$\frac{dT}{dt} = T \frac{\partial f}{\partial U} + \frac{\partial f}{\partial S} = 0$$

Une solution est :

$$f_a(U, S, T, p) = U \Leftrightarrow TS \Leftrightarrow a(T, p) \quad \text{avec } a(T, p) = \mathcal{A}(T, V(p, T))$$

où $\mathcal{A}(T, V)$ est l'énergie libre de Helmholtz,

Pour une transformation isobare, il faut

$$\frac{dp}{dt} = p \frac{\partial f}{\partial U} \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial V} = 0$$

Une solution est :

$$f_h(U, V, T, p) = U + pV \Leftrightarrow h(T, p) \quad \text{avec } h(T, p) = \mathcal{H}(S(p, T), V)$$

où $\mathcal{H}(S, V)$ est l'enthalpie.

Par définition de l'énergie libre de Helmholtz et de l'enthalpie, les fonctions f_a et f_h sont nulles pour un modèle thermodynamique donné. Nous vérifions de plus que

$$X_{f_a}^T = 0, \quad \text{et que } X_{f_h}^p = 0.$$

En outre, f_a (respectivement f_h) est indépendante de V (respectivement S) et linéaire en U

$$\Rightarrow X_{f_a}^p = p \quad \text{et } X_{f_h}^T = T.$$

Les autres composantes se calculent à partir de l'équation fondamentale associée à l'énergie interne $\mathcal{U}(S, V)$, il faut pour cela résoudre le système par rapport à V, S :

$$T = \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial S}(S, V), \quad p = \Leftrightarrow \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V}(S, V)$$

d'où les fonctions $\mathcal{V}(p, T)$ et $\mathcal{S}(p, T)$ et $a(T, p)$, $h(T, p)$.

En tenant compte de

$$S = \Leftrightarrow \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial T}, \quad p = \Leftrightarrow \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial V}$$

nous pouvons calculer les dérivées (nous pouvons calculer de la même façon celles de h) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial a}{\partial T} &= \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial T} + \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial V} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T} = \Leftrightarrow S \Leftrightarrow p \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T} \\ \frac{\partial a}{\partial p} &= \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial V} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial p} = \Leftrightarrow p \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial p} \end{aligned}$$

Les champs de contact correspondants sont :

$$\left\{ \begin{array}{ll} X_{f_a}|_{\mathcal{S}} & X_{f_h}|_{\mathcal{S}} \\ \frac{dU}{dt} = \Leftrightarrow p \left(p \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial p} + T \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T} \right) & T \left(p \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial p} + T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T} \right) \\ \frac{dS}{dt} = \Leftrightarrow p \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T} & T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T} \\ \frac{dV}{dt} = p \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial p} & \Leftrightarrow T \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial p} \\ \frac{dT}{dt} = 0 & T \\ \frac{dp}{dt} = p & 0 \end{array} \right.$$

Nous remarquons que les orbites de $X_{f_a}|_{\mathcal{S}}$ (respectivement $X_{f_h}|_{\mathcal{S}}$) sont paramétrées par p (respectivement T).

Pour calculer les flots, nous résolvons la composante en $p(t)$ (respectivement en $T(t)$) puis celle en V avec $V_0 = \mathcal{V}(p_0, T_0)$.

Soit pour le champ de contact X_{f_a}

$$\left(\begin{array}{l} \frac{dV}{dt} = p \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial p} \\ \frac{dT}{dt} = 0 \\ \frac{dp}{dt} = p \end{array} \right) \Rightarrow \varphi_t = \left(\begin{array}{l} V(t) = \mathcal{V}(p(t), T_0) \\ T(t) = T_0 \\ p(t) = p_0 e^t \end{array} \right)$$

Nous avons conservation par le flot φ_t de l'équation d'état $V = \mathcal{V}(p, T)$. Nous pourrions vérifier de même pour les autres équations d'état.

Pour obtenir les équations d'état en coordonnées réduites, nous posons :

$$e^t = p_r, \quad p_0 = p_c \Rightarrow V = \mathcal{V}(p_r, p_c, T)$$

La séquence des transformations de contact associées aux champs $X_{f_a}|_{\mathcal{S}}$ et $X_{f_h}|_{\mathcal{S}}$ transporte (T_c, p_c) au point (T_r, p_r) qui vérifie donc l'équation pVT réduite:

$$V := \mathcal{V}_r(T_r, p_r) = \mathcal{V}(T_r, T_c, p_r, p_c)$$

- Une fois, ces transformations préliminaires effectuées sur le modèle du méthane et du n-octane, nous pouvons transformer le modèle “réduit” du méthane d'équation BWR réduite en le modèle “réduit” du n-octane d'équation BWR par une transformation de contact d'hamiltonien de contact :

$$f(T, p) = \int \left(V_1(T, p) \Leftrightarrow V_0(T, p) \right) dp$$

- **Remarque 5.4** Les fonctions $V(T, p)$ peuvent être multivaluées lors de changements de phases ; il y a donc plusieurs hamiltoniens de contact lorsque nous sommes dans les zones de changements de phases. En pratique, les fonctions volumes sont tri-valuées lors des changements de phases, nous pouvons donc, pour une même température et une même pression, effectuer 9 différences correspondant à 9 hamiltoniens de contact. Nous ne savons pas actuellement comment traiter ce problème. \diamond

Généralisation de méthode de Lee-Kesler

La méthode de Lee-Kesler, vue comme transformation de contact à combinaison verticale se généralise facilement :

1. Soit au cas multi-composants avec :

$$f(T, p, x^i) = G_1(T, p, x^i) \Leftrightarrow G_0(T, p, x^i)$$

ou une des formules dérivées :

$$f(T, p, x^i) = \int \left(V_1(T, p, x^i) \Leftrightarrow V_0(T, p, x^i) \right) dp$$

2. Soit par utilisation d'autres variables thermodynamiques dans la combinaison verticale, comme le volume et la température avec un hamiltonien de contact calculé à partir de l'énergie d'Helmoltz (6.1):

$$f = A_1(V, T) \Leftrightarrow A_0(V, T)$$

3. Soit par combinaisons multiples ou en séquences : on combine deux systèmes $\mathcal{S}_0, \mathcal{S}_1$ dans le rapport σ , puis $\mathcal{S}_\sigma, \mathcal{S}_2$ dans le rapport t , en gardant fixes les mêmes variables.

Exemple 5.4 Cette méthode se rapproche de la méthode de Wu et Stiel :

Principe de la méthode de Wu et Stiel (1985)

Il s'agit d'une généralisation de Lee-Kesler par combinaisons de trois "systèmes" $\mathcal{S}_0, \mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2$ à T, p donnés (sur une même verticale), soit, en coordonnées barycentriques :

$$\mathcal{S} = t_0 \mathcal{S}_0 + t_1 \mathcal{S}_1 + t_2 \mathcal{S}_2, \quad t_0 + t_1 + t_2 = 1 \quad (5.23)$$

avec des équations d'état différentes pour chaque système : Un modèle type BWR pour le premier, \mathcal{S}_0 (méthane), également un modèle BWR, avec des constantes différentes pour \mathcal{S}_1 (octane), un modèle type Keenan pour le troisième, \mathcal{S}_2 (eau)

Dans l'équation (5.23), nous avons utilisés les notations de Wu et Stiel:

$$t_0 = 1 \Leftrightarrow \frac{\omega}{\omega^{(r)}} \Leftrightarrow Y \left(1 \Leftrightarrow \frac{\omega^{(w)}}{\omega^{(r)}} \right)$$

$$t_1 = \frac{\omega}{\omega^{(r)}} \Leftrightarrow Y \frac{\omega^{(w)}}{\omega^{(r)}}$$

$$t_2 = Y, \text{ coefficient de polarité}$$

Wu et Stiel donnent une interprétation, en termes de mélanges, des paramètres t_i : t_i est la fraction molaire de \mathcal{S}_i qu'il faut "mélanger" pour retrouver (approximativement) \mathcal{S} et le coefficient de polarité est la fraction molaire d'eau. \diamond

La combinaison verticale de q systèmes \mathcal{S}_i , $i = 1..q$ peut se décrire comme une séquence de combinaison verticale.

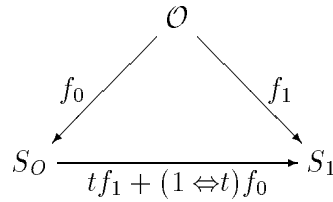
En partant de \mathcal{O} , la substance nulle, nous faisons agir

$f_0 = G_0 \Leftrightarrow 0$ de $t = 0$ à t_0 , en partant de \mathcal{O} nous obtenons $t_0 \mathcal{S}_0$.

Puis avec $f_1 = G_1 \Leftrightarrow 0$ de $t = 0$ à t_1 , en partant de $t_0 \mathcal{S}_0$ nous obtenons

$$t_0 (\mathcal{S}_0) \Big|_{(q^I, p_J)} + t_1 (\mathcal{S}_1) \Big|_{(q^I, p_J)}$$

où (q^I, p_J) sont les variables qui restent fixes au cours de la transformation.



En continuant ainsi, nous obtenons :

$$\mathcal{S} = \sum_{i=1}^q t_i (\mathcal{S}_i) \Big|_{(q^I, p_J)}$$

Toutes les interpolations étant linéaires et les coordonnées fixes étant les mêmes, le résultat est indépendant de l'ordre d'interpolation.

5.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié différentes applications des transformations de contact en thermodynamique. Nous pouvons les interpréter soit comme décrivant un processus quasi-statique pour un modèle soit comme un procédé de déformation continu

d'équations d'état au cours duquel le premier principe de la thermodynamique reste vérifié.

Dans le premier cas, Mrugała a démontré dans [54] que le hamiltonien de contact de la transformation devait être identiquement nulle sur la variété de départ. Nous proposons d'une part d'étudier des transformations en séquence pour décrire des cycles, d'autre part d'étudier le cas où les hamiltoniens de contact sont obtenus par combinaison de fonctions nulles sur la variété initiale et dont les coefficients dépendent du temps. Cette dernière approche n'est pas finalisée, les résultats ne sont pas encore probant et mériterait d'être développer.

Construire des nouveaux modèles thermodynamiques par transformation de contact était notre problème original. Nous nous sommes demandé s'il était possible de trouver, pour un type d'équations d'état données, un hamiltonien de contact et donc une transformation de contact, permettant de transformer une équation de ce type d'un modèle initial en l'équation du même type d'un nouveau modèle. Dans ce chapitre, nous avons vu que si les équations d'état recherchées étaient du type de celles présentées dans le tableau 3.1 alors nous pouvions effectivement construire un tel hamiltonien de contact et surtout nous avons montré comment le construire.

Nous n'apportons pas une solution pour toutes les équations d'état. Grâce a l'équivalence en thermodynamique entre la représentation entropique et la représentation énergétique, nous pouvons ajouter à la liste des équations d'état, les équations fondamentales de la représentation entropique et les équations d'état obtenues par dérivation de celles-ci

Pour les équations d'état où nous n'avons pas de résultats généraux, nous pouvons essayer d'utiliser la méthode de construction par identification appliquée dans ce chapitre pour construire un gaz parfait général et qui sera développée dans le chapitre suivant pour les équations type pVT .

Chapitre 6

Détermination d'hamiltoniens de contact pour les équations pVT

Les équations d'état type pVT sont des équations thermodynamiques reliant la pression, le volume, la température et le nombre de moles. Elles ont été très étudiées dans la pratique, en effet elles relient des grandeurs facilement mesurables. On trouve dans la littérature thermodynamique des dizaines d'équations pVT et souvent les modèles sont construits à partir d'elles.

L'intérêt des équations pVT correspond à des problèmes pratiques et à des applications importantes dans l'industrie pétrolière.

La plupart des équations pVT développées en thermodynamique reposent sur une hypothèse implicite : la pression est une fonction explicite du volume, de la température et du nombre de moles. Elles sont souvent été construites par adaptation de l'équation de Van der Waals.

Le but de ce chapitre est de déterminer des hamiltoniens de contact f permettant de retrouver les équations d'état classiques de la thermodynamique ou, plus exactement, de retrouver l'équation d'état reliant la pression P , le volume V , la température T , supposée connue et d'établir les autres équations d'état associées à partir d'un modèle thermodynamique connu.

C'est à dire nous avons deux systèmes thermodynamiques, \mathcal{S}_0 et \mathcal{S}_1 , nous connaissons toutes les équations d'état de \mathcal{S}_0 et seulement l'équation pVT de \mathcal{S}_1 , nous cherchons à trouver une transformation de contact qui va nous permettre de retrouver l'équation pVT de \mathcal{S}_1 à partir de celle de \mathcal{S}_0 .

Pour cela, bien évidemment, la fonction f devra être non identiquement nulle sur la variété de départ.

Une fois trouvé ce hamiltonien de contact, nous pourrons appliquer la transformation aux autres équations d'état de \mathcal{S}_0 et nous aurons alors les autres équations d'état de \mathcal{S}_1 .

Nous verrons qu'il existe bien des manières différentes pour passer de \mathcal{S}_0 à \mathcal{S}_1 et ce pour des fonctions "raisonnables", c'est à dire que nous pouvons construire simplement.

De plus, les hamiltoniens de contact, que nous proposons, engendrent des champs de vecteurs dont nous pouvons calculer explicitement le flot.

6.1 Méthode par combinaison verticale

Dans le cas spécifique des équations pVT , nous allons appliquer le corollaire 5.1 (page 123) du théorème 5.1 page 119

Corollaire 6.1 *Soit un système \mathcal{S}_0 ayant $p = P_0(V, N, T)$ pour équation d'état reliant la pression p , le volume V , la température T et le nombre de moles N et un autre système \mathcal{S}_1 ayant $p = P_1(V, N, T)$ pour équation d'état reliant la pression p , le volume V , la température T et le nombre de moles N . Alors la transformation de contact engendrée par le hamiltonien de contact $f(V, N, T)$ suivant*

$$f(V, N, T) = \int_V^\infty (P_1(V', N, T) \Leftrightarrow P_0(V', N, T)) dV' + \Phi(N, T)$$

transforme l'équation d'état P_0 en P_1 . Les autres équations d'état de \mathcal{S}_0 sont transformées en équations d'état de \mathcal{S}_1 .

La borne infinie de l'intégrale dans le corollaire repose sur le postulat thermodynamique suivant : la pression tend vers zéro quand le volume tend vers l'infini.

Nous avons $\lim_{V \rightarrow \infty} f = \Phi(N, T)$, pour déterminer la fonction $\Phi(N, T)$, il faut d'autres informations, que l'équation d'état $p = P_1(V, N, T)$, sur le système \mathcal{S}_1 .

Démonstration Nous travaillons en variables V, T , nous allons donc, à partir des résultats du théorème 5.1 (page 123), prendre le hamiltonien de contact suivant :

$$f(V, N, T) = A_1(V, N, T) \Leftrightarrow A_0(V, N, T) \quad (6.1)$$

or $P_i = \frac{\partial A_i(V, N, T)}{\partial V}$, $i = 0, 1$, donc, par intégration

$$A_i(V, N, T) = \int_V^\infty P_i(V', N, T) dV' + \Phi(N, T), \quad i = 0, 1$$

En substituant dans 6.1, nous obtenons

$$f(V, N, T) = \int_V^\infty (P_1(V', N, T) \Leftrightarrow P_0(V', N, T)) dV' + \Phi(N, T)$$

Nous pouvons aussi vérifier par le calcul le résultat, indépendamment du théorème.

Nous allons uniquement nous intéresser aux composantes du champ générateur de la transformation de contact correspondant aux variables p, V, T et N c'est à dire trouver

f à partir de

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dV}{dt} = 0 \\ \frac{dp}{dt} = \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial V} = p_1(V, N, T) \Leftrightarrow P_0(V, N, T) \\ \frac{dT}{dt} = 0 \\ \frac{dN}{dt} = 0 \end{array} \right. \quad (6.2)$$

Par intégration, nous obtenons le résultat souhaité.

A la fin de l'intégration nous obtenons ainsi une famille de système lié à une équation d'état pVT donnée, le choix de la fonction $\Phi(T)$ dépendre de conditions annexes, notamment $\frac{\partial S}{\partial T}$ et nous permettra de choisir un modèle.

6.2 Hamiltonien de contact dépendant du temps

Introduction

Nous appellerons temps le paramètre t d'intégration de la transformation de contact, même s'il ne s'agit pas d'un temps physique, nous allons supposer qu'à l'instant $t = 0$ nous avons le premier système avec la première équation et nous allons chercher un champ de contact, donc un hamiltonien de contact tel qu'à l'instant $t = 1$, l'équation pVT de \mathcal{S}_0 se transforme en l'équation pVT de \mathcal{S}_1 , nous n'imposons pas de condition pour les autres équations d'état. De plus, nous allons chercher la transformation telle qu'à chaque instant t l'équation transformée de l'équation pVT de départ soit elle aussi une équation pVT .

Lemme 6.1 *Toute équation d'état résolue en p , c'est à dire telle que $p = \pi(V, N_i, T)$, peut s'écrire sous la forme*

$$(p + A)(V \Leftrightarrow B) \Leftrightarrow N_i RT = 0$$

où $A = A(V, N_i, T)$, est une fonction de la température, du volume, du nombre de moles de chaque composante N_i et $B = B(N_i, T)$.

Démonstration Il suffit de poser

$$A((V, N_i, T) = \frac{N_i RT}{(V \Leftrightarrow B(N_i, T))} \Leftrightarrow \pi(V, N_i, T)$$

et $B(N_i, T)$ est une fonction choisie arbitrairement. □

Remarque 6.1 Le choix de l'expression du lemme est guidé par des considérations physiques.

Par analogie avec l'équation de Van der Waals et pour des raisons de dimension évidentes, la grandeur A ayant la dimension physique d'une pression et B celle d'un volume, nous appellerons le terme $A(V, N_i, T)$ terme de pression interne et le terme $B(N_i, T)$ covolume.

On en déduit les choix que l'on fera dans la pratique pour la fonction $B(N_i, T)$: soit Nb lorsqu'il y a dans l'équation pVT recherchée un covolume exprimé (par exemple type Adachi-Lu-Sugie) soit 0 lorsque ce n'est pas le cas (par exemple type Viriel). \diamond

Hypothèses : Nous allons supposer que l'équation pVT de \mathcal{S}_0 est sous la forme du lemme :

$$\Pi_0(V, N_i, T, p) \equiv (p + A_0) (V \Leftrightarrow B_0) \Leftrightarrow N_i RT = 0$$

où $A_0 = A_0(V, N_i, T)$, est une fonction de la température, du volume, du nombre de moles de chaque composante i $B_0 = B_0(N_i, T)$.

Et l'équation pVT de \mathcal{S}_1 est sous la forme du lemme :

$$\Pi_1(V, N_i, T, p) \equiv (p + A_1) (V \Leftrightarrow B_1) \Leftrightarrow N_i RT = 0$$

où $A_1 = A_1(V, N_i, T)$, est une fonction de la température, du volume, du nombre de moles de chaque composante i $B_1 = B_1(N_i, T)$.

La transformation de contact α associée aux variables $U_0, S_0, V_0, N_{i0}, T_0, p_0, \mu_{i0}$ les variables $U_t, S_t, V_t, N_{it}, T_t, p_t, \mu_{it}$ à l'instant t .

Nous cherchons une transformation telle que si nous avons

$$\text{pour } t = 0 \text{ , } \Pi_0(V_0, T_0, p_0) = 0$$

et que nous substituons les variables $U_0, S_0, V_0, N_{i0}, T_0, p_0, \mu_{i0}$ par leurs valeurs en fonction de $U_1, S_1, V_1, N_{i1}, T_1, p_1, \mu_{i1}$, calculées par α^{-1} , nous obtenons l'équation

$$\Pi_1(V_1, T_1, p_1) = 0 \text{ , } \text{ pour } t = 1$$

Les hamiltoniens proposés ont été obtenus par construction à partir de la connaissance supposée des équations d'état pVT . Nous avons développé deux méthodes de construction qui donnent les mêmes résultats, nous les proposons ici, car ces constructions peuvent être utilisées pour d'autres équations état.

6.2.1 Construction de f par identification sur les équations pVT

L'équation pVT ayant été décomposée en trois termes $(p + A)$, $(V \Leftrightarrow B)$ et RT , l'idée pour construire la transformation va consister non pas à supposer que la transformation globale de l'équation Π_0 donne Π_1 mais la transformée de chaque terme donne le terme correspondant.

Soit α_t la transformation de contact recherchée :

$$\alpha : (U_0, S_0, V_0, N_{i0}, T_0, p_0, \mu_{i0}) \mapsto (U(t), S(t), V(t), N_i(t), T(t), p(t), \mu_i(t))$$

Par abus de notation, nous noterons par le nom de la variable finale pour l'application obtenue par composition de α_t et par projection sur la coordonnée correspondante, ainsi pour la pression, si π_p est la projection sur la coordonnée en p , par exemple nous écrivons

$$p(t) = \alpha(U_0, S_0, V_0, N_{i0}, T_0, p_0, \mu_{i0}) \circ \pi_p$$

De la même façon, nous noterons par le nom de la variable initial pour la composition de α_t^{-1} et de la projection. Ainsi nous écrivons

$$\begin{cases} p_0 = \alpha_t^{-1}(U(t), S(t), V(t), N_i(t), T(t), p(t), \mu_i(t)) \circ \pi_p \\ V_0 = \alpha_t^{-1}(U(t), S(t), V(t), N_i(t), T(t), p(t), \mu_i(t)) \circ \pi_V \\ T_0 = \alpha_t^{-1}(U(t), S(t), V(t), N_i(t), T(t), p(t), \mu_i(t)) \circ \pi_T \\ N_{i0} = \alpha_t^{-1}(U(t), S(t), V(t), N_i(t), T(t), p(t), \mu_i(t)) \circ \pi_{N_i} \end{cases} \quad (6.3)$$

En tenant compte des notations de l'équation (6.3), nous avons ainsi quatre équations

$$\begin{cases} p_0 + A_0(V_0, N_{i0}, T_0) = p(t) + A_t(V(t), N_i(t), T(t)) \\ V_0 \Leftrightarrow B_0(N_{i0}, T_0) = V \Leftrightarrow B_t(N_i(t), T(t)) \\ T_0 = T(t) \\ N_{i0} = N_i(t) \end{cases} \quad (6.4)$$

V_0, N_{i0}, T_0, p_0 sont donc des fonctions dépendant de t .

Nous voulons que ces équations soient vérifiées pour $t = 1$ et pour $t \in [0, 1]$ nous allons interpoler les fonctions. Nous avons directement :

$$\begin{cases} N_i(t) = N_{i0} \\ T(t) = T_0 \\ V(t) = V_0 \Leftrightarrow (B_0(N_i, T) \Leftrightarrow B_1(N_i, T))\psi(t) \end{cases}$$

où $\psi(0) = 0$ et $\psi(1) = 1$.

Le choix effectué pour les deux premières équations entraîne que le hamiltonien de contact cherché ne dépendra pas de U, S , et μ .

Pour $p(t)$, il existe plusieurs possibilités, pour retrouver l'équation à $t = 1$, pour le moment nous en avons étudié trois.

1. $p(t) = p_0 + \left(A_0(V + B_0(N_i, T) \Leftrightarrow B_1(N_i, T), N_i, T) \Leftrightarrow A_1(V, N_{it}, T) \right) \phi(t)$
2. $p(t) = p_0 + \left(A_0 \left(V + (B_0(N_i, T) \Leftrightarrow B_1(N_i, T), N_{it})\psi(t), T \right) \Leftrightarrow A_1(V, N_{it}, T) \right) \phi(t)$
3. $p(t) = p_0 + A_0 \left(V + (B_0(N_i, T) \Leftrightarrow B_1(N_i, T), N_i)\psi(t), T \right) \Leftrightarrow A_0(V, N_i, T) \left(1 \Leftrightarrow \phi(t) \right) \Leftrightarrow A_1(V, T) \phi(t)$

où $\phi(0) = 0$ et $\phi(1) = 1$.

Le dernier choix de fonction $p(t)$ peut sembler compliqué, mais en fait il se justifie par la deuxième idée de construction donnée ci-dessous.

Dans tous les cas, nous trouvons le hamiltonien de contact f en résolvant le système d'équations aux dérivées partielles :

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial V} = \Leftrightarrow \frac{dp(t)}{dt} \\ \frac{\partial f}{\partial p} = \frac{dV(t)}{dt} \end{cases}$$

Ce système est découplé pour les trois choix de fonctions $p(t)$, il se résout donc facilement et cela nous amène à trois familles de hamiltonien de contact f_1 , f_2 et f_3 possibles : Nous allons développer le calcul pour f_1 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial p} &= \frac{dV}{dt} = (B_1(N_i, T) \Leftrightarrow B_0(N_i, T))\psi'(t) \\ \frac{\partial f_1}{\partial V} &= \Leftrightarrow \frac{dp}{dt} \\ &= \left(A_0 \left(V + B_0(N_i, T) \Leftrightarrow B_1(N_i, T), N_i, T \right) \Leftrightarrow A_1(V, N_i, T) \right) \phi'(t) \\ &+ \left(\frac{\partial A_0(V + B_0(N_i, T) \Leftrightarrow B_1(N_i, T), N_i, T) \Leftrightarrow A_1(V, N_i, T)}{\partial V} \frac{dV}{dt} \right) \phi(t) \\ &= (A_0(V + B_0(N_i, N_i, T) \Leftrightarrow B_1(N_i, T), N_i, T) \Leftrightarrow A_1(V, N_i, T)) \phi'(t) \\ &+ \frac{\partial A_0(V + B_0(N_i, N_i, T) \Leftrightarrow B_1(N_i, T), T) \Leftrightarrow A_1(V, N_i, T)}{\partial V} \left((B_1(N_i, T) \Leftrightarrow B_0(N_i, T))\psi'(t) \right) \phi(t) \end{aligned}$$

L'intégration est alors immédiate et nous donne :

Théorème 6.1 *Soient deux systèmes thermodynamiques \mathcal{S}_0 and \mathcal{S}_1 respectivement d'équation d'état pV*

$$\Pi_0(V, N_i, T, p) \equiv (p + A_0(V, N_i, T)) (V \Leftrightarrow B_0(N_i, T)) = NRT$$

et

$$\Pi_1(V, N_i, T, p) \equiv (p + A_1(V, N_i, T)) (V \Leftrightarrow B_1(N_i, T)) = NRT$$

Alors les hamiltoniens de contact suivants :

$$\begin{aligned}
\bullet f_1(U, S, V, N_i, T, p, t) &= \left(B_1(N_i, T) \Leftrightarrow B_0(N_i, T) \right) p \psi'(t) \\
&\Leftrightarrow \int_V^\infty \left(A_0(V' + B_0(N_i, T) \Leftrightarrow B_1(N_i, T), N_i, T) \Leftrightarrow A_1(V', N_i, T) \right) \phi'(t) dV' \\
&+ \left(B_1(N_i, T) \Leftrightarrow B_0(N_i, T) \right) \left(A_1(V, N_i, T) \Leftrightarrow A_0(V + B_0(N_i, T) \Leftrightarrow B_1(N_i, T), N_i, T) \right) \psi'(t) \phi(t) + \Phi(T) \\
\bullet f_2(U, S, V, N_i, T, p, t) &= \left(B_1(N_i, T) \Leftrightarrow B_0(N_i, T) \right) p \psi'(t) \\
&\Leftrightarrow \int_V^\infty \left(A_0(V' + (B_0(N_i, T) \Leftrightarrow B_1(N_i, T)) \psi(t), N_i, T) \Leftrightarrow A_1(V, N_i, T) \right) \phi'(t) dV' \\
&+ \left(B_1(N_i, T) \Leftrightarrow B_0(N_i, T) \right) \left(A_1(V, N_i, T) \right) \psi'(t) \phi(t) + \Phi(T) \\
\bullet f_3(U, S, V, N_i, T, p, t) &= \left(B_1(N_i, T) \Leftrightarrow B_0(N_i, T) \right) p \psi'(t) \\
&\Leftrightarrow \int_V^\infty \left(A_0(V', N_i, T) \Leftrightarrow A_1(V', N_i, T) \right) \phi'(t) dV' \\
&+ \left(B_1(N_i, T) \Leftrightarrow B_0(N_i, T) \right) \left(A_0(V, N_i, T) (1 \Leftrightarrow \phi(t)) + A_1(V, N_i, T) \right) \phi(t) \psi'(t) + \Phi(T)
\end{aligned}$$

avec $\phi(t)$ et $\psi(t)$, tel que $\phi(0) = 0$, $\phi(1) = 1$, $\psi(0) = 0$ et $\psi(1) = 1$ et $\Phi(T)$ une fonction dérivable quelconque de la température, engendrent des transformation de contact permettant de transformer, lorsque t varie de 0 à 1, chaque terme de l'équation Π_0 en le terme correspondant de l'équation Π_1 , et un modèle thermodynamique associé à Π_0 en un modèle thermodynamique associé à Π_1 .

Démonstration Les hamiltoniens de contact du théorème ont été construits de manière à ce que nous ayons pour valeur du flot

$$\begin{aligned}
- t = 0 &, p(0) = p_0, V(0) = V_0, T(0) = T_0 \\
- t = 1 &, p(1) = p_0 + A_0(V + B_0(N_i, T) \Leftrightarrow B_1(N_i, T), N_i, T) \Leftrightarrow A_1(V, N_i, T), V(1) = \\
&V_0 \Leftrightarrow B_0(N_i, T) + B_1(N_i, T), T(1) = T_0
\end{aligned}$$

D'où en posant $p(1) = p$, $V(1) = V$, $T(1) = T$ et en inversant le flot, pour $t = 1$:

$$T_0 = T, V_0 \Leftrightarrow B_0(N_i, T) = V \Leftrightarrow B_1(N_i, T), p_0 + A_0(V_0, N_{i0}, T_0) = p + A_1(V, N_i, T)$$

Nous retrouvons ainsi l'équation Π_1 . Par rapport à la construction, nous avons rajouter le terme $\Phi(T)$, en effet lorsque nous calculons le champs de vecteur générateur de la transformation de contact, la dépendance du hamiltonien de contact par rapport à la température T n'intervient pour le flot de $V(t), p(t), T(t)$. En effet, il est obtenu par

l'intégration de :

$$\begin{cases} \frac{dV}{dt} = \frac{\partial f}{\partial p} \\ \frac{dp}{dt} = p \frac{\partial f}{\partial U} \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial V} \\ \frac{dT}{dt} = T \frac{\partial f}{\partial U} + \frac{\partial f}{\partial S} \end{cases} \quad (6.5)$$

et ne dépend pas donc pas de la température. \square

Exemple 6.1 (Passage d'un gaz parfait à un gaz de Van der Waals) Avec les notations du théorème 6.1, nous avons pour un gaz parfait :

$$A_0(V, T) = 0 \quad B_0(T) = 0$$

et pour un gaz de Van der Waals

$$A_0(V, T) = \frac{a}{V^2} \quad B_0(T) = b_0$$

Prenons les fonctions $\phi(t)$ et $\psi(t)$ les plus simples possibles :

$$\phi(t) = t \text{ et } \psi(t) = 1 \Leftrightarrow t$$

Alors la transformation de contact générée par le hamiltonien de contact suivant :

$$f = bp \Leftrightarrow \frac{a}{V} + \frac{abt}{V^2}$$

transforme l'équation

$$p_0 V_0 = N_0 R T_0$$

en l'équation

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V \Leftrightarrow b) = N R T$$

\diamond

6.2.2 Construction par paramétrisation des équations pVT

Une autre façon de construire le hamiltonien de contact f consiste à supposer qu'à l'instant t , nous avons une équation d'état de la forme :

$$(p + A(V, T, t))(V \Leftrightarrow B(T, t)) = T \quad (6.6)$$

où $A(V, T, 0) = A_0(V, T)$, $B(T, 0) = B_0(T)$, $A(V, T, 1) = (A_1(V, T)$ et $B(T, 1) = B_1(T)$ sont les fonctions intervenant dans les équations pVT de \mathcal{S}_0 et de \mathcal{S}_1 .

Un problème est celui du choix de la dépendance en t des fonctions A et B , une solution revient à les construire par interpolation :

$$\begin{cases} A(V, T, t) = A_0(V, T) + (A_1(V, T) \Leftrightarrow A_0(V, T))\phi(t) \\ B(T, t) = B_0(T) + (B_1(T) \Leftrightarrow B_0(T))\psi(t) \end{cases}$$

Remarque : Nous faisons le choix, comme pour la construction précédente, de conserver constant le nombre de moles et la température au cours de la transformation, c'est à dire, le hamiltonien de contact f construit sera indépendant de U, S , et de μ . Ainsi, nous ne ferons pas apparaître le nombre de moles N_i dans les formules pour alléger les calculs.

Le hamiltonien de contact est construit en paramétrant l'équation 6.6 par rapport à un paramètre t :

$$(p(t) + A(V(t), T(t), t))(V(t) \Leftrightarrow B(T, t)) = T(t) \quad (6.7)$$

En dérivant (6.7) par rapport à t et en tenant compte de

$$\begin{cases} \frac{dp}{dt} = \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial V} \\ \frac{dV}{dt} = \frac{\partial f}{\partial p}, \end{cases}$$

nous supposons également que $T(t) = T = T_0$,

nous obtenons l'équation aux dérivées partielles pour f suivante :

$$\left(\Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial V} + \frac{dA(V(t), T(t), t)}{dt} \right) (V(t) \Leftrightarrow B(T, t)) + (p(t) + A(V(t), T(t), t)) \left(\frac{\partial f}{\partial p} \Leftrightarrow \frac{dB(T, t)}{dt} \right) = 0 \quad (6.8)$$

Dont une solution possible est solution du système suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial V} = \frac{dA(V(t), T(t), t)}{dt} = \frac{\partial A(V(t), T(t), t)}{\partial V} \frac{dV(t)}{dt} + \frac{\partial A(V(t), T(t), t)}{\partial t} \\ \frac{\partial f}{\partial p} = \frac{dB(T, t)}{dt} \end{cases}$$

Soit

$$\begin{aligned} f_3(U, V, S, p, T, t) &= (B_1(T) \Leftrightarrow B_0(T))p\psi'(t) + \Phi(T) \\ &\Leftrightarrow \int_V^\infty \left(A_0(V', T) \Leftrightarrow A_1(V', T) \right) \phi'(t) dV' \\ &+ (B_1(T) \Leftrightarrow B_0(T)) \left(A_0(V, T)(1 \Leftrightarrow \phi(t)) + A_1(V, T)\phi(t) \right) \psi'(t) \end{aligned}$$

Remarque : D'autres choix pour A et B nous auraient amené à construire d'autres hamiltoniens de contact. Ainsi avec

$$\begin{cases} A(V, T, t) = A_0(T, V + B_0(T) \Leftrightarrow B_1(T))(1 \Leftrightarrow \phi(t)) \Leftrightarrow A_1(T, V)\phi(t) \\ B(T, t) = B_0(T)(1 \Leftrightarrow \psi(t)) \Leftrightarrow B_1(T)\psi(t) \end{cases} \quad (6.9)$$

nous retrouvons le hamiltonien de contact f_1 du théorème (6.1) et avec

$$\begin{cases} A(V, T, t) = A_0((T, V + (B_0(T) \Leftrightarrow B_1(T)) \psi(t))(1 \Leftrightarrow \phi(t)) \Leftrightarrow A_1(T, V) \phi(t) \\ B(T, t) = B_0(T)(1 \Leftrightarrow \psi(t)) \Leftrightarrow B_1(T) \psi(t) \end{cases} \quad (6.10)$$

nous retrouvons le hamiltonien de contact f_2 .

6.2.3 Application : Passage du modèle de Van der Waals au modèle de Clausius

Nous allons regarder sur un exemple, les différents hamiltoniens de contact f , pour cela nous allons nous intéresser à la transformation d'une équation de Van der Waals à une équation de Clausius dans l'espace des phases thermodynamiques M^5 de dimension 5.

Remarque 6.2 Nous ne prenons pas, pour une fois, comme exemple, le passage du gaz parfait au gaz de Van der Waals, car alors, nous avons $A_0(V, T) = 0$, $B_0(T) = 0$ et les 3 hamiltoniens de contact proposés sont égaux. \diamond

Pour un gaz de Van der Waals, nous avons

$$A_0(V, T) = \frac{a}{V^2} \quad B_0(T) = b_0$$

Pour un gaz de Clausius, nous avons

$$A_0(V, T) = \frac{a}{V^2} \quad B_1(T) = b_1$$

Calcul des 3 f dans $M^5 \times \mathbb{R}$

$$f_1 = (b_1 \Leftrightarrow b_0) p \Leftrightarrow \frac{a}{(V+c)T} + \frac{a}{V+b_0 \Leftrightarrow b_1} + (b_1 \Leftrightarrow b_0) \left(\frac{a}{T(V+c)^2} \Leftrightarrow \frac{a}{(V+b_0 \Leftrightarrow b_1)^2} \right) t + g(T)$$

$$f_2 = (b_1 \Leftrightarrow b_0) p \Leftrightarrow \frac{a}{(V+c)T} + \frac{a}{V+(b_0 \Leftrightarrow b_1)t} + \frac{(b_1 \Leftrightarrow b_0) a t}{T(V+c)^2} + g(T)$$

$$f_3 = (b_1 \Leftrightarrow b_0) p \Leftrightarrow \frac{a}{(V+c)T} + \frac{a}{V} + (b_1 \Leftrightarrow b_0) \left(\frac{a t}{T(V+c)^2} + \frac{a(1 \Leftrightarrow t)}{V^2} \right) + \Phi(T)$$

Calcul du champ de contact pour f_1

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{\partial}{\partial t} U(t) = \Leftrightarrow \frac{a}{(V(t)+c)T} + \frac{a}{V(t)+b_0 \Leftrightarrow b_1} + \Phi(T) \\
 \Leftrightarrow T \left(\frac{a}{(V(t)+c)T^2} \Leftrightarrow \frac{(b_1 \Leftrightarrow b_0)at}{T^2(V(t)+c)^2} + \left(\frac{\partial}{\partial T} \Phi(T) \right) \right) \\
 + (b_1 \Leftrightarrow b_0) \left(\frac{a}{T(V(t)+c)^2} \Leftrightarrow \frac{a}{(V(t)+b_0 \Leftrightarrow b_1)^2} \right) t \\
 \frac{\partial}{\partial t} V(t) = b_1 \Leftrightarrow b_0 \\
 \frac{\partial}{\partial t} S(t) = \Leftrightarrow \frac{a}{(V(t)+c)T^2} + \frac{(b_1 \Leftrightarrow b_0)at}{T^2(V(t)+c)^2} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial}{\partial T} \Phi(T) \right) \\
 \frac{\partial}{\partial t} p(t) = \Leftrightarrow \frac{a}{T(V(t)+c)^2} + \frac{a}{(V(t)+b_0 \Leftrightarrow b_1)^2} \\
 \Leftrightarrow (b_1 \Leftrightarrow b_0) \left(\Leftrightarrow 2 \frac{a}{T(V(t)+c)^3} + 2 \frac{a}{(V(t)+b_0 \Leftrightarrow b_1)^3} \right) t \\
 \frac{\partial}{\partial t} T(t) = 0
 \end{array} \right. \tag{6.11}$$

Calcul des équations d'état transformées :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \left(p + \frac{a}{T(V+c)^2} \right) (V \Leftrightarrow b_1) = RT \\
 U + \Phi(T) \Leftrightarrow T \frac{\partial}{\partial T} \Phi(T) + 2 \frac{a}{(V+c)T} = \frac{3}{2} RT \\
 S + \frac{\partial}{\partial T} \Phi(T) + \frac{a}{T^2(V+c)} = \frac{3}{2} R \ln \left(\frac{3}{2} RT \right) + R \ln (V \Leftrightarrow b_1)
 \end{array} \right. \tag{6.12}$$

Calcul du champ de contact pour f_2

$$\left\{ \begin{array}{l}
\frac{\partial}{\partial t} U(t) = \Leftrightarrow \frac{a}{(V(t)+c)T} + \frac{a}{V(t)+(b_0 \Leftrightarrow b_1)t} + \frac{(b_1 \Leftrightarrow b_0)at}{T(V(t)+c)^2} + \Phi(T) \\
\Leftrightarrow T \left(\frac{a}{(V(t)+c)T^2} \Leftrightarrow \frac{(b_1 \Leftrightarrow b_0)at}{T^2(V(t)+c)^2} + \left(\frac{\partial}{\partial T} \Phi(T) \right) \right) \\
\frac{\partial}{\partial t} V(t) = b_1 \Leftrightarrow b_0 \\
\frac{\partial}{\partial t} S(t) = \Leftrightarrow \frac{a}{(V(t)+c)T^2} + \frac{(b_1 \Leftrightarrow b_0)at}{T^2(V(t)+c)^2} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial}{\partial T} \Phi(T) \right) \\
\frac{\partial}{\partial t} p(t) = \Leftrightarrow \frac{a}{T(V(t)+c)^2} + \frac{a}{(V(t)+(b_0 \Leftrightarrow b_1)t)^2} + 2 \frac{(b_1 \Leftrightarrow b_0)at}{T(V(t)+c)^3} \\
\frac{\partial}{\partial t} T(t) = 0
\end{array} \right. \quad (6.13)$$

Calcul des équations d'état transformées:

$$\left\{ \begin{array}{l}
\left(p + \frac{a}{T(V+c)^2} \right) (V \Leftrightarrow b_1) = RT \\
U + \Phi(T) \Leftrightarrow T \frac{\partial}{\partial T} \Phi(T) + 2 \frac{a}{(V+c)T} = \frac{3}{2} RT \\
S + \frac{\partial}{\partial T} \Phi(T) + \frac{a}{T^2(V+c)} = \frac{3}{2} R \ln \left(\frac{3}{2} RT \right) + R \ln (V \Leftrightarrow b_1)
\end{array} \right. \quad (6.14)$$

Calcul du champ de contact pour f_3

$$\left\{ \begin{array}{l}
\frac{\partial}{\partial t} U(t) = \Leftrightarrow \frac{a}{(V(t)+c)T} + \frac{a}{V(t)} + (b_1 \Leftrightarrow b_0) \left(\frac{at}{T(V(t)+c)^2} + \frac{a(1 \Leftrightarrow t)}{V(t)^2} \right) + \Phi(T) \\
\Leftrightarrow T \left(\frac{a}{(V(t)+c)T^2} \Leftrightarrow \frac{(b_1 \Leftrightarrow b_0)at}{T^2(V(t)+c)^2} + \left(\frac{\partial}{\partial T} \Phi(T) \right) \right) \\
\frac{\partial}{\partial t} V(t) = b_1 \Leftrightarrow b_0 \\
\frac{\partial}{\partial t} S(t) = \Leftrightarrow \frac{a}{(V(t)+c)T^2} + \frac{(b_1 \Leftrightarrow b_0)at}{T^2(V(t)+c)^2} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial}{\partial T} \Phi(T) \right) \\
\frac{\partial}{\partial t} p(t) = \Leftrightarrow \frac{a}{T(V(t)+c)^2} + \frac{a}{V(t)^2} \Leftrightarrow (b_1 \Leftrightarrow b_0) \left(\Leftrightarrow 2 \frac{at}{T(V(t)+c)^3} \Leftrightarrow 2 \frac{a(1 \Leftrightarrow t)}{V(t)^3} \right) \\
\frac{\partial}{\partial t} T(t) = 0
\end{array} \right. \quad (6.15)$$

Calcul des équations d'état transformées:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(p + \frac{a}{T(V+c)^2} \right) (V \Leftrightarrow b_1) = RT \\ U + \Phi(T) \Leftrightarrow T \frac{\partial}{\partial T} \Phi(T) + 2 \frac{a}{(V+c)T} = \frac{3}{2} RT \\ S + \frac{\partial}{\partial T} \Phi(T) + \frac{a}{T^2(V+c)} = \frac{3}{2} R \ln \left(\frac{3}{2} RT \right) + R \ln (V \Leftrightarrow b_1) \end{array} \right. \quad (6.16)$$

Les champs de contact sont différents, mais les équations d'état transformées sont les mêmes.

Remarques sur la paramétrisation en t

Les hamiltoniens de contact proposés dans le théorème dépendent de fonctions ϕ et ψ , tel que $\phi(0) = 0$, $\phi(1) = 1$, $\psi(0) = 0$ et $\psi(1) = 1$. Les dérivées de ces fonctions par rapport au temps sont les vitesses de transformation des termes $A(V, N, T)$ et $B(N, T)$ des équations pVT .

Dans la pratique, nous prendrons le choix le plus simple de fonctions, c'est à dire une interpolation linéaire :

$$\phi(t) = t \text{ et } \psi(t) = 1 \Leftrightarrow t$$

Il peut être intéressant de ne pas transformer à la même "vitesse" le terme de covolume et de pression interne. Cette vitesse étant donnée par les fonctions ϕ pour la pression interne $A(V, T)$ et par ψ pour le covolume $B(N, T)$, cela sera le choix de ces fonctions qui déterminera la vitesse. Nous allons illustrer la remarque sur l'exemple de la transformation du gaz parfait en gaz de Van der Waals. Au lieu de $f = bp \Leftrightarrow \frac{a}{V} + \frac{abt}{V^2}$, prenons :

$$f = \Leftrightarrow \frac{a t^2}{V} + \frac{1}{2} \frac{a t^{5/2} b}{V^2} + \frac{1}{2} \frac{b p}{\sqrt{t}} \quad (6.17)$$

Nous obtenons aux équations d'état suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(p + \frac{t^3 a}{V^2} \right) (V \Leftrightarrow \sqrt{t} b) = N R T \\ U + \frac{t^3 a}{V} = \frac{3}{2} N R T \\ S = \frac{3}{2} N R \ln \left(\frac{U + \frac{t^3 a}{V}}{N} \right) + N R \ln \left(\frac{V \Leftrightarrow \sqrt{t} b}{N} \right) \\ \mu = \frac{5}{2} R T \Leftrightarrow \frac{T S}{N} \end{array} \right. \quad (6.18)$$

Nous retrouvons bien les équations de Van der Waals pour $t = 1$, mais pour $t \neq 1$, nous obtenons des paramètres at^3 et $b\sqrt{t}$ différents de ceux obtenues par le choix d'interpolation linéaire de $\phi(t)$ et de $\psi(t)$.

6.3 Construction du hamiltonien de contact en séquence

L'idée est de considérer un enchaînement de transformations successives c'est-à-dire de construire plusieurs champs de vecteurs et non un seul comme précédemment.

Proposition 6.1 *En reprenant les hypothèses du théorème (6.1 page 140), alors l'enchaînement des deux transformations de contact générées respectivement par*

$$f_1 = (B_2(N_i, T) \Leftrightarrow B_1(N_i, T))p$$

et

$$f_2 = \Leftrightarrow \int A_2(V, N_i, T) \Leftrightarrow A_1(V, N_i, T) dV$$

transforme chaque terme de l'équation Π_0 en le terme correspondant de l'équation Π_1 , et un modèle thermodynamique associé à Π_0 en un modèle thermodynamique associé à Π_1 .

Nous allons détailler la méthode sur notre exemple classique des équations de Van der Waals, la généralisation ne posant pas de problèmes. La sous-variété de Legendre $V^n \subset M^{2n+1}$ des états d'équilibre de départ est toujours la variété des gaz parfaits (5.1 page 109). Dans une première étape, nous prenons en compte uniquement le "gonflement" des molécules dont l'équation associée est :

$$p(V \Leftrightarrow Nb) = NRT$$

Le hamiltonien de contact est :

$$f_1 = Nbp \tag{6.19}$$

Nous obtenons ainsi une variété intermédiaire dont une des équations d'état est :

$$p(V \Leftrightarrow Nb\tau) = NRT$$

où τ est la variable d'intégration.

Puis dans une seconde étape, à partir de la variété intermédiaire, nous tenons compte des interactions du terme de pression interne. Le hamiltonien a pour expression :

$$f_2 = \Leftrightarrow \frac{N^2a}{V}$$

Nous obtenons les équations d'état :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(p + \frac{N^2at}{V^2} \right) (V \Leftrightarrow Nb\tau) = NRT \\ U = \frac{3}{2}NRT \Leftrightarrow \frac{N^2at}{V} \\ S = \frac{3}{2}NR \ln \left(\frac{U + \frac{N^2at}{V}}{N} \right) + NR \ln \left(\frac{V \Leftrightarrow Nb\tau}{N} \right) \\ \mu = \frac{5}{2}RT \Leftrightarrow \frac{TS}{N} \end{array} \right.$$

où t est la variable d'intégration dans cette seconde étape.

Nous retrouvons bien les équations de Van der Waals avec les paramètres at et $b\tau$.

Remarques

1. Cette méthode de transformation en plusieurs étapes peut être rapprochée de la méthode de "translation de volume" de Pénélox [59] pour la construction de la cubique généralisée.
2. Avec cette méthode, l'ordre dans lequel nous faisons agir les flots des champs de vecteurs est important. En effet en faisant agir d'abord X_{f_2} , puis X_{f_1} , nous obtenons pour équation pVT :

$$\left(p + \frac{N^2 at}{(V \Leftrightarrow Nbt)^2} \right) (V \Leftrightarrow Nbt) = NRT \quad (6.20)$$

Nous ne retrouvons donc pas l'équation pVT du gaz de Van der Waals.

3. Avec le champ $X_f = X_{f_1+f_2} = X_{f_1} + X_{f_2}$, nous obtenons une quasi-équation de Van der Waals [54]:

$$\left(p + \frac{N^2 at}{(V \Leftrightarrow Nbt) V} \right) (V \Leftrightarrow Nbt) = NRT \quad (6.21)$$

4. Avec cette méthode, nous n'avons pas un hamiltonien de contact global mais deux hamiltoniens et obtenons une solution dépendant de 2 paramètres.

6.4 Transport des fonctions thermodynamiques et des coefficients de réponse thermodynamiques

6.4.1 Transport des fonctions thermodynamiques

En thermodynamique, lorsque nous voulons évaluer une fonction associée à un modèle, la méthode classique consiste à calculer les équations d'état et puis à calculer la fonction, par exemple, pour connaître le facteur de compressibilité $Z = \frac{pV}{RT}$, il faut "réarranger" les termes de l'équation pVT de manière à faire apparaître le terme $\frac{pV}{RT}$, ce calcul n'est pas toujours simple.

En appliquant la méthode proposée au paragraphe 2.7, nous allons voir que nous obtenons directement la fonction recherchée. Par exemple, si nous voulons connaître les fonctions transformées de l'énergie libre $A = U \Leftrightarrow TS$ et du facteur de compressibilité $Z = \frac{pV}{RT}$, nous devons alors intégrer

$$\frac{dA}{dt} = \frac{dU}{dt} \Leftrightarrow T \frac{dS}{dt} \Leftrightarrow S \frac{dT}{dt}$$

et

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{p}{RT} \frac{dV}{dt} + \frac{V}{RT} \frac{dp}{dt} \Leftrightarrow \frac{pV}{RT^2} \frac{dT}{dt}$$

après avoir intégré le champ de contact et en tenant compte des valeurs des fonctions pour la variété de départ.

Ainsi, lors de la transformation d'un gaz parfait en un gaz de Van der Waals, nous obtenons :

$$\left\{ \begin{array}{l} A + \frac{a}{V} = \int C_v(T) dT \Leftrightarrow T \left(\int \frac{C_v(T)}{T} dT + N R \ln\left(\frac{V \Leftrightarrow b}{N}\right) \right) \\ G + \frac{2a}{V} \Leftrightarrow b p \Leftrightarrow \frac{ab}{V^2} = \\ \int C_v(T) dT \Leftrightarrow T \left(\int \frac{C_v(T)}{T} dT + N R \ln\left(\frac{V \Leftrightarrow b}{N}\right) \right) + \left((p + \frac{a}{V^2}) (V \Leftrightarrow b) \right) \\ H \frac{2a}{V} \Leftrightarrow b p \Leftrightarrow \frac{ab}{V^2} = \int C_v(T) dT + \left((p + \frac{a}{V^2}) (V \Leftrightarrow b) \right) \\ Z = 1 + \frac{\Leftrightarrow 2 a}{VRT} + \frac{bp}{RT} + \frac{ab}{V^2 RT} \end{array} \right. \quad (6.22)$$

6.4.2 Transport des coefficients de réponse thermodynamiques

Nous considérons les coefficients de réponse comme coefficients de la forme différentielle obtenue par différentiation de l'équation d'état qui les définissent et nous regardons leur image par la transformation de contact. Ainsi nous allons chercher la valeur de $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ pour l'équation pVT de Van der Waals à partir de sa valeur pour l'équation pVT des gaz parfaits.

La différentielle de l'équation $F_0 = p_0 V_0 \Leftrightarrow RT_0 = 0$ est

$$p_0 dV_0 + V_0 dp_0 \Leftrightarrow R dT_0 = 0$$

En fait, lorsque nous voulons calculer la transformée de cette forme nous avons un problème, en effet si la transformation de contact α va de la variété des gaz parfaits à la variété de Van der Waals, pour les formes différentielles, il faut utiliser l'opérateur de rétro-projection, or celui-ci va de l'espace cotangent de la variété de Van der Waals à l'espace cotangent de la variété des gaz parfaits. En fait l'idée pour calculer la transformée de la forme différentielle va consister à appliquer sur celle-ci l'opérateur de rétro-projection de l'inverse de α soit $(\alpha^{-1})^* = \alpha_*$.

En résumé, les étapes sont

$$- \alpha : (U_0, S_0, V_0, T_0, p_0) \rightarrow (U_t, S_t, V_t, T_t, p_t)$$

$$- \alpha^{-1} : (U_t, S_t, V_t, T_t, p_t) \rightarrow (U_0, S_0, V_0, T_0, p_0)$$

– Calculer $d(F_i(U_0, S_0, V_0, T_0, p_0)) = \frac{\partial F_i}{\partial U_0} dU_0 + \frac{\partial F_i}{\partial S_0} dS_0 + \frac{\partial F_i}{\partial V_0} dV_0 + \frac{\partial F_i}{\partial T_0} dT_0 + \frac{\partial F_i}{\partial p_0} dp_0$
 où F_i est une équation caractéristique de la variété des gaz parfaits.

– calculer

$$\alpha_*(d(F_i(U_0, S_0, V_0, T_0, p_0))) = \left(\frac{\partial F_i}{\partial U_0} \circ \alpha^{-1} \right) \left(\frac{\partial U_0}{\partial U_t} dU_t + \frac{\partial U_0}{\partial S_t} dS_t + \frac{\partial U_0}{\partial V_t} dV_t + \frac{\partial U_0}{\partial T_t} dT_t + \frac{\partial U_0}{\partial p_t} dp_t \right) + \dots$$

– Regrouper les coefficients des $dU_t, dS_t, dV_t, dT_t, dp_t$, en déduire les dérivées recherchées.

Exemple 6.2 (Vitesse du son) Si nous voulons connaître la vitesse du son pour un gaz de Van der Waals, donnée par la relation $c^2 = \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S$, nous pouvons soit essayer d’avoir une équation d’état pour un gaz de Van der Waals reliant l’entropie, le volume et la pression, soit calculer les différentielles des équations d’état et obtenir ainsi un système linéaire dont les inconnues sont les $dU_t, dS_t, dV_t, dT_t, dp_t$ et par élimination obtenir une équation différentielle reliant dS, dV et dp et puis, à partir du coefficient de dV calculé la vitesse du son c .

Cette méthode est la méthode classique, mais le fait d’avoir obtenues les équations d’état du gaz de Van der Waals par transformation de contact va simplifier le calcul des différentielles, en effet les dérivées à calculer ne sont pas les liées aux équations d’état de Van der Waals, mais sont les dérivés des variables initiales $(U_0, S_0, V_0, T_0, p_0)$ par rapport aux variables finales $(U_t, S_t, V_t, T_t, p_t)$ par la transformation inverse.

Ainsi calculons l’image de $d(p_0 V_0 \Leftrightarrow RT_0) = 0$ et de $d(S_0 \Leftrightarrow \int c_V(T_0) dT_0 + R \ln(V_0)) = 0$.
 Nous avons

$$d(p_0 V_0 \Leftrightarrow RT_0) = p_0 dV_0 + V_0 dp_0 \Leftrightarrow R dT_0$$

, Or

$$p_0 = p + \frac{a}{V^2}, \quad V_0 = V \Leftrightarrow b \text{ et } T_0 = T$$

Soit

$$dp_0 = dp \Leftrightarrow 2 \frac{a}{V^3} dV, \quad dV_0 = dV \text{ et } dT_0 = dT$$

Pour l’image de $d(S_0 \Leftrightarrow \int c_V(T_0) dT_0 + R \ln(V_0)) = 0$, nous avons déjà calculé les images de dV_0 et dT_0 , nous n’avons plus qu’à calculé l’image de $dS_0 = dS$ et nous pouvons ainsi en déduire

$$c = V \left(\Leftrightarrow 2 \frac{a}{V^3} + \frac{p}{V \Leftrightarrow b} + \frac{a}{V^2 (V \Leftrightarrow b)} \Leftrightarrow \frac{(RT)^2}{((V \Leftrightarrow b) C_V(T))^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

◇

D'une manière générale, une fois calculées les dérivées des variables initiales $(U_0, S_0, V_0, T_0, p_0)$ par rapport aux variables finales $(U_t, S_t, V_t, T_t, p_t)$ par la transformation inverse, nous n'avons plus de dérivées à calculer quelque soit la fonction recherchée, mais juste à réarranger des coefficients d'un système linéaire.

Cette méthode de manipulation des coefficients des formes différentielles est une méthode classique en thermodynamique, la méthode des Jacobiens [15, page 128]. La différence entre la méthode proposée ici et la classique vient du calcul des dérivées, nous n'avons pas à dériver directement des équations d'état.

6.5 Construction de modèles lors de mélange de gaz

La forme de Gibbs est défini pour des substances à multi-composants :

$$\omega = dU + pdV \Leftrightarrow TdS + \sum_{i=1}^{N_c} \mu_i dN^i$$

où N_c est le nombre de composants. Dans les chapitres précédents, nous avons étudié le cas mono-composant, nous allons voir ici que nous pouvons appliquer nos résultats au problème multi-composant. En effet, il suffit de rajouter les termes correspondants à chaque composant au champ de contact :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN^i}{dt} = \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial \mu_i} \quad i = 1 \dots N_c \\ \frac{d\mu_i}{dt} = \mu_i \frac{\partial f}{\partial U} + \frac{\partial f}{\partial N^i} \quad i = 1 \dots N_c \end{array} \right. \quad (6.23)$$

Nous allons donc construire des modèles multi-composants par déformation d'un modèle multi-composant connu, comme le gaz parfait.

Dans une seconde partie, nous allons voir qu'une construction de modèle thermodynamique par transformation de contact peut être une nouvelle méthode pour engendrer des modèles de mélange de gaz. En effet, le modèle construit pour un temps t entre 0 et 1 tient compte des propriétés du gaz initial, données par les équations pour $t = 0$ et du gaz final, données par les équations pour $t = 1$.

6.5.1 Cas Multi-composants

Les règles de mélange traditionnelles [21] [26] [50] de la thermodynamique font dépendre les constantes du nombre de moles de chaque composant, or dans notre démarche, cela revient à rechercher une équation d'état reliant la pression, le volume, la température et le nombre de moles de chaque composant. Nous pouvons donc toujours considérer le hamiltonien de contact comme étant indépendant de l'énergie interne, de l'entropie et du potentiel chimique. Nous avons donc que $N^i(t) = N_0^i$, le hamiltonien de contact associé à l'équation d'état du cas mono-composant sera également générateur de l'équation d'état du cas multi-composant, en remplaçant les constantes en fonction de leur expression par rapport à chaque constante.

Exemple 6.3 (Van der Waals) *Pour les équations d'état du type Van der Waals, les règles de mélange traditionnelles sont du type[50]:*

$$N^2a = \sum_{i=1}^{i=N_c} \sum_{j=1}^{j=N_c} N_i N_j \sqrt{a_i a_j} (1 \Leftrightarrow K_{ij}) \quad (6.24)$$

où K_{ij} est un coefficient d'interaction binaire et $K_{ii} = 0$,

$$Nb = \sum_{i=1}^{i=N_c} N_i b_i \quad (6.25)$$

Le Hamiltonien de contact associé est donc

$$\begin{aligned} f = & \left(\sum_{i=1}^{i=N_c} N_i b_i \right) p \Leftrightarrow \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{i=N_c} \sum_{j=1}^{j=N_c} N_i N_j \sqrt{a_i a_j} (1 \Leftrightarrow K_{ij}) \\ & + \frac{1}{V^2} \left(\sum_{i=1}^{i=N_c} \sum_{j=1}^{j=N_c} N_i N_j \sqrt{a_i a_j} (1 \Leftrightarrow K_{ij}) \right) \left(\sum_{i=1}^{i=N_c} N_i b_i \right) t \end{aligned} \quad (6.26)$$

Pour $N_c = 1$, nous retrouvons le hamiltonien de contact de l'équation de Van der Waals mono-composant et de plus si dans ce dernier, nous remplaçons N^2a et Nb par leur valeur, nous retrouvons le hamiltonien 6.26 et comme les expressions N^2a et Nb restent constantes au cours de la transformation de contact (f ne dépend pas de μ), nous allons retrouver les équations d'état de Van der Waals mono-composant lors du calcul du flot, sauf que bien évidemment N^2a et Nb auront les valeurs définis ci-dessus. \diamond

Cette méthode permet si nous avons choisi des règles de mélange pour les constantes des modèles de construire de nouveaux modèles, les hamiltoniens de contact sont les “mêmes” que pour le cas mono-composant, à part qu'il faut remplacer les constantes (N^2a et Nb pour Van der Waals) par leurs valeurs selon les règles de mélange.

6.5.2 Introduction aux règles de mélanges dans le cas pVT

Introduction

Soit deux substances thermodynamiques dont les équations d'état sont connues. Nous allons chercher des équations d'état pour une substance obtenue par mélange des deux substances. L'hypothèse que nous allons faire pour établir les équations d'état du mélange est que le nouveau modèle dépend des propriétés des deux modèles purs, chaque modèle influant en proportion de sa présence dans le mélange.

Cette nouvelle approche n'est pas finalisée et nous présentons ici des idées sur la manière dont nous pouvons appliquer les transformations de contact dans le cas de mélange.

Nous n'avons pas de résultats généraux pour des règles de mélange de deux substances. Nous présentons ici deux exemples correspondant à un mélange d'un gaz parfait et d'un gaz de Van der Waals et à un mélange de deux gaz de Van der Waals.

La méthode de construction va consister à déterminer les fonctions $p(t)$, $V(t)$, $T(t)$, $N(t)$ comme dans le cas mono-composant et à construire ensuite le hamiltonien de contact f associé.

Un des problèmes vient du fait que nous voulons à chaque instant avoir un modèle pour un mélange de gaz, mais qu'aux instants limites, nous avons un gaz pur. Nous devons donc "transformer" le nombre N_1 de moles du premier gaz en un nombre N_2 de moles du deuxième gaz.

Construction de $N(t)$

Nous supposons qu'à l'instant $t = 0$, nous avons N_1 moles de la substance pure \mathcal{S}_1 , et qu'à l'instant $t = 1$, nous avons N_2 moles de la substance pure \mathcal{S}_2 .

À un instant t donné, nous avons $N(t) = N_1\phi(t) + N_2\psi(t)$ moles. Notre problème va donc être de choisir les fonctions ϕ et ψ .

En fait, comme la méthode consiste à substituer dans les équations d'état de \mathcal{S}_1 les valeurs à l'instant $t = 0$ en fonction des valeurs à l'instant t , nous allons nous intéresser à

$$N_1 = \frac{1}{\phi(t)}N \Leftrightarrow \frac{\psi(t)}{\phi(t)}N_2$$

tel que

$$\begin{cases} N_1 = N & \text{si } t = 0 \\ N_1 = N_2 & \text{si } t = 1 \end{cases} \quad (6.27)$$

D'où les équations :

$$\frac{1}{\phi(0)} = 1, \quad \frac{1}{\phi(1)} = 0, \quad \frac{\psi(0)}{\phi(0)} = 0, \quad \frac{\psi(1)}{\phi(1)} = 1$$

Soit, par exemple les choix de :

$$\begin{cases} \phi(t) = \frac{1}{1 \Leftrightarrow t} \\ \psi(t) = \frac{1}{1 \Leftrightarrow t} \end{cases} \quad (6.28)$$

Le nombre de moles à l'instant t est donc :

$$N(t) = N_1 \frac{1}{1 \Leftrightarrow t} + N_2 \frac{1}{1 \Leftrightarrow t}$$

La construction de $p(t)$, $V(t)$, $T(t)$ se fait selon les mêmes principes que dans le cas mono-composant. Nous allons détailler les calculs dans le cas du mélange gaz parfait-Van der Waals.

Mélange gaz parfait-Van der Waals

Nous voulons avoir à l'instant $t = 0$ un gaz parfait

$$\left\{ \begin{array}{l} p_0 V_0 = N_1 R T_0 \\ U_0 = \int C_v(T_0) dT_0 \\ S_0 = \int \frac{C_v(T_0)}{T_0} dT_0 + N_1 R \ln\left(\frac{V_0}{N_1}\right) \end{array} \right. \quad (6.29)$$

Nous voulons avoir à l'instant $t = 1$ un gaz de Van der Waals

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(p + \frac{N_2^2 a}{V^2}\right) (V \Leftrightarrow N_2 b) = N_2 R T \\ U + \frac{N_2^2 a}{V} = \int C_v(T) dT \\ S = \int \frac{C_v(T)}{T} dT + N_2 R \ln\left(\frac{V \Leftrightarrow N_2 b}{N_2}\right) \end{array} \right. \quad (6.30)$$

Nous allons nous intéresser à la construction du hamiltonien de contact lorsque nous connaissons les équations pVT . Selon notre méthode de construction, nous voulons qu'en substituant dans l'équation (6.29), p_0, V_0, T_0, N_1 selon leur valeur par transformation inverse obtenir l'équation (6.30). Soit le système pour $t = 1$:

$$\left\{ \begin{array}{l} p_0 = p + \frac{N_2^2 a}{V^2} \\ V_0 = V \Leftrightarrow N_2 b \\ T_0 = T \\ N_1 = N_2 \end{array} \right. \quad (6.31)$$

En tenant compte que pour $t = 0$,

$$p(0) = p_0, \quad V(0) = V_0, \quad T(0) = T_0, \quad N_1 = N_2$$

Nous interpolons équation après équation et nous obtenons (le calcul de $N(t)$ a été expliqué précédemment) :

$$\left\{ \begin{array}{l} T(t) = T_0 \\ N(t) = \frac{1}{1 \Leftrightarrow t} N_1 \Leftrightarrow \frac{t}{1 \Leftrightarrow t} N_2 \\ V(t) = V_0 + N_2 b t \\ p(t) = p_0 \Leftrightarrow \frac{N_2 a t}{(V_0 + b t N_2)^2} \end{array} \right. \quad (6.32)$$

Comme pour le cas mono-composant, plusieurs choix de fonctions $p(t), V(t), N(t), T(t)$ sont possibles, nous présentons ici ceux qui nous sont parus les plus simples par rapport à la manière dont nous les construisons.

Connaissant ces fonctions, nous pouvons construire un hamiltonien de contact

$$f = \frac{(\Leftrightarrow N_1 + N_2) \mu}{(1 \Leftrightarrow t)^2} + b p N_2 \Leftrightarrow \frac{N_2 a}{V} + \frac{N_2^2 a t b}{V^2}$$

Les équations d'état du gaz parfait transformé pour t compris entre 0 et 1 sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} (p + \frac{a N_2 t}{V^2}) (V \Leftrightarrow N_2 b t) = (\frac{(\Leftrightarrow 1 + t) N_1}{\Leftrightarrow 1 + 2 t} + \frac{t N_2}{\Leftrightarrow 1 + 2 t}) R T \\ U + \frac{a N_2 t}{V} = (\frac{(\Leftrightarrow 1 + t) N_1}{\Leftrightarrow 1 + 2 t} + \frac{t N_2}{\Leftrightarrow 1 + 2 t}) \int C_v(T) dT \\ S = (\frac{(\Leftrightarrow 1 + t) N_1}{\Leftrightarrow 1 + 2 t} + \frac{t N_2}{\Leftrightarrow 1 + 2 t}) \int \frac{C_v(T)}{T} dT \\ + (\frac{(\Leftrightarrow 1 + t) N_1}{\Leftrightarrow 1 + 2 t} + \frac{t N_2}{\Leftrightarrow 1 + 2 t}) R \ln \left(\frac{V \Leftrightarrow N_2 b t}{(\frac{(\Leftrightarrow 1 + t) N_1}{\Leftrightarrow 1 + 2 t} + \frac{t N_2}{\Leftrightarrow 1 + 2 t})} \right) \end{array} \right. \quad (6.33)$$

Bien évidemment pour $t = 0$, nous retrouvons les équations (6.29) et pour $t = 1$ les équations (6.30).

Mélange Van der Waals-Van der Waals

Nous allons étudier un deuxième exemple qui va consister à mélanger deux gaz représentés par des modèles de Van der Waals. Pour $t = 0$ et $t = 1$, nous avons donc le même modèle à part que dans un cas, nous avons N_1 moles et dans l'autre N_2 . Nous avons donc, en construisant par identification :

$$\left\{ \begin{array}{l} p_0 + \frac{N_1^2 a_1}{V_0^2} = p + \frac{N_2^2 a_2}{V^2} \\ V_0 \Leftrightarrow N_1 b_1 = V \Leftrightarrow N_2 b_2 \\ T_0 = T \\ N_1 = N_2 \end{array} \right. \quad (6.34)$$

En tenant compte que pour $t = 0$,

$$p(0) = p_0, V(0) = V_0, T(0) = T_0, N_1 = N_2$$

Nous interpolons équation après équation et nous obtenons (le calcul de $N(t)$ a été expliqué précédemment) :

$$\left\{ \begin{array}{l} T(t) = T_0 \\ N(t) = \frac{1}{1 \Leftrightarrow t} N_1 \Leftrightarrow \frac{t}{1 \Leftrightarrow t} N_2 \\ V(t) = V_0 \Leftrightarrow (N_1 b_1 \Leftrightarrow N_2 b_2) t \\ p(t) = p_0 + \left(\frac{N_1^2 a_1}{(V + (N_1 b_1 \Leftrightarrow N_2 b_2) t)^2} \Leftrightarrow \frac{N_2^2 a_2}{V^2} \right) t \end{array} \right. \quad (6.35)$$

En tenant compte que pour $t = 1$, $N_1 = N_2$:

$$\left\{ \begin{array}{l} T(t) = T_0 \\ N(t) = \frac{1}{1 \Leftrightarrow t} N_1 \Leftrightarrow \frac{t}{1 \Leftrightarrow t} N_2 \\ V(t) = V_0 \Leftrightarrow (N_2 b_1 \Leftrightarrow N_2 b_2) t \\ p(t) = p_0 + \left(\frac{N_2^2 a_1}{(V + (N_2 b_1 \Leftrightarrow N_2 b_2) t)^2} \Leftrightarrow \frac{N_2^2 a_2}{V^2} \right) t \end{array} \right. \quad (6.36)$$

Soit le hamiltonien de contact f suivant :

$$\begin{aligned} f := & \Leftrightarrow \frac{(N_1 \Leftrightarrow N_2) \mu_1}{(\Leftrightarrow 1 + t)^2} + (\Leftrightarrow N_2 b_1 + N_2 b_2) p + \frac{N_2^2 a_1}{V + t N_2 b_1 \Leftrightarrow t N_2 b_2} \Leftrightarrow \frac{N_2^2 a_2}{V} \\ & \Leftrightarrow \frac{N_2^3 a_2 t b_1}{V^2} + \frac{N_2^3 a_2 t b_2}{V^2} \end{aligned}$$

Nous obtenons par intégration du champ de contact associé à f , le flot

$$\left\{ \begin{array}{l} U = U_0 + \frac{(a_1 t N_2 b_1 \Leftrightarrow a_1 V_0 + a_2 V_0 \Leftrightarrow a_1 t N_2 b_2) t N_2^2}{(t N_2 b_1 \Leftrightarrow t N_2 b_2 \Leftrightarrow V_0) V_0} \\ S = S_0 \\ V = \Leftrightarrow t N_2 b_1 + t N_2 b_2 + V_0 \\ T = T_0 \\ p = p_0 \Leftrightarrow \frac{(\Leftrightarrow (b_1 \Leftrightarrow b_2)^2 t^2 N_2^2 + 2 t V_0 (b_1 \Leftrightarrow b_2) N_2 \Leftrightarrow V_0^2) a_1 N_2^2 t + N_2^2 a_2 V_0^2 t}{(V_0 \Leftrightarrow t N_2 (b_1 \Leftrightarrow b_2))^2 V_0^2} \\ N_1 = N_{1_0} + \frac{t (\Leftrightarrow N_1 + N_2)}{\Leftrightarrow 1 + t} \\ \mu_1 = \mu_{1_0} \end{array} \right. \quad (6.37)$$

Ce qui nous donne, après calcul du flot inverse, les nouvelles équations d'état pour $t = 1$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(p + \frac{N_2^2 a_2}{V^2} \right) (V \Leftrightarrow N_2 b_2) = N_2 R T \\ U + \frac{N_2^2 a_2}{V} = \int c_v(T) dT \\ S = N_2 \int \frac{c_v(T)}{T} dT + N_2 R \ln \left(\frac{V \Leftrightarrow N_2 b_2}{N_2} \right) \end{array} \right. \quad (6.38)$$

Pour $t = 0$, nous retrouvons les équations d'état initial de Van der Waals :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(p + \frac{N_1^2 a_1}{V^2} \right) (V \Leftrightarrow N_1 b_1) = N_1 R T \\ U + \frac{N_1^2 a_1}{V} = \int c_v(T) dT \\ S = N_1 \int \frac{c_v(T)}{T} dT + N_1 R \ln \left(\frac{V \Leftrightarrow N_1 b_1}{N_1} \right) \end{array} \right. \quad (6.39)$$

Pour $t \in [0, 1]$, nous avons des équations d'état correspondant à un mélange de deux gaz de Van der Waals :

$$\begin{aligned} & \left(p + \frac{t N_2^2 ((b_2 \Leftrightarrow b_1) N_2^2 a_2 t^2 + 2 V t (b_1 \Leftrightarrow b_2) N_2 a_2 \Leftrightarrow (a_1 \Leftrightarrow a_2) V^2)}{((b_1 \Leftrightarrow b_2) N_2 t + V)^2 V^2} \right. \\ & \quad \left. + \frac{a_1 (N_1 (1 \Leftrightarrow t) \Leftrightarrow t N_2)^2 ((b_1 \Leftrightarrow b_2) N_2 t + V)^2}{(1 \Leftrightarrow 2 t)^2} \right) \left(V \Leftrightarrow \frac{b_1 (1 \Leftrightarrow t) (N_1 \Leftrightarrow 2 t N_2)}{1 \Leftrightarrow 2 t} \Leftrightarrow t N_2 b_2 \right) \\ & = \left(\frac{(\Leftrightarrow 1 + t) N_1}{\Leftrightarrow 1 + 2 t} + \frac{t N_2}{\Leftrightarrow 1 + 2 t} \right) R T \end{aligned}$$

$$U + \frac{t N_2^2 a_2}{V} \Leftrightarrow \frac{t N_2^2 a_1}{V + t N_2 b_1 \Leftrightarrow t N_2 b_2} + \frac{(N_1 (1 \Leftrightarrow t) \Leftrightarrow t N_2)^2 a_1}{(1 \Leftrightarrow 2 t)^2 ((b_1 \Leftrightarrow b_2) N_2 t + V)} = \int c_v(T) dT$$

$$\begin{aligned} S & = \left(\frac{(\Leftrightarrow 1 + t) N_1}{\Leftrightarrow 1 + 2 t} + \frac{t N_2}{\Leftrightarrow 1 + 2 t} \right) \int \frac{C_v(T)}{T} dT \\ & \quad + \left(\frac{(\Leftrightarrow 1 + t) N_1}{\Leftrightarrow 1 + 2 t} + \frac{t N_2}{\Leftrightarrow 1 + 2 t} \right) R \ln \left(\frac{V + t N_2 b_1 \Leftrightarrow t N_2 b_2 \Leftrightarrow \left(\frac{(\Leftrightarrow 1 + t) N_1}{\Leftrightarrow 1 + 2 t} + \frac{t N_2}{\Leftrightarrow 1 + 2 t} \right) b_1}{\frac{(\Leftrightarrow 1 + t) N_1}{\Leftrightarrow 1 + 2 t} + \frac{t N_2}{\Leftrightarrow 1 + 2 t}} \right) \end{aligned}$$

Ce nouveau modèle peut être interprété comme une modélisation du mélange de deux gaz de Van der Waals; mais nous ne retrouvons pas les règles de mélange classiques et actuellement nous ne savons pas trouver un hamiltonien de contact qui permettrait de les retrouver.

6.6 Conclusion

Nous avons donc établi plusieurs constructions possibles de transformations de contact pour transformer un modèle thermodynamique \mathcal{S}_0 , c'est à dire une sous-variété de Legendre, en un autre \mathcal{S}_1 , à partir de la donnée des équations pVT des deux modèles. Ces hamiltoniens de contact s'obtiennent :

- Soit par combinaison verticale à pression et température fixées, des autres grandeurs thermodynamiques.
- Soit par identification des termes de l'équation pVT initiale avec ceux de l'équation finale.
- Soit par paramétrisation de l'équation pVT .
- Soit par une construction en séquence de transformations de contact.

Ces méthodes de construction d'hamiltoniens de contact peuvent être adaptées pour d'autres types d'équations.

Cette méthode de transformation d'un modèle en un autre peut être utilisée pour obtenir des équations d'état pour des mélanges.

Nous avons donc bien une nouvelle méthode pour obtenir “simplement” un modèle complet à partir d'un modèle partiellement connu et d'un modèle initial

Nous notons que, par cette méthode, nous avons été amené à ajouter un nouveau travail en thermodynamique : le travail de transformation d'un système en un autre.

Troisième partie

Le logiciel *δαίμων*

Introduction

Dans les parties précédentes, nous avons établi comment à partir d'un hamiltonien donné et d'un modèle thermodynamique (complet) de départ, nous pouvons construire un nouveau modèle, par intégration le long d'un champ de vecteurs, le champ de contact.

Nous avons vu qu'en plus des équations d'état d'un modèle, il était souvent utile de connaître des fonctions associées à ce modèle. Ces fonctions peuvent être obtenues à partir de la donnée des fonctions associées aux modèles initiales par transformation de contact.

Nous avons estimé qu'avoir un logiciel permettant d'effectuer les calculs intervenant au cours d'une transformation était nécessaire.

Nous voulons travailler avec des équations symboliques et nous avons donc utilisé un langage de calcul formel pour notre programme, le langage **MAPLE**.

Le logiciel, *δαίμων*, a pour but de calculer explicitement les fonctions thermodynamiques d'une substance à partir de la fonction :

$$f(U, S, V, N^i, T, p, \mu_i, t)$$

et des propriétés thermodynamiques d'une substance de référence (point initial).

Nous avons développé notre logiciel de la façon suivante : chaque fois, que nous avons essayé de résoudre un problème thermodynamique au moyen des transformations de contact, nous avons estimé que nous pouvions pouvoir le résoudre avec *δαίμων*. Ainsi, pour certains problèmes, nous avons besoin d'effectuer des séquences de transformations, nous devons pouvoir enchaîner des transformations avec *δαίμων*.

Une partie des résultats des parties précédentes s'obtient directement par utilisation de *δαίμων*. On trouvera, de plus, en annexe B un formulaire de résultats qui peut être intéressant du point de vue pratique.

Chapitre 7

Le logiciel $\delta\alpha\mu\omega\nu$

Le logiciel $\delta\alpha\mu\omega\nu$ est un package **MAPLE** permettant de construire un nouveau modèle thermodynamique, au sens défini au chapitre 4 par transformation de contact à partir de la donnée d'un modèle initial et du hamiltonien de contact f associé à la transformation.

Le principe de fonctionnement de $\delta\alpha\mu\omega\nu$ repose sur la méthode de “déformation” d'équations d'état développée dans la partie II. Nous rappelons ici les grandes lignes de cette méthode :

Soit un système de $n + 1$ équations d'état dans la variété des phases thermodynamiques M^{2n+1} :

$$\theta_0^i = 0, i = 1, \dots, n + 1, \mathcal{S}_0 \subset M^{2n+1}$$

définissant une sous-variété de Legendre \mathcal{S}_0 .

1. On se donne un hamiltonien de contact f , d'où un champ de vecteurs X_f sur M^{2n+1} .
2. On part d'un point $P_o \in \mathcal{S}_0 \subset M^{2n+1}$, pour $t = 0$
3. On calcule le flot $\varphi_t : P_t = \varphi_t(P_o)$ de X_f
 φ_t transforme \mathcal{S}_0 en une nouvelles sous-variété de Legendre \mathcal{S}_t
4. On calcule le flot inverse:

$$P_o = \varphi_t^{-1}(P_t) = \varphi_{-t}(P_t)$$

5. Les $n + 1$ équations d'état transformées sont obtenues en remplaçant P_o par $\varphi_{-t}(P_t)$ dans θ_0^i :

$$\boxed{\theta_t^i = \theta_0^i(\varphi_{-t}(P_t)) = 0, i = 1, \dots, n + 1}$$

À chaque instant t , nous avons un modèle thermodynamique.

De plus, $\delta\alpha\mu\omega\nu$ permet de calculer des fonctions thermodynamiques sur le modèle final à partir de la donnée de fonctions sur le modèle initial.

7.1 Exemple introductif

Nous allons d'abord détailler l'utilisation de $\delta\alpha\mu\omega\nu$ et de ses procédures sur l'exemple du passage du gaz parfait au gaz de Van der Waals.

Dans le cas des problèmes pVT , $\delta\alpha\mu\omega\nu$ permet de calculer un hamiltonien de contact acceptable basé sur le résultat du théorème 6.1 page 140. C'est à dire, nous supposons que les équations pVT initiale et finale sont sous la forme

$$(p + A(V, T, N))(V \Leftrightarrow B(T, N)) = NRT$$

avec pour le gaz parfait :

$$A_0(V, T, N) = 0 \text{ et } B_0(T, N) = 0$$

et pour le gaz de Van der Waals :

$$A_1(V, T, N) = \frac{N^2 a}{V^2} \text{ et } B_1(T, N) = Nb$$

Alors, nous avons les résultats suivants avec la procédure `dai_f` :

```
>with(daimon):
```

```
>A_0:=unapply(0,V,T):B_0:=0:A_1:=unapply(N_1^2a/V^2,V,T):B_1:=N_1b:
```

```
>f:=dai_f(A_0,B_0,A_1,B1);
```

$$f := N_1 b P \Leftrightarrow \frac{N_1^2 a}{V} + \frac{N_1^3 b a t}{V^2}$$

qui est la fonction f recherchée.

Le problème suivant est l'intégration du système 5.1 page 108 construit à partir de la fonction f précédente :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dU}{dt} = \Leftrightarrow \frac{N_1^2 a}{V} + \frac{N_1^3 a b t}{V^2} \\ \frac{dV}{dt} = N_1 b \\ \frac{dP}{dt} = \Leftrightarrow \frac{N_1^2 a}{V^2} + \frac{2N_1^3 a b t}{V^3} \\ \frac{dS}{dt} = 0 \\ \frac{dT}{dt} = 0 \\ \frac{dN_1}{dt} = 0 \\ \frac{d\mu}{dt} = \Leftrightarrow \frac{2N_1 a}{V} + \frac{3N_1^2 a b t}{V^2} + bP \end{array} \right.$$

Ce système est calculé par l'appel de la procédure `dai_champ(nb_comp, f)` :

```
>champ_contact:=dai_champ(nb_comp,f);
```

$$\begin{aligned} \text{champ_contact} &:= [\Leftrightarrow \frac{N_1^2 a}{V} + \frac{N_1^3 b a t}{V^2}, N_1 b, 0, \Leftrightarrow \frac{N_1^2 a}{V^2} + 2 \frac{N_1^3 b a t}{V^3}, 0, 0, \\ N_1 b P &\Leftrightarrow \frac{N_1^2 a}{V} + \frac{N_1^3 b a t}{V^2} \Leftrightarrow V (\frac{N_1^2 a}{V^2} \Leftrightarrow 2 \frac{N_1^3 b a t}{V^3})] \end{aligned}$$

Pour l'intégration, nous faisons appel à la procédure `dai_flot` qui est la procédure centrale de $\delta\alpha\mu\omega\nu$ et qui rend le flot associé à la transformation :

```
>flot:=dai_flot(nb_comp,f,0,t,[],champ_contact));
```

$$\begin{aligned} \text{flot} &:= [U = U_0 \Leftrightarrow \frac{N_{10}^2 a t}{N_{10} b t + V_0}, S = S_0, V = N_{10} b t + V_0, T = T_0, \\ p = p_0 &\Leftrightarrow \frac{N_{10}^2 a t}{(N_{10} b t + V_0)^2}, N_1 = N_{10}, \\ \mu = \mu_0 &\Leftrightarrow \frac{t (\Leftrightarrow b^2 p_0 t N_{10} \Leftrightarrow b p_0 V_0 + 2 N_{10} a)}{N_{10} b t + V_0}] \end{aligned}$$

$\delta\alpha\mu\omega\nu$ permet de calculer le flot de certaines fonctions thermodynamiques standards prédéfinies, tels les différents potentiels, l'énergie libre A , l'enthalpie H , l'enthalpie libre G et les différents travaux qui apparaissent au cours de la transformation comme le travail mécanique, W_m , la chaleur Q et le travail de f , W_f .

Pour cela, il faut intégrer le système

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dA}{dt} = \Leftrightarrow \frac{N_1^2 a}{V} + \frac{N_1^3 b a t}{V^2} \\ \frac{dH}{dt} = \Leftrightarrow \frac{N_1^2 a}{V} + \frac{N_1^3 b a t}{V^2} + N_1 b P + V (\Leftrightarrow \frac{N_1^2 a}{V^2} + 2 \frac{N_1^3 b a t}{V^3}) \\ \frac{dG}{dt} = \Leftrightarrow \frac{N_1^2 a}{V} + \frac{N_1^3 b a t}{V^2} + N_1 b P + V (\Leftrightarrow \frac{N_1^2 a}{V^2} + 2 \frac{N_1^3 b a t}{V^3}) \\ \frac{dW_f}{dt} = N_1 b P \Leftrightarrow \frac{N_1^2 a}{V} + \frac{N_1^3 b a t}{V^2} \\ \frac{dQ}{dt} = 0 \\ \frac{dW_m}{dt} = \Leftrightarrow N_1 b P \\ \frac{df}{dt} = \frac{N_1^3 b a}{V^2} \end{array} \right.$$

Nous obtenons, alors le flot de ces fonctions :

```
>flot_fonc:=dai_fonc(nb_comp,f,0,t,flot,champ_contact);
```

$$\text{flot_fonc} := [A(t) = A_0 \Leftrightarrow \frac{N_{10}^2 a t}{N_{10} b t + V_0}]$$

$$H(t) = H_0 + \frac{N_{10} t (b^2 p_0 N_{10} t + b p_0 V_0 \Leftrightarrow 2 N_{10} a)}{N_{10} b t + V_0}$$

$$G(t) = G_0 + \frac{N_{10} t (b^2 p_0 N_{10} t + b p_0 V_0 \Leftrightarrow 2 N_{10} a)}{N_{10} b t + V_0}$$

$$Q(t) = 0,$$

$$W_m(t) = \Leftrightarrow N_{10} b p_0 t \Leftrightarrow \frac{N_{10} a}{b} \ln \left(\frac{N_{10} b t + V_0}{V_0} \right) + \frac{N_{10}^2 a t}{(N_{10} b t + V_0)},$$

$$W_f(t) = \frac{N_{10} (b^2 p_0 t \Leftrightarrow a \ln(N_{10} b t + V_0) + a \ln(V_0))}{b}$$

$$f(t) = \frac{N_{10}^3 a b t}{(N_{10} b t + V_0) V_0},$$

$$\Delta U(t) = \Leftrightarrow \frac{N_{10}^2 a t}{N_{10} b t + V_0}]$$

Si l'utilisateur estime qu'il a besoin de connaître les valeurs d'autres fonctions que celles prédéfinies, il peut demander à $\delta\alpha\mu\omega\nu$ de les calculer, par exemple, calculons la valeur du facteur de compressibilité $Z = \frac{PV}{RT}$ d'un gaz de Van der Waals, qui vaut 1 pour un gaz parfait.

>Z:=P*V/(R*T):

>flot_new_fonc:=dai_new_fonc(nb_comp,f,0,t,flot,Z,Z_0);

$$\text{flot_new_fonc} := \left[\frac{PV}{RT} = Z_0 \Leftrightarrow \frac{N_{10} t (\Leftrightarrow b^2 p_0 t N_{10} \Leftrightarrow b p_0 V_0 + N_{10} a)}{RT (N_{10} b t + V_0)} \right]$$

Nous avons maintenant calculé tous les flots directs dont nous avons besoin et nous pouvons passer à la deuxième partie de $\delta\alpha\mu\omega\nu$ qui consiste à calculer les transformations inverses pour pouvoir obtenir les nouvelles équations associées au gaz de Van der Waals.

Calculons d'abord la transformation inverse des grandeurs principales, c'est à dire les valeurs de $U_0, S_0, V_0, T_0, p_0, N_0, \mu_0$ en fonction de U, S, V, T, p, N, μ

>flot_inv:=dai_flot_inv(nb_comp,f,0,1,flot);

$$\text{flot_inv} := \left[U_0 = U + \frac{N_1^2 a}{V}, S_0 = S, V_0 = V \Leftrightarrow N_1 b, T_0 = T, P_0 = P + \frac{N_1^2 a}{V^2}, N_{01} = N_1, \right. \\ \left. \mu_{01} = \mu_1 \Leftrightarrow \frac{N_1 (\Leftrightarrow 2 N_1 a V + b V^2 P + b N_1^2 a)}{V^2} \right]$$

Toutes les variables de $\delta\alpha\mu\omega\nu$ sont locales, maintenant si l'utilisateur veut travailler en ligne directement avec les variables $U_0, S_0, V_0, T_0, p_0, N_0, \mu_0$, il doit appeler la procédure `dai_affec_var(var_inv,nom_var)` qui affecte à une liste de variables une valeur calculée dans une autre liste :

>var_init:=[U_0,S_0,V_0,T_0,p_0,N_0,mu_0]:

>dai_affec_var(flott_inv,var_init):

Si l'utilisateur rentre à la place de `var_init` la liste vide [], `delta mu nu` considère que, par défaut, les variables initiales sont $[U_0, S_0, V_0, T_0, p_0, N_0, \mu_0]$.

Maintenant, si nous rentrons dans une session MAPLE, les équations d'état du gaz parfait, nous obtenons en sortie les équations d'état du gaz de Van der Waals :

>p_0*V_0=N_0*R*T_0;

$$\left(P + \frac{N_1^2 a t}{V^2}\right) (V \Leftrightarrow N_1 b t) = N_1 R T$$

>U_0=N_0*int(Cv1(T_0),T);

$$U + \frac{N_1^2 a t}{V} = N_1 \int C_v(T) dT$$

>S_0=N_0*int(Cv1(T_0)/T_0,T)+N_0*R*ln(V_0/N_0);

$$S = N_1 \int \frac{C_v1(T)}{T} dT + N_1 R \ln\left(\frac{V \Leftrightarrow N_1 b t}{N_1}\right)$$

>mu_0=N_0*T_0*int(Cv(T_0)/T_0,T)+N_0

*R*ln(V_0/N_0);

$$\mu \Leftrightarrow \frac{t (\Leftrightarrow 2 N_1 a V + b V^2 P + b N_1^2 a t)}{V^2} = N_1 T \int \frac{C_v1(T)}{T} dT + N_1 R \ln\left(\frac{V \Leftrightarrow N_1 b t}{N_1}\right)$$

Puis les transformations inverses des fonctions associées au modèle recherché, celles qui sont prédéfinies (`dai_fonc_inv`) et celles qui ont été définies par l'utilisateur (`dai_new_fonc_inv`)

>dai_fonc_inv(nb_comp,f,0,1,flot_fonc,flot_inv):

$$[A_\theta = A + \frac{N_1^2 a}{V},$$

$$H_\theta = H \Leftrightarrow N_1 b P \Leftrightarrow \frac{N_1^3 a b}{V^2} + \frac{2N_1^2 a}{V}$$

$$G_\theta = G \Leftrightarrow N_1 b P \Leftrightarrow \frac{N_1^3 a b}{V^2} + \frac{2N_1^2 a}{V}]$$

>dai_new_fonc_inv(nb_comp,f,0,1,flot_new_fonc,flot_inv);

$$[z = \frac{PV}{RT} \Leftrightarrow \frac{N_1 b P}{RT} \Leftrightarrow \frac{N_1^3 a b}{RTV^2} + \frac{N_1^2 a}{RTV}]$$

Enfin, `delta mu nu` permet de calculer les fonctions coefficients de réponse (obtenues par dérivation des équations d'état), lorsque le modèle initial est le gaz parfait, ces fonctions sont

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

– la compressibilité isotherme $\kappa = \Leftrightarrow \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$,

– la compressibilité adiabatique $\chi_s = \Leftrightarrow \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$,

- les chaleurs spécifiques $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ et $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$,
- le coefficient de Joule-Thomson $J_T = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$,
- la vitesse du son $c = \frac{1}{\sqrt{\rho \chi_s}}$ où ρ est la densité du fluide.

$\delta\alpha\mu\omega\nu$ calcule, de plus, les valeurs des coefficients des formes différentielles obtenues par différentiation des équations pVT , UVT et SVT .

```
>dai_deriv(nb_comp,flot_inv);
```

$$[\beta = \frac{V^2 R}{\Leftrightarrow N_1^2 a V + 2 N_1^3 a b + V^3 P},$$

$$\kappa = \frac{V^2 (V \Leftrightarrow N_1 b)}{\Leftrightarrow N_1^2 a V + 2 N_1^3 a b + V^3 P},$$

$$cv = Cv(T), \quad , \quad cp = Cv(T) + \frac{V^3 T R^2}{(\Leftrightarrow N_1^2 a V + 2 N_1^3 a b + V^3 P) (V \Leftrightarrow N_1 b)},$$

$$chi_s = \frac{(V \Leftrightarrow N_1 b)^2 Cv(T)}{V (Cv(T) (V + N_1 b)^2 + R^2 T)},$$

$$J_T = \frac{(T R V^2 + N_1^2 a (V \Leftrightarrow 2 N_1 b) \Leftrightarrow V^3 P) V (V \Leftrightarrow N_1 b)}{Cv(T) (N_1^2 a (N_1 b (V \Leftrightarrow N_1 b) \Leftrightarrow (V \Leftrightarrow N_1 b)^2) + V^3 P (V \Leftrightarrow N_1 b)) + V^3 T R^2},$$

$$vit_{son} = \frac{Cv(T)^2 (N_1^2 a (N_1 b (V \Leftrightarrow N_1 b) \Leftrightarrow (V \Leftrightarrow N_1 b)^2) + V^3 P (V \Leftrightarrow N_1 b)) \Leftrightarrow R^2 T^2 V^3}{(V (V \Leftrightarrow N_1 b)^2 Cv(T)^2)^{1/2}}]$$

Avec cet exemple, nous venons de voir les différentes possibilités de $\delta\alpha\mu\omega\nu$ et aussi certaines de ses limitations. Nous allons développer dans la suite le fonctionnement de $\delta\alpha\mu\omega\nu$.

7.2 Organisation du logiciel

Le logiciel $\delta\alpha\mu\omega\nu$ est écrit en MAPLE V. Ce logiciel se présente sous la forme d'un *package*, c'est à dire que l'on peut utiliser la commande **with** de MAPLE :

```
> with(daimon);
```

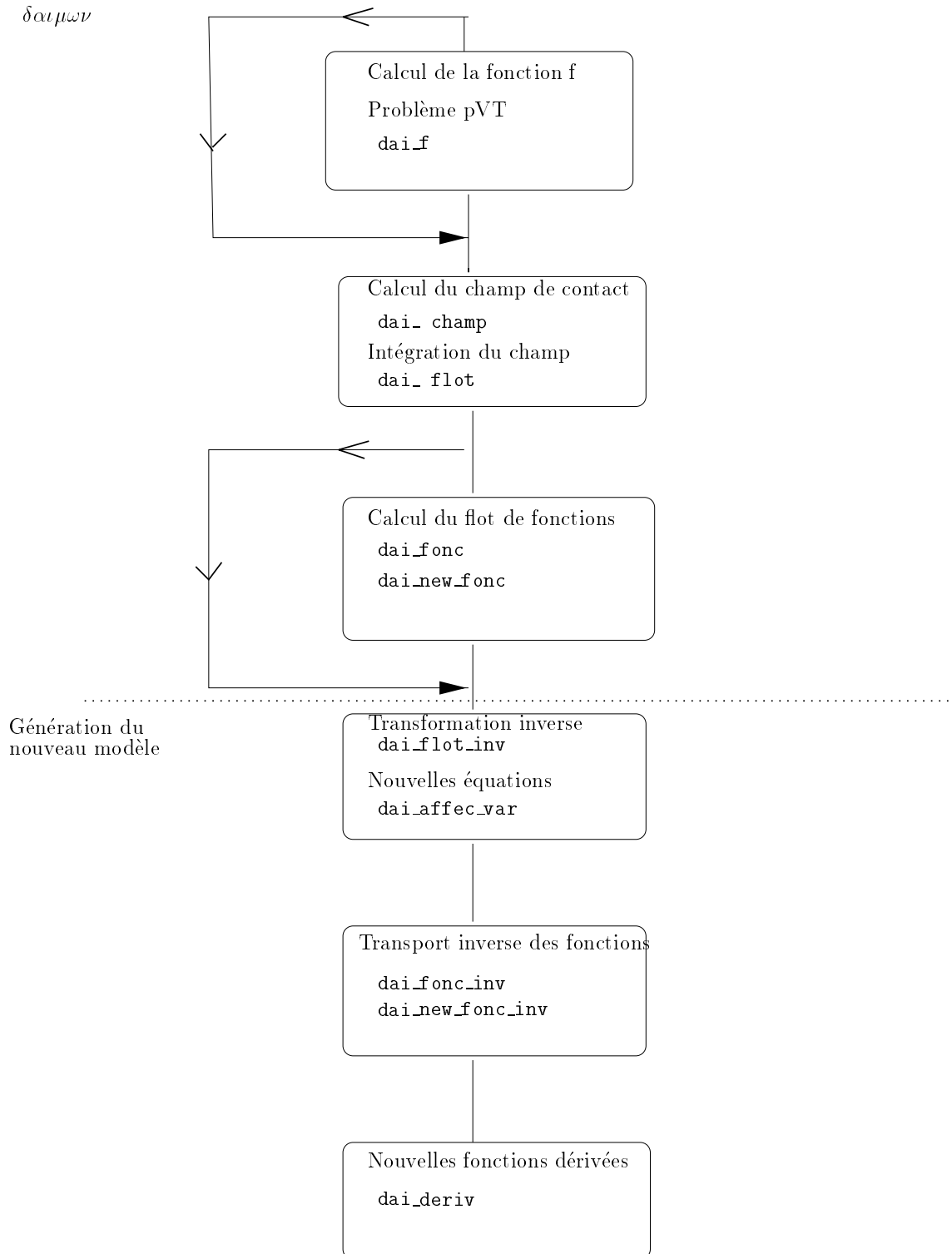
```
[IBilans, IChamp, IChampCpl, IDeriv, IEquEtat, IEquEtatCpl, dai_affec_var, dai_champ,
dai_deriv, dai_f, dai_flot, dai_flot_inv, dai_fonc, dai_fonc_inv, dai_new_fonc,
dai_new_fonc_inv]
```

afin de pouvoir utiliser $\delta\alpha\mu\omega\nu$ avec la commande **with**, la variable *libname* doit contenir le répertoire de l'utilisateur où se trouve le package, en ajoutant , dans le fichier **.mapleinit** :

```
libname := libname, '/yama/home/cf/benayoun/maple/lib/daimon' :
```

$\delta\alpha\mu\omega\nu$ est composé de 16 procédures , qui correspondent aux différentes possibilités du logiciel; les procédures sont indépendantes.

Toutes les procédures de $\delta\alpha\mu\omega\nu$ renvoient comme valeur une liste, sauf la procédure `dai_affec_var` qui affecte globalement une valeur à une variable et les procédures dites d'impressions qui ont pour but de visualiser des résultats.



7.3 Description des procédures

7.3.1 Calcul de la fonction f dans le cas pVT

La procédure `dai_f(A0, B0, A1, B1)` permet de calculer le hamiltonien de contact pour passer d'un modèle thermodynamique à un autre lorsqu'on connaît l'équation pVT de chaque modèle supposée être sous la forme $(p + A(V, T, N))(V \Leftrightarrow B(T, N)) = NRT$ en utilisant la formule du théorème 6.1

$$\begin{aligned} f &= (B_1(T, N_i) \Leftrightarrow B_0(T, N_i)) P \\ &\Leftrightarrow \int_V^\infty (A_0(V' + B_0(T, N_i) \Leftrightarrow B_1(T, N_i), T, N_i) \Leftrightarrow A_1(V', T, N_i)) dV' \\ &+ (B_1(T, N_i) \Leftrightarrow B_0(T, N_i)) (A_1(V, T, N_i) \Leftrightarrow A_0(V + B_0(T, N_i) \Leftrightarrow B_1(T, N_i), T, N_i)) t \end{aligned}$$

Il va de soi, que si l'utilisateur le désire, il peut rentrer lui-même la fonction f notamment en utilisant une autre des formules de f , ou alors en choisissant f non linéaire par rapport à t , ou encore en rajoutant une fonction dépendant de la température.

7.3.2 Calcul du champ et intégration

La procédure `dai_champ(nb_comp, f)` calcule le champ de contact et renvoie les valeurs de celui-ci sous forme de liste $champ_f := [X^U, X^V, X^s, X^p, X^T, X^{N^i}, X^{\mu_i}]$.

La procédure `dai_flot := proc(nb_comp :: integer, f, t0, t1, ptInit :: list, champ_f)` est le cœur de $\delta\alpha\mu\omega\nu$. En effet elle essaye d'intégrer le système différentiel de $2n+1$ équations généré à partir du champ $champ_f$. Cette procédure est le point faible de $\delta\alpha\mu\omega\nu$, en effet, nous voulons une intégration exacte du système, pour cela nous faisons appel à la fonction `dsolve` de MAPLE. En théorie `dsolve` permet d'intégrer les systèmes comme les équations scalaires, seulement en pratique, elle est plus performante pour le cas scalaire. C'est pourquoi dans la procédure `dai_flot`, nous essayons de résoudre équation par équation, si `dsolve` ne sait pas résoudre, il renvoie l'intégrale de la fonction à intégrer. Quand il a intégré une équation, il intègre l'équation suivante en prenant compte les valeurs des fonctions déjà intégrées. Nous le faisons ainsi boucler jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de symboles intégraux. Lorsque $\delta\alpha\mu\omega\nu$ n'arrive pas à intégrer, il existe un autre test d'arrêt, nous fixons de manière arbitraire un nombre maximum de boucles, nous n'avons pas encore de critère pour évaluer ce nombre.

La version actuelle d'intégration ne sait donc pas travailler avec des équations couplées.

Le paramètre `ptInit` permet de rentrer le point initial, il vaut $[U_0, S_0, V_0, T_0, p_0, N_0, \mu_0]$ par défaut. Cette option est utile pour enchaîner des transformations.

Dans le cas particulier, où la température reste constante au cours de la transformation, c'est à dire si $T \frac{\partial f}{\partial U} \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial S} = 0$, alors il est prévu de pouvoir travailler avec des fonctions f dépendant de fonctions arbitraires de la température.

Cette méthode marche bien en pratique dans les problèmes pVT standard car en utilisant les fonctions f proposées dans le chapitre 6, nous n'avons pas d'équations cou-

plées. Lors des test effectués à partir des équations pVT usuelles de la thermodynamique, $\delta\alpha\mu\omega\nu$ n'a pas su intégrer pour l'équation de Dieterici $p = \frac{RT}{V \Leftrightarrow b} e^{-\frac{a}{V \overline{RT}}}$ lorsqu'on utilisait la formule de f dépendant de t , mais à réussi à intégrer pour f calculée par combinaison verticale.

Le résultat est fourni sous forme de liste. Dans la description des procédures suivantes, lorsque nous appellerons en paramètre la liste `flo_t1`, il s'agira de celle fournie par `dai_flot`.

7.3.3 Calcul du transport de fonctions

La procédure `dai_fonc(nb_comp, f, t0, t1, flo_t1, champ_f)` permet de calculer le transport direct de certaines fonctions prédéfinies, comme l'énergie libre A , l'enthalpie H , l'enthalpie libre G , la chaleur Q , le travail de f . Pour cela il suffit d'intégrer le champ correspondant calculé à partir du champ des éléments de contact, ainsi pour $A = U \Leftrightarrow TS$, il faut intégrer le champ $X_A = X_U \Leftrightarrow T X_S \Leftrightarrow S X_T$, où X_U, X_S, X_T sont respectivement les composantes selon $\frac{\partial}{\partial U}, \frac{\partial}{\partial S}$, et $\frac{\partial}{\partial T}$ du champ de contact.

Ce champ complémentaire est calculé par `dai_champ_cpl(nb_comp, champ_f)` qui est appelée en interne par `dai_fonc`.

Si la procédure `dai_flot` a réussi à intégrer, alors l'intégration de ces fonctions ne pose aucun problème.

Il n'est pas nécessaire, pour un utilisateur, d'appeler cette procédure s'il ne désire pas connaître les valeurs transformées des fonctions précédentes.

La procédure `dai_fonc` ne calcule pas les transformées de toutes les fonctions thermodynamiques, il est cependant possible de calculer la transformation d'autres fonctions que celles calculées par `dai_fonc`, grâce à la procédure `dai_new_fonc(nb_com, f, t0, t1, flo_t1)`

L'utilisateur rentre la définition des fonctions à transporter par rapport aux $2n + 1$ variables thermodynamiques, ainsi que le nom de la fonction à l'origine t_0 . C'est ce nom que l'utilisateur va appeler pour obtenir la fonction transformée.

Le nombre de fonctions à rentrer n'est pas imposé.

Il va de soi, que si la connaissance des fonctions prédéfinies suffit à un utilisateur, il n'est pas obligatoire d'appeler cette procédure.

7.3.4 Calcul du transport inverse

La procédure `dai_flot_inv(nb_comp, f, t0, t1, flo_t1)` calcule la transformation inverse, c'est à dire donne la valeur de $U_0, S_0, V_0, T_0, p_0, N_0, \mu_0$, qui sont les variables reliées par l'équation d'état de départ en fonction de la valeur à l'instant $t_1 U, S, V, T, P, N[i], \mu[i]$.

La méthode consiste à inverser un système $X = A(X_0)$ de $2n + 1$ équations à $2n + 1$ variables pour obtenir une solution $X_0 = B(X)$.

Le résultat est obtenue sous forme de liste, mais nous pouvons affecter de manière globale aux variables initiales, dont la dénomination est choisie par l'utilisateur, leur valeur par transformation inverse avec la procédure `dai_affec_var(varinv,nom_var)`.

Une fois obtenue les valeurs des grandeurs initiales en fonction des valeurs finales, il suffit d'évaluer sous une session MAPLE les équations d'état du modèle initial en fonction des grandeurs initiales, MAPLE substitue automatiquement celles-ci par leur valeur et les équations ainsi obtenues, dépendant des nouvelles grandeurs, sont les équations d'état du nouveau modèle.

7.3.5 Calcul du transport inverse des fonctions thermodynamiques

Pour obtenir la valeur des fonctions thermodynamiques du nouveau modèle, la méthode est la même que pour la procédure précédente.

Pour les fonctions d'énergie libre, d'enthalpie et d'enthalpie libre, dont la définition est déjà programmée, il faut appeler la procédure `dai_fonc_inv(nb_comp,f,t0,t1,flo_fonc,flot;nv)`, où `flo_fonc` est la liste correspondant au flot direct de ces fonctions ;

Pour les fonctions que l'utilisateur a définies lui-même, il faut appeler la procédure `dai_new_fonc_inv(nb_comp,f,t0,t1,flo_fcal,flot;nv)` où `flo_fcal` est la liste correspondant au flot direct de ces fonctions.

7.3.6 Calcul de la transformée des formes différentielles lorsque la variété de départ est le gaz parfait

La procédure `dai_deriv(nb_comp,varinv)` calcule le transport de coefficients de réponse thermodynamiques prédéfinies. Elle suppose que la variété de départ est la variété des gaz parfaits. Elle calcule la transformée des différentielles des équations d'état du gaz parfait, les coefficients de ces différentielles vont permettre de calculer les coefficients de réponse associées au nouveau modèle. Grâce au package `liesymm` de MAPLE, ces calculs sont très simple à écrire. En effet, la dérivée extérieure `d`, d'une forme différentielle par rapport à des coordonnées définies préalablement par la commande `setup()` est définie dans ce package.

Ainsi si nous choisissons comme coordonnées les variables (U, S, V, T, p, N, μ) , pour obtenir la transformée d'une forme différentielle, il suffit de demander la différentielle de l'équation d'état originelle ; par exemple, pour calculer la transformée de la différentielle de l'équation $p_0 V_0 = N_0 R T_0$, il suffit de demander `d(p0V0 = N0RT0)`, en tenant compte du résultat de la transformation inverse, calculée par la procédure `dai_flot_inv` et fournie par la valeur `varinv` dans l'appel, car alors les grandeurs initiales $U_0, S_0, V_0, T_0, p_0, N_0, \mu_0$ sont remplacées par leur valeur ne fonction des valeurs finales U, S, V, T, p, N, μ et la fonction `d` calcule notre nouvelle différentielle.

Comme nous recherchons, pour calculer les fonctions désirées, des coefficients de forme différentielle dépendant de variables particulières, par exemple p, V, T , actuellement, cette procédure ne fonctionne actuellement que si le modèle de départ est la variété des gaz parfaits.

Pour le moment, les grandeurs calculées sont les coefficients des équations pVT , UVT et SVT , à partir de ceux-ci, $\delta\alpha\mu\omega\nu$ calcule

- le coefficient d'expansion thermique $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$,
- la compressibilité isotherme $\kappa = \Leftrightarrow \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$,
- la compressibilité adiabatique $\chi_s = \Leftrightarrow \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$,
- les chaleurs spécifiques $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ et $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$,
- le coefficient de Joule-Thomson $J_T = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$,
- la vitesse du son $c = \frac{1}{\sqrt{\rho\chi_s}}$ où ρ est la densité du fluide.

7.3.7 Procédures d'impression

À toutes ces procédures de calcul, s'ajoutent des procédures d'impression en format de sortie MAPLE dans la session permettant de visualiser les résultats.

`IEquEtat(flo_t1)` imprime le flot des coordonnées en variables U, S, V, T, P .

`IEquEtatCpl(flo_fonc)` imprime le flot des fonctions complémentaires $A(t), H(t), G(t)$.

`IBilans(flo_fonc)` imprime le bilan énergétique de la transformation.

`IChamp(nb_comp, champ_f)` imprime le champ de contact.

`IChampCpl((nb_comp, champ_f)` imprime le champ des fonctions complémentaires.

`IDeriv(nb_comp, deriv)` imprime la liste des fonctions calculées par l'appel de `dai_deriv`.

7.4 Évaluation du logiciel : différents modèles retrouvés

7.4.1 Les modèles mono-composant

Pour tester à la fois la validité de $\delta\alpha\mu\omega\nu$ et l'intérêt de la théorie, nous avons essayé de retrouver les modèles usuelles de la thermodynamique; la plupart de ces modèles sont définis par leur équation pVT , nous présentons ici l'équation pVT des modèles testés et les fonctions f utilisées pour retrouver ces modèles. Nous mettons en annexe B, l'ensemble des équations associées à chaque modèle fourni par $\delta\alpha\mu\omega\nu$.

Nous donnons ici des exemples de modèles retrouvés en considérant que nous ne connaissons que leur équation pVT et en partant du modèle du gaz parfait.

Nous avons vérifié également que les différents hamiltoniens de contact construits selon les différentes méthodes proposées au chapitre 6 donnent pour chaque modèle les mêmes équations d'état.

Dans le cas des équations cubiques, nous donnons le hamiltonien f_1 construit dans $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$ (théorème 6.1 page 140) et f_2 construit à partir du corollaire (6.1)

– **Modèle de Adachi-Lu-Sugie**

L'équation d'état d'Adachi-Lu-Sugie est une équation généralisant les équations dites cubiques, comme Van der Waals ou Redlich-Kwong. Nous donnons les résultats dans le cas mono-composant ($N = 1$). Cela implique que pour calculer le flot du potentiel chimique μ , il faut intégrer (5.2) $\frac{d\mu}{dt} = \mu \frac{\partial f}{\partial U} + \frac{\partial f}{\partial N}$.

Équation pVT :

$$\left(P + \frac{a(T)}{(V \Leftrightarrow d)(V \Leftrightarrow c)} \right) (v \Leftrightarrow b) = N R T$$

Fonctions f utilisées :

$$f_1 = \frac{a(T)}{c \Leftrightarrow d} \ln \left(\frac{V \Leftrightarrow c}{V \Leftrightarrow d} \right) \Leftrightarrow \frac{a(T)}{(V \Leftrightarrow c)(V \Leftrightarrow d)} + b p$$

$$f_2 = \frac{a(T)}{c \Leftrightarrow d} \ln \left(\frac{V \Leftrightarrow c}{V \Leftrightarrow d} \right) + R T \ln \left(\frac{V}{V \Leftrightarrow b} \right)$$

– **Modèle de Van der Waals**

Équation pVT :

$$\left(P + \frac{a(T)}{v^2} \right) (v \Leftrightarrow b) = N R T$$

Fonctions f utilisées :

$$f_1 = b p \Leftrightarrow \frac{N^2 a(T)}{V} + \frac{(a(T))(b)t}{V^2}$$

$$f_2 = \Leftrightarrow \frac{a}{V} + N R T \ln \left(\frac{V}{V \Leftrightarrow b} \right)$$

– **Modèle de Clausius**

Équation pVT :

$$\left(P + \frac{a(T)}{v^2 + 2 c v + c^2} \right) (v \Leftrightarrow b) = N R T$$

Fonctions f utilisées :

$$f_1 = \Leftrightarrow \frac{a(T)}{(V + c)} + \frac{a(T) b t}{(V + c)^2} + b p$$

$$f_2 = \Leftrightarrow \frac{a(T)}{V + c} + N R T \ln \left(\frac{V}{V \Leftrightarrow b} \right)$$

– Modèle de Soave-Redlich-Kwong

Équation pVT :

$$\left(P + \frac{a(T)}{v(v+b)}\right) (v \Leftrightarrow b) = N R T$$

Fonctions f utilisées :

$$f_1 = \frac{a(T)}{b} \ln \left(\frac{V}{V+b} \right) + \frac{a(T)bt}{V(V+b)} + bp$$

$$f_2 = \frac{a(T)}{b} \ln \left(\frac{V}{V+b} \right) + N R T \ln \left(\frac{V}{V \Leftrightarrow b} \right)$$

– Modèle de Schmidt-Wenzel

Équation pVT :

$$\left(p + \frac{a}{V^2 + vbV + wb^2}\right) (V \Leftrightarrow b) = N R T$$

Fonction f utilisée :

$$f = bp \Leftrightarrow 2 \frac{\operatorname{arctanh}\left(\frac{2V + vb}{\sqrt{\Leftrightarrow 4wb^2 + v^2b^2}}\right) a}{\sqrt{\Leftrightarrow 4wb^2 + v^2b^2}} + \frac{bat}{V^2 + vbV + wb^2}$$

Pour l'équation de Schmidt-Wenzel, $\delta\alpha\mu\omega\nu$ n'a pas réussi à intégrer l'équation différentielle du potentiel chimique lorsque le hamiltonien de contact était celui dépendant du temps :

$$\begin{aligned} \frac{d\mu}{dt} = bP \Leftrightarrow 2 \frac{\operatorname{arctanh}\left(\frac{2V + vb}{\sqrt{\Leftrightarrow 4wb^2 + v^2b^2}}\right) a}{\sqrt{\Leftrightarrow 4wb^2 + v^2b^2}} + \frac{bat}{V^2 + vbV + wb^2} \\ \Leftrightarrow V \left(\Leftrightarrow 4 \frac{a}{\Leftrightarrow 4wb^2 + v^2b^2} \left(1 \Leftrightarrow \frac{(2V + vb)^2}{\Leftrightarrow 4wb^2 + v^2b^2}\right) \Leftrightarrow \frac{bat(2V + vb)}{(V^2 + vbV + wb^2)^2} \right) \end{aligned}$$

Nous avons quand même pu exécuter $\delta\alpha\mu\omega\nu$ pour obtenir les autres équations d'état du modèle de Schmidt-Wenzel. Pour cela, nous avons dû supposer que nous ne travaillons qu'avec les variables U, S, V, T, p c'est à dire dans un espace des phases thermodynamique de dimension 5. Cette hypothèse se traduit lors de l'appel de $\delta\alpha\mu\omega\nu$ par évaluer à zéro le nombre de composant ; nous avons ainsi obtenu alors les trois équations d'état, les fonctions transformées, ainsi que les différentielles.

Cependant, si nous choisissons comme hamiltonien de contact celui obtenu à partir de la formule du corollaire 6.1 :

$$f = 2 \frac{\operatorname{arctanh}\left(\frac{2V + vb}{\sqrt{\Leftrightarrow 4wb^2 + v^2b^2}}\right) a}{\sqrt{\Leftrightarrow 4wb^2 + v^2b^2}} \Leftrightarrow R T \ln \left(\frac{V}{V \Leftrightarrow b} \right)$$

nous avons intégré toutes les équations.

– **Modèle de Benedict-Webb-Rubin**

L'équation de Benedict-Webb-Rubin a été proposée en 1951, elle est déterminée de manière empirique et est destinée à être utilisée pour les hydrocarbures, elle est valable pour les volumes supérieurs à 0.56 fois le volume critique. Les constantes $A_0, B_0, C_0, a, b, \alpha, \gamma$ sont déterminées empiriquement.

Équation pVT :

$$P \Leftrightarrow \frac{N R T}{v} = \frac{1}{T^2 v^6} \left(T^3 R v^3 (b + B_0 v) \Leftrightarrow A_0 T^2 v^4 \Leftrightarrow C_0 v^4 \Leftrightarrow a T^2 (v^3 \Leftrightarrow \alpha) + (\gamma + v^2) e v e^{(-\frac{\gamma}{v^2})} \right)$$

Fonction f utilisée :

$$f = \Leftrightarrow \frac{1}{V} \left(B_0 R T \Leftrightarrow A_0 \Leftrightarrow \frac{C_0}{T^2} \right) \Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{b R T \Leftrightarrow a}{V^2} \Leftrightarrow \frac{1}{5} \frac{a \alpha}{V^5} + \frac{c}{2 T^2} \left(\frac{1}{e^{(\frac{\gamma}{V^2})} \gamma} \Leftrightarrow \left(\Leftrightarrow \frac{e^{(-\frac{\gamma}{V^2})}}{V^2} \Leftrightarrow \frac{e^{(-\frac{\gamma}{V^2})}}{\gamma} \right) \right)$$

– **Modèle de Beattie-Bridgeman**

L'équation de Beattie-Bridgeman a été proposée en 1928 est applicable pour des volumes supérieurs à deux fois le volume critique et des températures supérieurs à 1,5 fois la température critique.

Équation pVT :

$$P \Leftrightarrow \frac{N R T}{v} = \frac{1}{T^2 v^4} \left(\Leftrightarrow R b_0 (b c + T^3 v^2 \Leftrightarrow v b T^3 \Leftrightarrow v c) \Leftrightarrow a_0 T^2 (v^2 \Leftrightarrow v a) \right)$$

Fonction f utilisée :

$$f = A_0 \left(\Leftrightarrow \frac{1}{V} + \frac{1}{2} \frac{a}{V^2} \right) \Leftrightarrow B_0 \left(\Leftrightarrow \frac{1}{V} + \frac{1}{2} \frac{b}{V^2} \right) \Leftrightarrow \frac{c}{T^3 V} + \frac{c B_0}{T^3} \left(\Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{1}{V^2} + \frac{1}{3} \frac{b}{V^3} \right)$$

– **Modèle de Dieterici**

Équation pVT :

$$\left(P + \frac{R T (\Leftrightarrow v + v e^{(-\frac{a}{v R T})} + b)}{v (\Leftrightarrow b + v)} \right) v = N R T$$

Fonction f utilisée :

$$f = R T \text{Ei}\left(1, \frac{a}{V R T}\right) \Leftrightarrow R T e^{(-\frac{a}{v R T})} \text{Ei}\left(1, \frac{a}{V R T} \Leftrightarrow \frac{a}{b R T}\right) \Leftrightarrow R T \ln(V)$$

où

$$Ei(1, g) = \int_1^{\infty} \frac{e^{gu}}{u} du$$

Pour le modèle de Dieterici, le système différentiel obtenu à partir de la fonction f donnée par le théorème (6.1) n'a pas pu être intégré avec $\delta\alpha\mu\nu$.

- **Cycle de Carnot** Nous pouvons également décrire un cycle, tel un cycle de Carnot avec $\delta\alpha\mu\nu$, pour cela il faut enchaîner les appels de $\delta\alpha\mu\nu$.

Chaque appel correspond à une phase du cycle.

Nous allons décrire le cycle dans l'espace des phases à 5 dimensions, c'est à dire que l'appel $\delta\alpha\mu\nu$ avec un nombre de composants nul pour un gaz parfait.

Nous partons d'un point initial $[U_0, S_0, V_0, T_0, P_0]$, nous commençons par décrire la première transformation isotherme, celle-ci est obtenue par le hamiltonien de contact $f_T = PV \Leftrightarrow RT$, le point initial se transforme, lorsque nous intégrons de 0 à ρ en

$$[U = U_0, S = R\rho + S_0, V = e^\rho V_0, T = T_0, P = e^{(-\rho)} P_0]$$

Nous allons repartir de ce point et décrire la première transformation adiabatique, avec la fonction $f_U = U \Leftrightarrow \frac{C_v PV}{R}$, nous avons alors comme nouveau point lorsque nous intégrons de 0 à τ :

$$[U = e^\tau U_0, S = R\rho + S_0, V = V_0 e^{(-\frac{C_v \tau - R\rho}{R})}, T = e^\tau T_0, P = P_0 e^{(\frac{-R\rho + \tau R + C_v \tau}{R})}]$$

Nous allons boucler le cycle, en décrivant les deux transformations retour, d'abord l'isotherme, que nous intégrons jusqu'à $\Leftrightarrow \rho$:

$$[U = e^\tau U_0, S = S_0, V = V_0 e^{(-\frac{C_v \tau}{R})}, T = e^\tau T_0, P = P_0 e^{(-\frac{-\tau R - C_v \tau}{R})}]$$

Puis l'adiabatique, jusqu'à $\Leftrightarrow \tau$:

$$[U = e^{(-\tau)} e^\tau U_0, S = S_0, V = V_0, T = T_0, P = P_0]$$

En simplifiant, nous voyons que nous sommes revenus au point d'origine et que nous avons donc bien décrit un cycle.

7.4.2 Les équations d'état multi-composant

La théorie proposée fonctionne aussi bien pour les problèmes mono-composant que multi-composants, il en est de même pour $\delta\alpha\mu\nu$, c'est l'utilisateur qui déclare le nombre de composants.

Modèle d'Adachi-Lu-Sugie et Dieterici

Pour les équations d'état du type cubique, les règles de mélange traditionnelles sont du type :

$$N^2 a = \sum_{i=1}^{i=N} \sum_{j=N} N_i N_j \sqrt{a_i a_j} (1 \Leftrightarrow K_{ij})$$

$$N b = \sum_{i=1}^{i=N_c} N_i b_i$$

Le Hamiltonien de contact associé est donc

$$f = \left(\sum_{i=1}^{i=N_c} N_i b_i \right) p \Leftrightarrow \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{i=N_c} \sum_{j=1}^{j=N_c} N_i N_j \sqrt{a_i a_j} (1 \Leftrightarrow K_{ij})$$

$$+ \frac{1}{V^2} \left(\sum_{i=1}^{i=N_c} \sum_{j=1}^{j=N_c} N_i N_j \sqrt{a_i a_j} (1 \Leftrightarrow K_{ij}) \right) \left(\sum_{i=1}^{i=N_c} N_i b_i \right) t$$

Il suffit alors d'appeler $\delta\alpha\mu\omega\nu$ en déclarant le nombre de composants.

Modèle de Benedict-Webb-Rubin

Pour les équations d'état du type Benedict-Webb-Rubin, il en est de même, car les constantes A_0, B_0, C_0, γ sont de la forme :

$$A_0 = \left(\sum_i N_i A_{0i}^{1/2} \right)^2$$

et pour les constantes a, b, c, α ;

$$a = \left(\sum_i N_i a_i^{1/3} \right)^3$$

Pour les mêmes raisons que dans le cas de l'équation de Adachi-Lu-Sugie, nous allons pouvoir utiliser le même hamiltonien que dans le cas mono-composant.

7.5 Conclusion

Le package $\delta\alpha\mu\omega\nu$ a été développé pour la conception de nouveaux modèles thermodynamiques.

L'utilisation du calcul formel permet d'obtenir directement des équations d'état de manière symbolique. Le principe d'un logiciel de calcul formel pour traiter ces problèmes est, à notre connaissance nouveau et devrait permettre d'accroître la vitesse de conception d'un modèle thermodynamique complet.

$\delta\alpha\mu\omega\nu$ a été optimisé pour les problèmes pVT et en effet, nous avons pu retrouver toutes les équations d'état que nous avons testé, grâce à au moins un choix d'hamiltonien de contact.

$\delta\alpha\mu\omega\nu$ peut servir à traiter d'autres problèmes que les pVT , nous avons pu ainsi décrire les 4 phases d'un cycle de Carnot.

Nous obtenons, non seulement des nouvelles équations d'état, mais aussi les expressions de différentes fonctions thermodynamiques définies sur le nouveau modèle.

$\delta\alpha\mu\omega\nu$ a cependant deux limitations principales :

- la procédure principale `dai_float` doit intégrer un système de $2n + 1$ équations différentielles. Dans la version actuelle, il faut que les équations soient découplées, ce qui est le cas pour les problèmes pVT .

-Les sorties de $\delta\alpha\mu\omega\nu$ ne sont pas toujours simplifiées et il n'est pas évident d'utiliser tel quel les équations d'état.

Ces limitations sont des limitations usuelles du calcul formel.

Conclusion

Dans cette thèse, nous avons développé l'idée qui est à la base du travail exploratoire de R. Mrugala [54] et que l'on peut résumer ainsi : le changement de "nature" d'un système thermodynamique est un processus qui relève lui-même de la thermodynamique.

Notre étude s'est faite autour de trois axes :

1. Contribution à l'écriture de la thermodynamique dans le cadre des structures de contact.
2. Mise au point d'une méthode systématique et simple de développement de modèle thermodynamique.
3. Réalisation d'un outil informatique utilisant cette méthode.

Le premier axe se situe dans la suite des travaux de R. Hermann [36] et de R. Mrugala [51], [54]. Nous nous sommes efforcé de redéfinir dans le cadre de la théorie des structures de contact les objets usuels de la thermodynamique (modèles thermodynamiques, équations d'état ...). Dans ce cadre-là, nous avons vu que la notion d'équations fondamentales apparaissait naturellement. De plus, des méthodes classiques de calcul s'interprètent bien, comme la méthode des Jacobiens, les transformations de Legendre ou les relations de Maxwell.

C'est autour du deuxième axe que nous avons apporté notre plus grande contribution théorique. La transformation d'une sous-variété de Legendre en une autre par transformation de contact était connue depuis longtemps, ainsi que la construction du champ de contact à partir d'un hamiltonien de contact. Il faut noter que cette dernière construction n'est pas toujours présentée de manière simple. Mais nous n'avons pas trouvé trace dans la littérature du problème inverse suivant : comment choisir le hamiltonien de contact ?

Nous nous sommes efforcé dans cette thèse d'apporter des réponses à cette question.

Sur le plan mathématique, nous avons montré le lien entre un hamiltonien de contact engendrant une transformation entre deux sous-variétés de Legendre et les fonctions génératrices de ces deux sous-variétés. De plus, nous avons étudié un problème nouveau : celui des hamiltoniens de contact dépendant du temps. Cette dernière théorie mérite d'être encore approfondie : nature de la transformation construite dans l'espace élargi $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$? sens de la nouvelle 1-forme ? quels sont les liens avec les transformations symplectiques ?

Nous avons alors étudié également la question du point de vue thermodynamique. Comment est relié un hamiltonien de contact aux équations d'état ?

Nous avons établi le lien entre un hamiltonien de contact et les équations fondamentales de la thermodynamique. À partir de là, nous avons pu facilement établir le lien avec les équations d'état ou les coefficients de réponse dérivés des équations fondamentales.

Nous avons présenté différentes méthodes de construction d'hamiltoniens de contact à partir d'une équation d'état et d'une analyse de sa forme :

- Construction par identification des termes de l'équation.
- Construction par paramétrisation des termes de l'équation.
- Construction en séquence (enchaînement de transformations).

C'est pour ces types de constructions que nous avons dû supposer la dépendance du hamiltonien de contact au "temps" et donc travailler dans un espace élargi. Nous avons ainsi généralisé la forme de Gibbs en rajoutant un terme qui trouve une interprétation physique dans cette théorie : le travail de transformation d'une substance en une autre.

La réalisation du logiciel $\delta\alpha\mu\omega\nu$, sous la forme de package MAPLE, permettant d'utiliser ces transformations, concrétise notre travail et le rend praticable. Le calcul formel était indispensable pour l'écriture d'un logiciel permettant soit de modéliser des transformations thermodynamiques quasi-statique, soit de construire un nouveau modèle thermodynamique (ensemble des équations d'état, potentiels et fonctions thermodynamiques, coefficients de réponse) par intégration symbolique d'un système différentiel.

Finalement, nous voyons que les outils permettant d'exploiter l'idée de déformation d'un modèle en un autre ne sont pas très compliqués : il suffit de définir une fonction f "fondamentale". Cependant, conceptuellement, pour pouvoir donner corps à cette idée, il est nécessaire de "plonger" toutes les substances thermodynamiques dans un même "espace" et de disposer d'outils mathématiques adaptés. Ces outils sont d'ailleurs très semblables à ceux qui ont fait leurs preuves en "mécanique moderne".

La thermodynamique habituelle, à base de transformations se produisant au sein d'un système donné, apparaît comme un cas particulier de cette méthode générale. Il reste à voir si la méthode développée ici apporte des simplifications ou des possibilités nouvelles dans ce cadre.

D'un point de vue concret, le résultat principal est le fait que nous ayons pu retrouver toutes les équations d'états usuelles et ce, à partir de fonctions f très simples. Cela ouvre la possibilité à des applications intéressantes. Il est à noter d'ailleurs qu'il n'existe, à notre connaissance, aucun formulaire aussi complet que celui de l'annexe B concernant les équations de base pour la thermodynamique appliquée.

Une méthodologie solide est ainsi en cours d'élaboration. Elle se traduira peut-être par l'émergence de nouvelles méthodes de calcul thermodynamique fondées sur la résolution de systèmes d'équations différentielles ordinaires.

Quatrième partie

Annexes

Annexe A

Formes différentielles et algèbre différentielle extérieure

Dans ce chapitre, nous rappelons les définitions des outils de calcul différentiel que nous avons utilisé dans notre travail. Il existe dans le domaine de nombreux livres de référence ([3],[66],[22],[42]), aussi bien d'un point de vue mathématique rigoureux que d'un point de vue physique, nous y renvoyons le lecteur qui voudrait approfondir la question. Nous avons essayé d'illustrer par des exemples intuitifs les définitions.

A.1 Variétés, espaces tangents, espaces cotangents

Intuitivement, [58] une variété est une “surface” de dimension quelconque sur laquelle on veut faire les mêmes calculs différentiels que dans \mathbb{R}^n . Ainsi, pour calculer une dérivée d'une fonction, il suffit de connaître la fonction dans un voisinage du point considéré, de même, une variété aura une structure locale *semblable* à \mathbb{R}^n . Par exemple sur la figure A.1 la courbe de gauche a un point double, elle ne peut pas être une variété: il n'est pas possible de ramener un voisinage du point double de M à un intervalle de \mathbb{R} ; en revanche la courbe de droite est une variété.

Exemple A.1 *L'espace des configurations d'un système mécanique est rarement un espace euclidien \mathbb{R}^n . Par exemple, un point astreint à rester à distance constante d'un point fixe se déplace sur une sphère. La position d'un point sur une sphère est localement définie par deux coordonnées (longitude et latitude). Ceci a conduit les géomètres à introduire la notion de variété différentiable.* \diamond

Définition A.1 *Un espace topologique séparé est appelé variété topologique de dimension n si en tout point il possède un voisinage homéomorphe à une boule d'un espace vectoriel de dimension n (dans la pratique \mathbb{R}^n).*

Un système d'applications, qui réalise un homéomorphisme de la variété sur un ouvert d'un espace numérique \mathbb{R}^n , est appelé système de coordonnées locales.

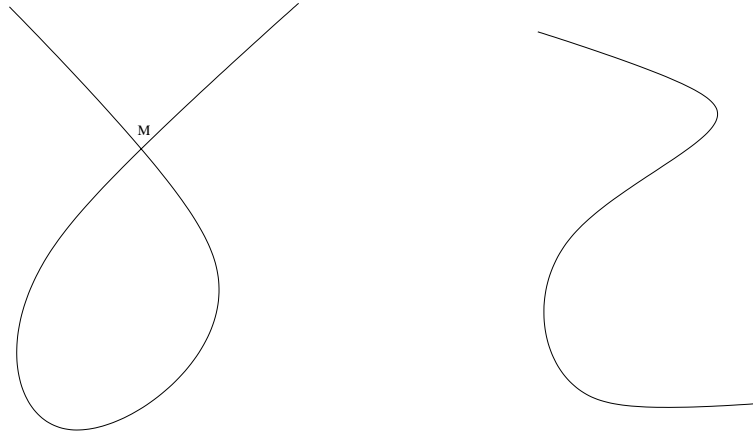


FIG. A.1 – À gauche ce n'est pas une variété, à droite c'est une variété

Une variété différentielle est une variété topologique munie d'une collection cohérente de systèmes de coordonnées locales, i.e. telle que les applications de changement de coordonnées soient des difféomorphismes locaux. Dorénavant, lorsque nous parlerons de variété, il s'agira de variété différentielle.

La donnée d'un ouvert U de la variété et de l'homéomorphisme ϕ correspondant est appelé carte. Si la carte associée à la variété est de classe C^r , la variété est dite de classe C^r ; dans la suite, la variété sera considérée comme C^∞ lorsque sa classe n'est pas précisée.

Deux cartes (U_1, ϕ_1) et (U_2, ϕ_2) sont dites cohérentes ou compatibles si $\phi_1(U_1 \cap U_2)$ et $\phi_2(U_1 \cap U_2)$ sont difféomorphes; autrement dit, si on recouvre une zone de la variété par différents systèmes de coordonnées, ses images sur les différents ouverts de \mathbb{R}^n sont difféomorphes.

Un ensemble de cartes cohérentes est appelé un atlas.

En résumé, la notion de variété généralise la notion de courbes et surfaces dans \mathbb{R}^n et les cartes nous permettent de définir un système de coordonnées sur celle-ci. Nous verrons que nous pouvons ainsi définir sur les variétés des objets mathématiques définis habituellement sur \mathbb{R}^n (applications différentiables, ...).

Exemple A.2 – \mathbb{R}^n est une variété de dimension n avec comme atlas l'application identité.

- Des exemples plus intéressants sont ceux qui font ressortir la différence entre variété et espace vectoriel. Ainsi, la sphère ou le tore sont des exemples classiques de variétés; différentes cartes peuvent être associées à celles-ci.

La sphère unité $S^1 = \{x = (x^1, x^2) \in \mathbb{R}^2 / \|x\|_2 = 1\}$ est une variété de dimension 1. Un atlas de S^1 est donné, par exemple, par les deux projections stéréographiques suivante: la projection stéréographique du pôle sud est l'application qui envoie tout

point p de S^1 excepté le pôle sud sur le point de l'équateur aligné avec le pôle sud et p . On définit de même la projection stéréographique du pôle nord (voir figure A.2). Les mêmes projections peuvent être utilisées pour avoir un atlas de la sphère S^n .

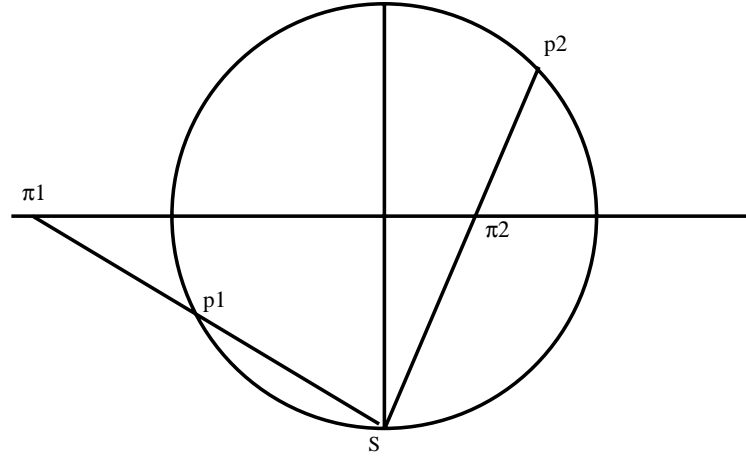


FIG. A.2 – Projection stéréographique du pôle sud

– De nombreux systèmes physiques peuvent être représentés par les variétés. Ainsi, l'évolution du pendule double peut être décrit par le tore T^2 . \diamond

A.1.1 Sous-variétés

Définition A.2 Soit $\mathcal{S} \subset \mathbb{R}^n$. \mathcal{S} est appelé sous-variété de dimension m si pour tout $a \in \mathcal{S}$ il existe un voisinage ouvert U de a dans \mathbb{R}^n et un difféomorphisme $h : U \rightarrow V$ tel que $h(U \cap \mathcal{S}) = V \cap (\mathbb{R}^m \times 0)$ (voir figure A.3).

Exemple A.3 La sphère unité S^2 de \mathbb{R}^3 est une sous-variété de dimension 2 de la variété \mathbb{R}^3 . \diamond

La notion d'applications C^∞ peut s'étendre à des variétés en regardant l'expression de l'application dans les coordonnées locales données sur toute carte de l'atlas associé à la variété.

Définition A.3 Soient M et N , deux variétés différentiables de dimension m et n , munies d'atlas respectifs ϕ_m et ϕ_n , f une application de M dans N .

Une application f de M dans N est dite C^∞ si et seulement si les applications $\phi_n \circ f \circ \phi_m^{-1}$ sont C^∞ lorsqu'elles ont un sens (ces applications sont définies d'un ouvert de \mathbb{R}^m dans un ouvert de \mathbb{R}^n).

Une bijection f entre M et N est un difféomorphisme C^∞ si f et f^{-1} sont des applications C^∞ . En particulier, s'il existe un difféomorphisme entre M et N alors $m = n$.

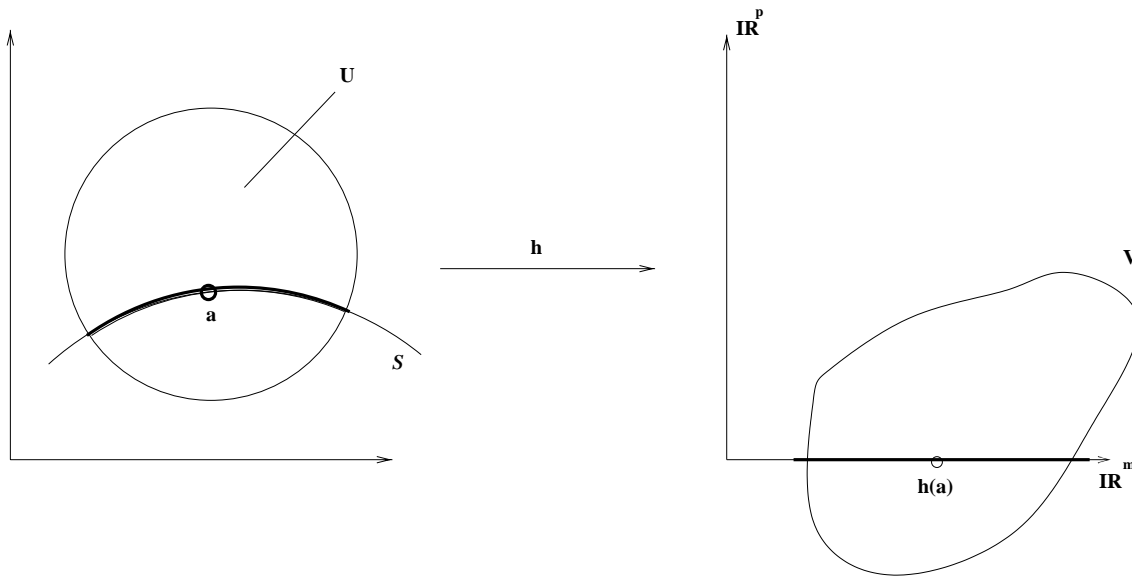


FIG. A.3 – Sous-variété

Proposition A.1 *L'expression locale de f dans n'importe quel système de coordonnées locales appartenant à l'atlas servant à définir la variété est alors différentiable.*

Soit $F(\mathbb{R}^n) = C^\infty(\mathbb{R}^n, \mathbb{R})$ l'anneau des fonctions C^∞ à valeurs réelles $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$.

$F(M) = C^\infty(M, \mathbb{R})$ représentera l'anneau des fonctions C^∞ à valeurs réelles de la variété M .

Si $m \in M$, on notera $C^\infty(m, \mathbb{R})$ l'ensemble des fonctions C^∞ définies dans un voisinage de $m \in M$.

Proposition A.2 *Soit $\phi : M \rightarrow N$ une application entre deux variétés. Alors ϕ est appelée application C^∞ si et seulement si : pour chaque $g \in F(N)$, l'application composée $g \circ \phi$ appartient à $F(M)$.*

On note

$$\begin{aligned} \phi^* : F(N) &\rightarrow F(M) \\ g &\mapsto g \circ \phi \end{aligned}$$

Notation

Si f est une fonction différentiable définie dans un voisinage U de p sur lequel on a des coordonnées locales, c'est une fonction définie sur un ouvert de \mathbb{R}^n par l'intermédiaire des coordonnées locales x^1, \dots, x^n . On a :

$$f(p) = F(x^1(p), \dots, x^n(p))$$

où $F(u_1, \dots, u_n)$ est une fonction réelle différentiable sur \mathbb{R}^n . Alors par définition, $\frac{\partial f}{\partial x^i}(p)$ désignera

$$\frac{\partial F}{\partial u_i}(x^1(p), \dots, x^n(p))$$

et $\frac{\partial f}{\partial x^i}$ désignera la fonction de U dans \mathbb{R} qui à p fait correspondre $\frac{\partial f}{\partial x^i}(p)$. Les exemples

de la sphère et du tore montrent que, malheureusement, on ne retrouve pas sur les variétés la notion de linéarité des espaces vectoriels, utile pour des calculs aussi élémentaires que l'addition de vecteurs. A cause de cela, on ne va pas travailler sur les variétés, mais sur des espaces vectoriels associés que sont les espaces tangents et leur dual, les espaces cotangents.

A.1.2 Espace tangent à une variété

Définition A.4 Soit M une variété, un vecteur tangent v à M en un point m de M peut être défini

1. *Géométriquement*: C'est une classe d'équivalence de courbes paramétrées de M passant par m . Deux courbes paramétrées x et y sur M et telles que $x(0) = y(0) = m$ sont dites équivalentes si $\|x(t) - y(t)\| = o(t)$ dans n'importe quelle carte recouvrant m .

2. *Analytiquement*: C'est une expression de la forme $\sum_{i=1}^n a_i \frac{\partial}{\partial x^i}$ dans un système de coordonnées centré en m .

3. *Algébriquement*: C'est une forme linéaire sur $F(M)$ vérifiant $v(fg) = v(f)g(m) + f(m)v(g)$

Remarque A.1 Ces définitions sont les mêmes que les définitions sur \mathbb{R}^n :

1. 2 courbes sont équivalentes si elles ont mêmes vecteurs tangents au point m , c'est à dire $\frac{dx^i}{dt}(0) = a^i$.

2. On l'associe à l'expression $\sum_{i=1}^n a_i \frac{\partial}{\partial x^i}$.

3. et à la forme linéaire $f \mapsto \sum_{i=1}^n a_i \frac{\partial f}{\partial x^i}(m)$. ◇

L'ensemble des vecteurs tangents au point $m \in M$ se note $T_m(M)$.

Si l'on forme $\{m\} \times T_m(M)$ en associant l'espace vectoriel $T_m(M)$ au point m , cela nous permet de construire le fibré tangent à M : $T(M) = \bigcup_{m \in M} \{m\} \times T_m(M)$.

Un point du fibré tangent est un couple (m, v) . $T(M)$ peut être muni d'une structure de variété différentiable.

Une section différentiable X de $T(M)$ est une application différentiable de M dans $T(M)$ telle que $\pi \circ X = id_M$ où π est la projection sur M , $\pi(m, v) = m$, id_M l'application identité sur M et $X : m \in M \mapsto (m, \cdot)$.

Définition A.5 Une section différentiable du fibré tangent $T(M)$ est appelé champ de vecteurs.

Un champ de vecteurs peut être interprété comme :

1. générateur d'un flot.
2. une expression de la forme $\sum a_i(m) \frac{\partial}{\partial x^i} \forall m$ dans un système de coordonnées avec les règles habituelles de changements de coordonnées (voir paragraphe A.3)
3. un opérateur linéaire, appelé dérivation, de $F(M) : v : F(M) \Leftrightarrow F(M)$ vérifiant de plus $v(fg) = v(f)g + fv(g)$.

Nous noterons $Vect(M)$ l'ensemble des champs de vecteurs (différentiables) sur M . C'est un module sur $F(M)$:

$$\begin{aligned} F(M) \times Vect(M) &\Leftrightarrow Vect(M) \\ (f, X) &\mapsto fX \end{aligned}$$

Un champ de vecteur $X = \sum a_i(m) \frac{\partial}{\partial x^i}$ sur une variété M est différentiable dans un voisinage d'un point $m \in M$ si dans ce voisinage les fonctions a_i sont différentiables.

Remarque A.2 Construire un espace tangent à une variété M en un point m n'est pas simple, parmi les différentes façons, nous allons décrire celle qui nous semble la plus "simple" :

Rappelons d'abord la notion de dérivée directionnelle dans \mathbb{R}^n .

Soient $m \in \mathbb{R}^n$ et $f \in C^\infty(m, \mathbb{R})$.

Si $v \in \mathbb{R}^n$, alors on définit la dérivée de f dans la direction de v au point m comme étant

$$\langle \nabla f(m), v \rangle$$

, où \langle, \rangle est le produit scalaire dans \mathbb{R}^n , nous noterons $v(f)$ cette quantité :

$$v(f) = \langle \nabla f(m), v \rangle \tag{A.1}$$

Dans la base canonique (A.1) s'écrit :

$$v(f) = \sum_{i=1}^n v_i \frac{\partial f}{\partial x^i}(m)$$

v_i étant les composantes du vecteur v . Ceci nous permet d'introduire la notation

$$v = \sum_{i=1}^n v_i \frac{\partial}{\partial x^i} \Big|_m$$

exprimant ainsi le vecteur v dans la “base” $\{\frac{\partial}{\partial x^i}|_m\}$. avec cette notation, nous avons :

1. $v(f + g) = v(f) + v(g)$
 $v(\lambda f) = \lambda v(f), \forall f, g \in C^\infty(m, \mathbb{R})$ et $\lambda \in \mathbb{R}$.
2. $v(fg) = v(f)g(m) + f(m)v(g)$, cette relation est appelée règle de Leibniz.

Définition A.6 *L'espace tangent $T_m(M)$ à la variété M au point m est alors l'ensemble des applications linéaires v de $C^\infty(m, \mathbb{R})$ dans \mathbb{R} vérifiant la règle de Leibniz (2).*

On démontre [58] que $T_m(M)$ est un espace vectoriel de dimension n .

L'ensemble $T(M) = \bigcup_{m \in M} \{m\} \times T_m(M)$ est appelé fibré tangent à M , il peut être muni canoniquement d'une structure de variété différentiable de dimension $2n$. \diamond

Définition A.7 *Soit $\Phi : M \rightarrow N$ une application différentiable. L'application linéaire Φ_* qui en tout point p de M associe à un vecteur de $T_p M$ un vecteur de $T_{\Phi(p)} N$ est appelée différentielle de Φ .*

A.1.3 Champ de vecteurs et groupes de transformations à 1 paramètre

Un champ de vecteurs X dans le plan associe à chaque point x de ce plan un vecteur $X(x)$ (de façon infiniment différentiable par exemple). Une courbe $\gamma(t)$, paramétrée par le “temps” t , est une courbe intégrale (ou orbite ou trajectoire) de X si son vecteur vitesse coïncide toujours avec le vecteur correspondant $X(\gamma(t))$. Les théorèmes fondamentaux de la théorie des équations différentielles établissent que par chaque point passe une unique trajectoire qui peut cependant n'être définie que localement. Dans de nombreux cas ces trajectoires sont en fait globales ; on dit alors que X est complet.

Considérons un champ de vecteurs complet X . Si x est un point et t un nombre réel, on note $\phi_t(x)$ la valeur au temps t de la trajectoire qui est en x à l'origine des temps. Pour chaque nombre réel t , la transformation associant $\phi_t(x)$ à x est bijective, différentiable ainsi que son inverse ; on dit que ϕ_t est un difféomorphisme. Le théorème de Cauchy sur les équations différentielles permet alors de montrer facilement que $\phi_t \circ \phi_s = \phi_{t+s}$, c'est à dire que l'on est en présence d'un “groupe à un paramètre”. Il est clair que l'étude des orbites de X est équivalente à celle d'un groupe à un paramètre réel des difféomorphismes ϕ_t auquel on a donné le nom de flot associé au champ X .

Pour les variétés, nous pouvons généraliser cela[47] : Soit M une variété différentiable et $Vect(M)$ l'ensemble des champs de vecteurs définis sur M .

À $X \in Vect(M)$ est associée une équation différentielle

$$\frac{dx}{dt} = X(x)$$

Définition A.8 *Une courbe différentiable $C :]a, b[\subset \mathbb{R} \rightarrow M$ est appelée une courbe intégrale du champ de vecteurs X si pour tout $t \in]a, b[$, on a*

$$\dot{C}(t) = X_{C(t)}$$

Définition A.9 Une famille $\{\phi_t\}_{t \in \mathbb{R}}$ de difféomorphismes ϕ_t de M est appelée groupe de transformations à un paramètre si les deux conditions suivantes sont réalisées :

1. $\phi_s \circ \phi_t = \phi_{t+s}$, $\forall s, t \in \mathbb{R}$.
2. L'application de $\mathbb{R} \times M$ dans M qui à (t, p) fait correspondre $\phi_t(p)$ est différentiable.

Soit un groupe de transformations à 1 paramètre, si $f \in C^\infty(M)$, alors $f(\phi_t(p))$ est fonction différentiable de t à p fixé. Alors l'application

$$X_p : C^\infty(M) \rightleftarrows \mathbb{R} \\ f \mapsto \left. \frac{df(\phi_t(p))}{dt} \right|_{t=0}$$

est un vecteur tangent et l'application X qui à p fait correspondre X_p est différentiable, c'est donc un champ de vecteur différentiable sur M , appelé transformation infinitésimale du groupe de transformations $\{\phi_t\}$. Le groupe des transformations à un paramètre de M s'appelle aussi flot engendré par X .

A.1.4 Espace cotangent

Définition A.10 Soit M une variété, p un point de M . Une application \mathbb{R} -linéaire $\omega : T_p M \rightarrow \mathbb{R}$ est appelée vecteur cotangent de M en p . L'ensemble de tels vecteurs forme un espace vectoriel, noté $T_p^* M$.

L'espace cotangent est en fait l'espace dual de l'espace tangent, c'est à dire l'espace des formes linéaires ou 1-formes sur l'espace tangent.

Définition A.11 Si $f \in F(M)$, $p \in M$, la différentielle de f en p , notée df , est un élément de $T_p^* M$, définie comme suit :

$$df(v) = v(f) \quad \text{pour } v \in T_p M$$

De plus, si $X = (x^1, \dots, x^n)$ est un système de coordonnées locales au voisinage de p ,

Nous noterons $dX = (dx^1, \dots, dx^n)$ une base de l'espace cotangent $T_p^* M$ et $(\frac{\partial}{\partial x^1}, \dots, \frac{\partial}{\partial x^n})$ une base de l'espace tangent $T_p M$.

Définition A.12 Soit M, N deux variétés et ϕ une application $C^\infty : M \rightarrow N$, Soit $p \in M$. La différentielle de ϕ en p , notée ϕ_* , est l'application \mathbb{R} -linéaire $T_p M \rightarrow T_{\phi(p)} N$, définie comme suit :

$$\phi_*(v)(f) = v(\phi^*(f)), \quad \text{pour } v \in T_p M, f \in F(M).$$

A.2 Formes différentielles extérieures

A.2.1 Formes différentielles extérieures sur un espace vectoriel

Dans tout le paragraphe, E désignera un espace vectoriel réel de dimension n .

Définition A.13 On appelle forme extérieure de degré p ou p -forme sur E toute application

$$\alpha : E^p = \underbrace{E \times E \dots \times E}_p \rightarrow \mathbb{R}$$

qui est

1. p -linéaire
2. alternée

1. La p -linéarité de l'application signifie que :

$$\begin{aligned} \alpha(x_1, \dots, ax_i + by_i, x_{i+1}, \dots, x_p) = \\ a \alpha(x_1, \dots, x_i, x_{i+1}, \dots, x_p) + b \alpha(x_1, \dots, y_i, x_{i+1}, \dots, x_p) \\ \forall i = 1, \dots, p \quad \forall a, b \in \mathbb{R} \end{aligned}$$

2. Dire que l'application est alternée signifie que :

$$\alpha(x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, x_i, \dots, x_p) = -\alpha(x_1, \dots, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, \dots, x_p) \quad \forall i = 1, \dots, p$$

Remarques A.1 • Si (x_1, \dots, x_p) est un p -uplet de vecteurs linéairement dépendants alors il existe une combinaison linéaire non triviale telle que

$$\sum_{i=1}^p c_i x_i = 0 \quad (c_i \in \mathbb{R})$$

Supposons $c_1 \neq 0$; alors $x_1 = \sum_{i>1} d_i x_i$ et par suite

$$\alpha\left(\sum_{i>1} d_i x_i, x_2, \dots, x_p\right) = \sum_{i>1} d_i \alpha(x_i, x_2, \dots, x_p)$$

Comme x_i se retrouve deux fois dans l'expression $\alpha(x_i, x_2, \dots, x_p)$, par la propriété d'alternance, cette quantité est nulle.

Donc une p -forme est nulle sur tout p -uplet de vecteurs linéairement dépendants.

- Cas particulier : si nous considérons une p -forme sur un espace de dimension n et que $p > n$, alors cette p -forme est nulle.

Notation : $\Lambda^p E$ = ensemble des p-formes sur E
 On introduit la convention

$$\Lambda^0(E) = \mathbb{R}$$

et de plus, nous avons :

$$\begin{aligned} \Lambda^1(E) &= E^* , \text{ dual de } E = \text{ espace des formes linéaires sur } E \\ \Lambda^{n+q}(E) &= \{0\} \quad \forall q \geq 1 \end{aligned}$$

Lemme A.1 $\Lambda^p E$ est un espace vectoriel sur \mathbb{R} .

1. Produit extérieur et algèbre extérieure

Nous allons d'abord définir le produit extérieur de deux 1-formes [25].

(a) Produit extérieur de deux 1-formes

Soient ω_1 et ω_2 appartenant à $\Lambda^1(E)$ deux formes linéaires. On leur associe un élément de $\Lambda^2(E)$ (une 2-forme) noté $\omega_1 \wedge \omega_2$ et défini par :

$$\omega_1 \wedge \omega_2(x_1, x_2) = \omega_1(x_1)\omega_2(x_2) - \omega_1(x_2)\omega_2(x_1)$$

Nous vérifions immédiatement que $\omega_1 \wedge \omega_2$ appartient bien à $\Lambda^2(E)$.

Nous pouvons écrire ceci :

$$\omega_1 \wedge \omega_2(x_1, x_2) = \det \begin{pmatrix} \omega_1(x_1) & \omega_2(x_1) \\ \omega_1(x_2) & \omega_2(x_2) \end{pmatrix}$$

Exemple A.4 Soient les deux applications définies par :

$$\begin{aligned} p_1 : \mathbb{R}^2 &\rightarrow \mathbb{R} & \text{et} & & p_2 : \mathbb{R}^2 &\rightarrow \mathbb{R} \\ (x, y) &\mapsto x & & & (x, y) &\mapsto y \end{aligned}$$

p_1 et p_2 sont bien deux formes de degré 1.

Soient alors $X_1 = (x_1, y_1)$ et $X_2 = (x_2, y_2)$ deux vecteurs de \mathbb{R}^2 . Il est clair que :

$$p_1 \wedge p_2(X_1, X_2) = p_1(X_1)p_2(X_2) - p_1(X_2)p_2(X_1) = x_1y_2 - x_2y_1$$

et nous retrouvons alors le déterminant construit sur les deux vecteurs X_1 et X_2 . \diamond

Remarque A.3 $\omega_1 \wedge \omega_2 = -\omega_2 \wedge \omega_1$, le produit extérieur est non-commutatif. \diamond

La définition précédente se généralise immédiatement de la manière suivante :
si $\omega_1, \dots, \omega_p \in \Lambda^1(E)$ et si $x_1, \dots, x_p \in E$, alors nous pouvons poser :

$$\omega_1 \wedge \dots \wedge \omega_p(x_1 \dots x_p) = \det \begin{pmatrix} \omega_1(x_1) & \dots & \omega_p(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \omega_1(x_p) & \dots & \omega_p(x_p) \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

Remarque :

Par la propriété même d'un déterminant $\omega_1 \wedge \dots \wedge \omega_p$ est une p-forme sur E .
Nous avons le résultat suivant :

Proposition A.3 *Les p 1-formes sur E $\omega_1, \dots, \omega_p$, sont linéairement dépendantes (dans l'espace vectoriel $\Lambda^1(E)$) si et seulement si la p-forme $\omega_1 \wedge \dots \wedge \omega_p$ est identiquement nulle.*

- Si les p-formes sont indépendantes, aucune n'est identiquement nulle, on peut donc trouver un ensemble de p vecteurs X_i tels que :

$$\omega_i(X_j) = \delta_{ij} \quad i, j = 1, \dots, p$$

dans ce cas

$$\omega_1 \wedge \dots \wedge \omega_p = 1$$

- Si les ω_i sont dépendants alors pour tout p-uplet (X_1, \dots, X_p) la matrice $(\omega_i(X_j))$ est de rang strictement inférieur à p.

(b) Généralisation : Produit extérieur de formes extérieures

Définition A.14 *Le produit extérieur de deux formes est une application :*

$$\begin{aligned} \wedge : \Lambda^p(E) \times \Lambda^q(E) &\rightarrow \Lambda^{p+q}(E) \\ (\alpha, \beta) &\mapsto \alpha \wedge \beta \end{aligned}$$

telle que

$$\alpha \wedge \beta(x_1, \dots, x_{p+q}) = \frac{1}{p!q!} \sum_{\sigma \in S_{p+q}} \epsilon(\sigma) \alpha(x_{\sigma(1)}, \dots, x_{\sigma(p)}) \beta(x_{\sigma(p+1)}, \dots, x_{\sigma(p+q)})$$

S_{p+q} désigne le groupe des permutations de p + q éléments et $\epsilon(\sigma)$ la signature de la permutation.

Nous avons construit les espaces de p-formes $(\Lambda^p(E))_{p \geq 0}$.
 Nous pouvons former la somme directe :

$$\Lambda(E) = \Lambda^0(E) \oplus \dots \oplus \Lambda^p(E) \oplus \dots \oplus \Lambda^n(E)$$

qui est l'ensemble des éléments de la forme :

$$\omega = \omega_0 + \dots + \omega_n$$

avec $\omega_i \in \Lambda^i(E)$.

Cette écriture étant unique, ω_p sera la **p-composante** de ω .

Définition A.15 $\Lambda(E)$ est un espace vectoriel réel : l'espace vectoriel des formes extérieures.

Nous allons pouvoir maintenant introduire de façon naturelle un produit sur cet espace vectoriel afin de le munir d'une structure d'algèbre.

Définition A.16 Le produit extérieur de deux éléments de $\Lambda(E)$ est l'application :

$$\begin{aligned} \wedge : \Lambda(E) \times \Lambda(E) &\rightarrow \Lambda(E) \\ (\omega, \eta) &\mapsto \omega \wedge \eta \end{aligned}$$

qui vérifie les propriétés suivantes :

i. Elle est associative

$$\alpha \wedge (\beta \wedge \gamma) = (\alpha \wedge \beta) \wedge \gamma \quad \forall \alpha, \beta, \gamma \in \Lambda(E)$$

ii. Elle est distributive par rapport à l'addition

$$\alpha \wedge (\beta + \gamma) = \alpha \wedge \beta + \alpha \wedge \gamma \quad \forall \alpha, \beta, \gamma \in \Lambda(E)$$

iii. Si $\alpha \in \Lambda^p(E)$ et $\beta \in \Lambda^q(E)$, alors

$$\alpha \wedge \beta = (\pm 1)^{pq} \beta \wedge \alpha$$

Le produit extérieur est donc une loi interne sur $\Lambda(E)$, alors qu'il ne peut l'être sur aucun des $\Lambda^i(E)$, $i < n$. Ce qui fait de $\Lambda(E)$ une algèbre associative unitaire et non commutative : c'est l'**algèbre (graduée) des formes extérieures**.

(c) Produit intérieur

Les éléments de $\Lambda(E)$ peuvent être considérés comme engendrés par $\Lambda^0(E)$ et $\Lambda^1(E)$ grâce à l'opération du produit extérieur et à la linéarité.

Cependant le produit extérieur est une opération ascendante

$$\Lambda^p(E) \times \Lambda^q(E) \rightarrow \Lambda^{p+q}(E)$$

Il y aurait beaucoup de problèmes si l'on ne disposait pas aussi d'une opération descendante, c'est le produit intérieur que nous allons introduire.

Définition A.17 Soit $\alpha_p \in \Lambda^p(E)$ et $X \in E$ un vecteur ($p \geq 1$) le produit intérieur $i_X \alpha_p$ de X par la forme α_p est la p -forme définie par

$$i_X \alpha_p(X_1, \dots, X_{p-1}) = \alpha_p(X, X_1, \dots, X_{p-1}) \quad \forall X_1, \dots, X_{p-1} \in E$$

Étudions quelques propriétés de cette opération [25][32] :

- i. $i_{(X+Y)}\alpha = i_X\alpha + i_Y\alpha$
- ii. $i_{(\lambda X)}\alpha = \lambda i_X\alpha$ pour $\lambda \in \Lambda^0(E)$
- iii. $i_X i_Y \alpha = \Leftrightarrow i_Y i_X \alpha$
- iv. $i_X i_X \alpha = 0$
- v. Par convention, si $\alpha_0 \in \Lambda^0(E)$ et $X \in E$

$$i_X \alpha_0 = 0$$

- vi. Si $\alpha_1 \in \Lambda^1(E)$ et $X \in E$ alors, par définition :

$$i_X \alpha_1 = \alpha_1(X)$$

- vii. Si $\alpha_p, \beta_p \in \Lambda^p(E)$ et $X \in E$

$$i_X(\alpha_p + \beta_p) = i_X \alpha_p + i_X \beta_p$$

- viii. Nous avons enfin la formule fondamentale

$$i_X(\alpha \wedge \beta) = (i_X \alpha) \wedge \beta + (\Leftrightarrow 1)^{\text{deg} \alpha} \alpha \wedge (i_X \beta)$$

2. Différentiation extérieure

La différentiation extérieure d de $\Lambda(E) \rightarrow \Lambda(E)$ est définie par [25] :

- (a) Si α est une p -forme, alors $d\alpha$ est une $(p+1)$ -forme.
- (b) Si f est une 0-forme, df est la 1-forme définie par la différentielle de f .
- (c) Si $\alpha = \beta + \gamma$, $d\alpha = d\beta + d\gamma$.
- (d) $d^2 = d \circ d = 0$, i.e. $dd\alpha = 0$
- (e) $d(\alpha \wedge \beta) = d\alpha \wedge \beta + (\Leftrightarrow 1)^{\text{deg} \alpha} \alpha \wedge d\beta$.

Définition A.18 Les $(p+1)$ -formes ω qui sont les différentielles de p -formes θ , $\omega = d\theta$, sont appelées formes exactes.

Exemple A.5 Soit ω la forme différentielle sur \mathbb{R}^3 définie par

$$\omega = a_1 dx^1 + a_2 dx^2 + a_3 dx^3$$

alors en appliquant (b), on se ramène à des monômes, puis en appliquant (d) à chacun des monômes :

$$d\omega = \left(\frac{\partial a_3}{\partial x^2} \Leftrightarrow \frac{\partial a_2}{\partial x^3} \right) dx^2 \wedge dx^3 + \left(\frac{\partial a_1}{\partial x^3} \Leftrightarrow \frac{\partial a_3}{\partial x^1} \right) dx^3 \wedge dx^1 + \left(\frac{\partial a_2}{\partial x^1} \Leftrightarrow \frac{\partial a_1}{\partial x^2} \right) dx^1 \wedge dx^2$$

Définition A.19 Une p -forme dont la différentielle est nulle est dite fermée.

Une p -forme exacte est nécessairement fermée.

Lemme A.2 (Poincaré) Si ω est une p -forme définie sur un ouvert étoilé de \mathbb{R}^n et que ω est fermée, alors ω est exacte.

A.2.2 Formes différentielles extérieures sur une variété

Définition A.20 On appelle forme extérieure de degré p ou p -forme en un point x d'une variété M une p -forme sur $T_x M$. On notera $\Lambda^p(T_x^*)$ l'espace des p -formes en x et $\Lambda(T_x^*)$ l'espace des formes extérieures en x .

Un champ α de formes extérieures de degré p sur une variété M de degré n est la donnée en tout point x de M d'une p -forme α_x en ce point. Dans un domaine U d'une carte locale ϕ , α_x sera définie en chaque point par ses coefficients dans une base de $\Lambda^p(T_x^* M)$. Le champ α est dit différentiable en un point x_0 de U si ces coefficients sont différentiables en x_0 .

Définition A.21 Un champ α de p -formes sera dit différentiable dans un ouvert U s'il est différentiable en tout point de cet ouvert. Un champ de p -formes différentiable dans la variété M toute entière sera appelé p -forme différentiable ou forme différentielle extérieure de degré p sur M .

On notera $\Lambda^p(M)$ l'ensemble des p -formes sur M et $\Lambda(M)$ l'ensemble des formes différentielles extérieures sur M .

Les définitions introduites ci-dessus pour les formes différentielles extérieures sur espace vectoriel se généralisent aux variétés.

A.3 Forme induite par une application différentiable

Soit Φ une application différentiable d'une variété M^m dans une variété N^n . On définit l'image réciproque ou forme induite d'une q -forme différentielle ω sur N^n par la q -forme $\Phi^* \omega$ sur M^m définie en coordonnées locales par :

Si Φ est définie par

$$\begin{aligned} \Phi : M^m &\Leftrightarrow N^n \\ (x^1, \dots, x^m) &\mapsto (y^1(\mathbf{x}), \dots, y^n(\mathbf{x})) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

avec $\mathbf{x} = (x^1, \dots, x^m)$ et ω par

$$\omega = \sum_{1 \leq \alpha_i \leq n} \omega_{\alpha} (y^1, \dots, y^n) dy^{\alpha_1} \wedge \dots \wedge dy^{\alpha_q}$$

où $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_q)$ alors [28]:

$$(\Phi^* \omega) = \sum_{1 \leq \alpha_i \leq n} \omega_{\alpha} (y^1(\mathbf{x}), \dots, y^n(\mathbf{x})) \left(\sum_{i=1}^m \frac{\partial y^{\alpha_1}}{\partial x^i} dx^i \right) \wedge \dots \wedge \left(\sum_{j=1}^m \frac{\partial y^{\alpha_q}}{\partial x^j} dx^j \right) \quad (\text{A.4})$$

En réarrangeant les termes, cela s'écrit sous la forme

$$(\Phi^* \omega) = \sum_{1 \leq i_1 \leq \dots \leq i_q \leq m} \tilde{\omega}_{i_1, \dots, i_q} (x^1, \dots, x^m) dx^{i_1} \wedge \dots \wedge dx^{i_q} \quad (\text{A.5})$$

Exemple A.6 Soit ω la 2-forme donnée dans \mathbb{R}^3 par

$$\omega = P(x, y, z) dx \wedge dy + Q(x, y, z) dz \wedge dx + R(x, y, z) dy \wedge dz$$

et soit l'application différentiable Φ :

$$\begin{aligned} \Phi : \mathbb{R}^2 &\Leftrightarrow \mathbb{R}^3 \\ (u, v) &\mapsto (x, y, z) \end{aligned}$$

avec :

$$x = x(u, v), \quad y = y(u, v), \quad z = z(u, v)$$

Alors en notant

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(u, v) &= P(x(u, v), y(u, v), z(u, v)) \quad , \quad \mathcal{Q}(u, v) = Q(x(u, v), y(u, v), z(u, v)) \\ \text{et } \mathcal{R}(u, v) &= R(x(u, v), y(u, v), z(u, v)) \end{aligned}$$

nous avons

$$\Phi^* \omega = \mathcal{P}(u, v) \left(\frac{\partial x}{\partial u} du + \frac{\partial x}{\partial v} dv \right) \wedge \left(\frac{\partial y}{\partial u} du + \frac{\partial y}{\partial v} dv \right) \quad (\text{A.6})$$

$$+ \mathcal{Q}(u, v) \left(\frac{\partial z}{\partial u} du + \frac{\partial z}{\partial v} dv \right) \wedge \left(\frac{\partial x}{\partial u} du + \frac{\partial x}{\partial v} dv \right) \quad (\text{A.7})$$

$$+ \mathcal{R}(u, v) \left(\frac{\partial y}{\partial u} du + \frac{\partial y}{\partial v} dv \right) \wedge \left(\frac{\partial z}{\partial u} du + \frac{\partial z}{\partial v} dv \right)$$

Soit

$$\Phi^*\omega = \left\{ \mathcal{P}(u, v) \left(\frac{\partial x}{\partial u} \frac{\partial y}{\partial v} \Leftrightarrow \frac{\partial x}{\partial v} \frac{\partial y}{\partial u} \right) + \mathcal{Q}(u, v) \left(\frac{\partial z}{\partial u} \frac{\partial x}{\partial v} \Leftrightarrow \frac{\partial z}{\partial v} \frac{\partial x}{\partial u} \right) + \mathcal{R}(u, v) \left(\frac{\partial y}{\partial u} \frac{\partial z}{\partial v} \Leftrightarrow \frac{\partial y}{\partial v} \frac{\partial z}{\partial u} \right) \right\} du \wedge dv \quad (\text{A.8})$$

Avec la notation de l'équation (A.5), nous avons :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{\mathcal{P}}(u, v) = \mathcal{P}(u, v) \left(\frac{\partial x}{\partial u} \frac{\partial y}{\partial v} \Leftrightarrow \frac{\partial x}{\partial v} \frac{\partial y}{\partial u} \right) \\ \tilde{\mathcal{Q}}(u, v) = \mathcal{Q}(u, v) \left(\frac{\partial z}{\partial u} \frac{\partial x}{\partial v} \Leftrightarrow \frac{\partial z}{\partial v} \frac{\partial x}{\partial u} \right) \\ \tilde{\mathcal{R}}(u, v) = \mathcal{R}(u, v) \left(\frac{\partial y}{\partial u} \frac{\partial z}{\partial v} \Leftrightarrow \frac{\partial y}{\partial v} \frac{\partial z}{\partial u} \right) \end{array} \right.$$

Propriétés

– Application réciproque d'une 0-forme

Soit f une 0-forme sur N^n , alors Φ^*f est la fonction induite sur M^m par le changement de variables :

$$(\Phi^*f)(x) = (f \circ \Phi)(x) = f(\Phi(x))$$

– Application réciproque d'une 1-forme

Soit $y : N \Leftrightarrow \mathbb{R}$, alors l'image réciproque de la 1-forme dy vaut :

$$\Phi^*dy = d(\Phi^*y)$$

Preuve : Soit Φ définie par (A.3), alors par application de (A.4) :

$$\Phi^*dy = \sum_{i=1}^m \frac{\partial y}{\partial x^i} dx^i$$

Or

$$\Phi^*y = y \circ \Phi(\mathbf{x}) = y(x^1, \dots, x^m)$$

Donc

$$d(\Phi^*y) = \sum_{i=1}^m \frac{\partial y}{\partial x^i} dx^i$$

Généralisons à une 1-forme $\alpha = \sum_{i=1}^n a_i(y) dy^i \in \Lambda^1(N^n)$, alors $\Phi^*\alpha \in \Lambda^1(M^m)$ est définie par :

$$(\Phi^*\alpha)(x) = \sum_{i=1}^m (\Phi^*a_i)(x) d(\Phi^*y^i)$$

avec $x = \Phi^{-1}(y)$.

– Ces propriétés se généralisent aux formes de degré quelconques

Soient $\alpha, \beta \in \Lambda(N^n)$ et $\Phi : M^m \rightarrow N^n$ alors on étend Φ^*

$$\Phi^* : \Lambda(N^n) \rightarrow \Lambda(M^m)$$

$$\Phi^*(\alpha + \beta) = \Phi^*\alpha + \Phi^*\beta$$

$$\Phi^*(\alpha \wedge \beta) = \Phi^*\alpha \wedge \Phi^*\beta$$

$$\Phi^*d\alpha = d(\Phi^*\alpha)$$

Soit Φ une application différentiable d'une variété M^m dans une variété N^n . L'application qui associe à un champ de vecteurs X de M^m un champ de vecteurs de N^n sera noté Φ_* . Nous avons les propriétés suivantes :

$$- \Phi^*(i_{\Phi_*X}\omega) = i_X(\Phi^*\omega)$$

A.4 Dérivées de Lie

Soit une transformation [14] à un paramètre $\Phi_t : M \rightarrow M ; q \mapsto q_t$ sur une variété M . Une telle transformation pouvant agir à la fois sur les points de la variété, sur les vecteurs tangents et les 1-formes, il est utile de pouvoir mesurer les changements effectués, c'est le rôle de la dérivée de Lie. Comme les 1-formes ne peuvent être comparées qu'en étant évalué au même point, nous utilisons l'opérateur de rétro-projection pour ramener sur le point initial la 1-forme évaluée au nouveau point.

Définition A.22 Soit X un champ de vecteur sur M et Φ_t un groupe à 1-paramètre de transformations locales engendré par X , alors la dérivée de Lie $\mathcal{L}_X\omega$ d'une forme $\omega \in \Lambda^k(E)$ par rapport au champ de vecteurs X est :

$$\mathcal{L}_X\omega(q) = \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{\Phi_t^*\omega(q_t) \Leftrightarrow \omega(q)}{t} \right) \quad (\text{A.9})$$

Nous voyons que $\mathcal{L}_X\omega \in \Lambda^k(M)$ pour $\omega \in \Lambda^k(M)$.

Lemme A.3 (Formule d'homotopie) La dérivée de Lie d'une k -forme ω par rapport à $X \in T(M)$ est égale à

$$\mathcal{L}_X\omega = i_X d\omega + d(i_X\omega) \quad (\text{A.10})$$

Définition A.23 (Crochet de Lie) Soient X et Y deux champs de vecteurs sur une variété différentiable M . Le crochet de Lie de X et Y est le champ de vecteurs

$$[X, Y] = XY \Leftrightarrow YX$$

c'est à dire pour $f \in F(M)$:

$$[X, Y]f = i_X(i_Y df) \Leftrightarrow i_Y(i_X df)$$

Proposition A.4 Le crochet de Lie a les propriétés suivantes :

1. $[X, Y + Z] = [X, Y] + [X, Z]$;

2. $[X, fY] = (Xf)Y + f[X, Y]$, $f \in F(M)$;
3. $[X, Y] = -[Y, X]$;
4. $[X, [Y, Z]] + [Y, [Z, X]] + [Z, [X, Y]] = 0$.

Cette dernière égalité est appelée l'identité de Jacobi.

Théorème A.1 La dérivée de Lie est une application de $\Lambda^k(M)$ dans $\Lambda^k(M)$, $k = 0, \dots, n$ vérifiant les propriétés suivantes :

1. $\mathcal{L}_X f = i_X df \quad \forall f \in \Lambda^0(M)$
2. $\mathcal{L}_X(\alpha + \beta) = \mathcal{L}_X\alpha + \mathcal{L}_X\beta$
3. $\mathcal{L}_X(\alpha \wedge \beta) = (\mathcal{L}_X\alpha) \wedge \beta + \alpha \wedge (\mathcal{L}_X\beta)$
4. $\mathcal{L}_X d\alpha = d(\mathcal{L}_X\alpha)$
5. $\mathcal{L}_{f.X}\alpha = f.\mathcal{L}_X\alpha + df \wedge (i_X\alpha)$
6. $\mathcal{L}_{X+Y}\alpha = \mathcal{L}_X\alpha + \mathcal{L}_Y\alpha$
7. $\mathcal{L}_{[X,Y]}\alpha = \mathcal{L}_X\mathcal{L}_Y\alpha - \mathcal{L}_Y\mathcal{L}_X\alpha$

Nous avons de plus que :

$$\begin{aligned}
\Phi_t^* (\mathcal{L}_{\Phi_{t*}X}\omega) &= \Phi_t^* (i_{\Phi_{t*}X}d\omega) + \Phi_t^* d(i_{\Phi_{t*}X}\omega) \\
&= i_X (\Phi_t^* d\omega) + d(\Phi_t^* (i_{\Phi_{t*}X}\omega)) \\
&= i_X (\Phi_t^* d\omega) + d(i_X \Phi_t^* \omega) = \mathcal{L}_X (\Phi_t^* \omega)
\end{aligned} \tag{A.11}$$

A.5 Équation différentielle extérieure

A.5.1 Équations extérieures

Soient $\Lambda(E)$ l'algèbre extérieure sur un espace vectoriel E de dimension finie et une p -forme $\omega \in \Lambda(E)$

On appelle équation extérieure [22]

$$\omega = 0 \tag{A.12}$$

l'équation dont les solutions sont des sous-espaces vectoriels de E^* , dual de E qui annulent l'élément donné $\omega \in \Lambda(E)$; si ω est de degré p (c'est-à-dire $\omega \in \Lambda^p(E)$)

$$\omega \equiv \omega(X_1, \dots, X_p) \tag{A.13}$$

Un système d'équations extérieures est donné par un nombre fini N d'équations extérieures

$$\omega^\alpha = 0, \alpha = 1, \dots, N. \quad (\text{A.14})$$

Un système différentiel extérieur sur une variété différentiable N^n est obtenu en égalant à 0 N formes différentielles extérieures données sur N^n

$$\omega^\alpha(x, dx) = 0 \quad (\text{A.15})$$

(x point de N^n , dx élément de $T_x N^n$, espace vectoriel tangent en x à N^n).

$$f^* \omega = 0$$

Une variété différentiable M^m plongée dans N^n par f est dite variété intégrale du système différentiel si les formes induites par les ω^α sur M^m sont nulles, c'est-à-dire f étant une application différentiable de M^m dans N^n si :

$$f^* \omega^\alpha \equiv 0 \quad (\text{A.16})$$

Un cas particulier important de variété différentiable est M^m sous-variété de N^n et f l'application identité de N^n dans lui-même restreinte à M^m .

Définition A.24 Soit une variété différentiable M . Un idéal homogène I de l'algèbre extérieure $\Lambda(M)$ est un ensemble d'éléments de $\Lambda(M)$ tel que

1. si $\alpha, \beta \in I$, alors $\alpha + \beta \in I$ quand la somme est définie.
2. Si $\alpha \in I$ alors $\gamma \wedge \alpha \in I \forall \gamma \in \Lambda(M)$.

Définition A.25 On appelle fermeture du système différentiel extérieur

$$\omega^\alpha = 0, \alpha = 1, \dots, N \quad (\text{A.17})$$

le système extérieur

$$\omega^\alpha = 0, d\omega^\alpha = 0, \alpha = 1, \dots, N \quad (\text{A.18})$$

Théorème A.2 Un système différentiel et sa fermeture ont mêmes variétés intégrales.

Définition A.26 Soit I l'idéal de l'algèbre extérieure Λ engendré par les ω^α . Un système différentiel extérieur est dit fermé si $dI \subset I$.

A.5.2 Problèmes de Pfaff

Dans cette partie, nous allons rappeler la théorie des problèmes de Pfaff et résumer les principaux points de l'article d'Élie Cartan [17] pour résoudre ce problème.

Expression de Pfaff

Définition A.27 Un système différentiel extérieur sur un voisinage ouvert U d'un point d'une variété V^n est dit système de Pfaff si les formes ω^α sont de degré 1.

Un système de Pfaff constitué de r formes linéaires indépendantes ω^α s'écrit dans une carte locale :

$$\omega^\alpha \equiv \sum_{i=1}^{i=n} A_i^\alpha(x^j) dx^i = 0 \quad \alpha = 1, \dots, r \quad (\text{A.19})$$

L'annulation en un point d'une forme ω^α est une équation linéaire sur les vecteurs de l'espace vectoriel tangent à V_n , $T_x(V^n)$.

1. Dérivées d'une expression de Pfaff

Soit une expression de Pfaff à n variables

$$\omega = \sum_{i=1}^{i=n} p_i dx^i \quad (\text{A.20})$$

L'expression différentielle de degré 2 définie par

$$d\omega = \sum_{i=1}^{i=n} dp_i \wedge dx^i \quad (\text{A.21})$$

est appelée expression dérivée.

Théorème A.3 Si un changement de variables transforme l'expression de Pfaff ω en une expression ϖ , ce même changement transforme l'expression dérivée $d\omega$ dans l'expression dérivée $d\varpi$.

Remarque

E.Cartan notait cette dérivée ω' .

Cartan définit des dérivées d'ordres supérieurs par

$$\omega^{(2m)} = \frac{1}{m!} \omega \wedge (d\omega)^m \quad \text{pour } m \geq 0 \quad (\text{A.22})$$

$$\omega^{(2m-1)} = \frac{1}{m!} (d\omega)^m \quad \text{pour } m \geq 1 \quad (\text{A.23})$$

où $(d\omega)^m$ est le produit extérieur de $d\omega$ avec lui-même m fois.

2. Classe d'une expression de Pfaff

Définition A.28 On appelle classe d'une expression de Pfaff le nombre minimum de variables permettant d'exprimer cette expression par un changement de variables convenables. Une expression de Pfaff de la première classe est une différentielle exacte.

La notion de classe va donc être importante dans le problème de réduction d'une expression de Pfaff.

Exemple A.7 La forme $\omega = xdy + ydx$ est de classe 1. En effet, en faisant le changement de variables $z = xy$, nous obtenons $\omega = dz$. \diamond

Théorème A.4 Une condition nécessaire pour qu'une expression de Pfaff ω soit de classe p est que sa dérivée $p^{i\text{eme}}$ soit identiquement nulle.

Dans ce cas, bien évidemment, toutes les dérivées d'ordre supérieur à p sont nulles. Si une expression de Pfaff est mise sous une forme à p variables, sa dérivée $p^{i\text{eme}}$ est de degré $p + 1$ à p variables, donc est identiquement nulle.

On a une réciproque du théorème précédent :

Théorème A.5 Si la dérivée $p^{i\text{eme}}$ d'une expression de Pfaff est identiquement nulle, alors cette expression est de classe p au plus.

Théorème A.6 (Darboux) Étant donnée une expression de Pfaff quelconque de classe $2m$, on peut toujours, par un changement de variables, la mettre sous la forme

$$\omega = \sum_{i=1}^{i=m} p_i dx^i \quad (\text{A.24})$$

$x^1, \dots, x^m, p_1, \dots, p_m$ étant $2m$ variables indépendantes.

Théorème A.7 Étant donnée une expression de Pfaff quelconque de classe $2m + 1$, on peut toujours, par un changement de variables, la mettre sous la forme

$$\omega = dx^0 + \sum_{i=1}^{i=m} p_i dx^i \quad (\text{A.25})$$

$x^1, \dots, x^m, x^0, p_1, \dots, p_m$ étant $2m + 1$ variables indépendantes.

Démonstration Une démonstration du théorème de Darboux en dimension paire comme impaire est proposée dans [32, page 118] . \square

3. Annulation d'une expression de Pfaff

Nous allons nous intéresser au problème de trouver les systèmes d'équations annulant une expression de Pfaff, supposée sans restriction de généralités, de classe impaire.

Nous avons à résoudre l'équation

$$\omega \equiv dx^0 + \sum_{i=1}^{i=m} p_i dx^i = 0 \quad (\text{A.26})$$

au moyen du nombre minimum de relations entre $x^1, \dots, x^m, x^0, p_1, \dots, p_m$. Le nombre minimum de relations permettant de définir une variété intégrale d'un système de Pfaff de classe $2m + 1$ est $m + 1$ et nous pourrons considérer alors que notre système définit une variété de dimension m .

Système de Pfaff

Définition A.29 Un point $x_0 \in V_n$, variété de dimension n , est appelé point générique si le sous-espace vectoriel engendré par les r 1-formes ω^α , $\alpha = 1 \dots r$ en ce point est de dimension r .

Remarque

Il ne peut pas y avoir de variété intégrale à plus de $(n \Leftrightarrow r)$ dimensions car en un point d'une telle variété, les dx^h ne peuvent satisfaire à r relations linéairement indépendantes.

Exemple A.8 L'équation de Pfaff dans \mathbb{R}^3 :

$$\omega \equiv a_1 dx^1 + a_2 dx^2 + a_3 dx^3 = 0 \quad (\text{A.27})$$

admet pour variété intégrale la courbe paramétrée sur l'intervalle $]a, b[$

$$x^1 = x^1(t), x^2 = x^2(t), x^3 = x^3(t), a < t < b \quad (\text{A.28})$$

si le vecteur tangent $\left(\frac{dx^1}{dt}, \frac{dx^2}{dt}, \frac{dx^3}{dt}\right)$ vérifie l'équation

$$\sum a_i(x^j(t)) \frac{dx^i(t)}{dt} = 0 \quad a < t < b \quad (\text{A.29})$$

Elle admet par ailleurs comme variété intégrale la surface définie sur un ouvert $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ par :

$$\phi : (u, v) \mapsto x^i = x^i(u, v) \quad u, v \in \Omega \subset \mathbb{R}^2 \quad i = 1, \dots, 3 \quad (\text{A.30})$$

si

$$\phi^*(\omega) = \left(\sum_i a_i(x^j(u, v)) \frac{\partial x^i}{\partial u}\right) du + \left(\sum_i a_i(x^j(u, v)) \frac{\partial x^i}{\partial v}\right) dv = 0 \quad (\text{A.31})$$

c'est-à-dire si

$$\sum_i a_i(x^j(u, v)) \frac{\partial x^i}{\partial u} = 0 \quad (\text{A.32})$$

et

$$\sum_i a_i(x^j(u, v)) \frac{\partial x^i}{\partial v} = 0 \quad (\text{A.33})$$

Exemple A.9 ω une 1-forme sur \mathbb{R}^5

$$\omega = dx^0 + y dx + p dq$$

Φ_1 :

$$(u, v) \mapsto (x(u, v), y(u, v), x^0(u, v), p(u, v), q(u, v))$$

$$x(u, v) = \Leftrightarrow uv, \quad y(u, v) = u + v, \quad p(u, v) = uv,$$

$$q(u, v) = u + v, \quad x^0(u, v) = u^2v + uv^2$$

est une variété intégrale :

$$\Phi_1^* \omega = (uv \Leftrightarrow uv) du + (uv \Leftrightarrow uv) dv = 0$$

Φ_2 :

$$t \mapsto (x(t), y(t), x^0(t), p(t), q(t))$$

$$x(t) = t^2, \quad y(t) = \Leftrightarrow t, \quad x^0(t) = \frac{2}{3}t^3 \Leftrightarrow \frac{3}{4}t^4,$$

$$p(t) = t, \quad q(t) = t^3$$

est une variété intégrale :

$$\Phi_2^* \omega = (2t^2 \Leftrightarrow 3t^3 \Leftrightarrow t(2t) + t(3t^2)) dt = 0$$

Définition A.30 Un système de Pfaff de la forme (A.19) est dit complètement intégrable s'il passe par chaque point d'un ouvert $U \subset V^n$ une variété intégrale à $(n \Leftrightarrow r)$ dimensions.

Théorème A.8 (Théorème de Frobenius) Une condition nécessaire et suffisante pour qu'un système de Pfaff soit complètement intégrable au voisinage d'un point générique x est que dans un voisinage de ce point le système soit fermé.

La démonstration du théorème de Frobenius, exposée dans [22], est en fait un procédé de construction des intégrales premières, donc des variétés intégrales.

Critère d'intégrabilité

Lemme A.4 Si $\omega^1, \dots, \omega^r$ sont des formes de Pfaff indépendantes, une condition nécessaire et suffisante pour que la forme différentielle extérieure θ appartienne à l'idéal I engendré par $\omega^1, \dots, \omega^r$ au voisinage d'un point générique x est que

$$\theta \wedge \omega^1 \wedge \dots \wedge \omega^r \equiv 0 \tag{A.34}$$

Du lemme et du théorème de Frobenius, on déduit le critère d'intégrabilité suivant:

$$d\omega^\alpha \wedge \omega^1 \wedge \dots \wedge \omega^r \equiv 0, \quad \alpha = 1, \dots, r. \tag{A.35}$$

Exemple A.10 L'équation de Pfaff dans \mathbb{R}^3 :

$$\omega \equiv a_1 dx^1 + a_2 dx^2 + a_3 dx^3 = 0 \tag{A.36}$$

est complètement intégrable au voisinage U d'un point $x_0(x_0^1, x_0^2, x_0^3)$ de \mathbb{R}^3 , donc équivalente dans ce voisinage à $d\phi = 0$ si

$$\omega \wedge d\omega = 0 \quad (\text{A.37})$$

donc si

$$a_1 \left(\frac{\partial a_3}{\partial x^2} \Leftrightarrow \frac{\partial a_2}{\partial x^3} \right) + a_2 \left(\frac{\partial a_1}{\partial x^3} \Leftrightarrow \frac{\partial a_3}{\partial x^1} \right) + a_3 \left(\frac{\partial a_2}{\partial x^1} \Leftrightarrow \frac{\partial a_1}{\partial x^2} \right) = 0 \quad (\text{A.38})$$

Si ω est complètement intégrable dans U , il passe par chaque point $x_0 \in U$ "générique" (c'est-à-dire où a_1, a_2, a_3 ne sont pas tous nuls) une variété intégrable de dimension 2 et une seule :

$$\phi(x^1, x^2, x^3) = \phi(x_0^1, x_0^2, x_0^3) \quad (\text{A.39})$$

définie dans un voisinage de ce point. \diamond

Annulation d'une équation de Pfaff

Nous nous intéressons au cas particulier, où nous avons qu'une seule équation :

$$\omega \equiv dx^0 + \sum_{i=1}^{i=n} p_i dx^i \quad (\text{A.40})$$

D'après le critère d'intégrabilité de Frobenius, ω est complètement intégrable si

$$\omega \wedge d\omega = 0 \quad (\text{A.41})$$

Nous pouvons démontrer que quel que soit le n -uplets de variables $x^{\alpha_i}, p_{\alpha_j}, i = 1, \dots, p, j = p+1, \dots, n$ considérées comme indépendantes, c'est-à-dire :

$$x^{\alpha_1} \wedge \dots \wedge x^{\alpha_p} \wedge p_{\alpha_{p+1}} \wedge \dots \wedge p_{\alpha_n} \neq 0 \quad (\text{A.42})$$

nous avons :

Lemme A.5 ω complètement intégrable est équivalent à $\omega = 0$

Lemme A.6 (Condition d'intégrabilité d'une forme de Pfaff) Soit ω une 1-forme sur une variété M . On a l'équivalence entre

(i) il existe une sous-variété plongée N définie par l'application différentiable $\phi : N \rightarrow M$ telle que $\phi^*\omega = 0$

(ii) La restriction de ω sur N est complètement intégrable sur N

(iii) $\phi^*(\omega \wedge d\omega) = 0$

Annexe B

Formulaires de modèles thermodynamiques

Contents

A.1 Variétés	187
A.2 Formes différentielles extérieures	195
A.3 Forme induite par une application différentiable	200
A.4 Dérivées de Lie	203
A.5 Équation différentielle extérieure	204

Dans cette annexe, nous fournissons un formulaire des modèles thermodynamiques que nous avons retrouvé avec *δαίμων* .

Pour chaque modèle, nous donnons

1. L'hamiltonien de contact utilisé,
2. Le champ de contact associé,
3. Les équations d'état calculées,
4. Les fonctions thermodynamiques A, H, G, z ,
5. Les fonctions dérivées (coefficients de réponse).

en espérant qu'il n'y a pas d'erreurs.

Nous rappelons, de plus, dans ce formulaire les différents hamiltoniens de contact que nous avons déterminés permettant de construire un modèle thermodynamique à partir d'un autre.

B.1 Les différents hamiltoniens de contact

Ces hamiltoniens étant calculés à partir d'une fonction thermodynamique (équations fondamentales, équations d'état, coefficient de réponse) supposée connue sur le modèle

final.

1. $f(S, V, N_i) = U_1(S, V, N_i) \Leftrightarrow U_0(S, V, N_i)$
2. $f(S, V, N_i) = \int T_1(S, V, N_i) \Leftrightarrow T_0(S, V, N_i) dS + \Phi(V, N_i)$
3. $f(S, V, N_i) = \int p_1(S, V, N_i) \Leftrightarrow p_0(S, V, N_i) dV + \Phi(S, N_i)$
4. $f(V, N_i, T) = A_1(V, N_i, T) \Leftrightarrow A_0(V, N_i, T)$
5. $f(V, N_i, T) = \int S_1(V, N_i, T) \Leftrightarrow S_0(V, N_i, T) dT + \Phi(V, N_i)$
6. $f(V, N_i, T) = \int p_1(V, N_i, T) \Leftrightarrow p_0(V, N_i, T) dV + \Phi(N_i, T)$
7. $f(N_i, T, p) = G_1(N_i, T, p) \Leftrightarrow G_0(N_i, T, p)$
8. $f(N_i, T, p) = \int S_1(N_i, T, p) \Leftrightarrow S_0(N_i, T, p) dT + \Phi(N_i, p)$
9. $f(N_i, T, p) = \int V_1(N_i, T, p) \Leftrightarrow V_0(N_i, T, p) dp + \Phi(N_i, T)$
10. $f(S, N_i, p) = H_1(S, N_i, p) \Leftrightarrow H_0(S, N_i, p)$
11. $f(S, N_i, p) = \int T_1(S, N_i, p) \Leftrightarrow T_0(S, N_i, p) dS + \Phi(N_i, p)$
12. $f(S, N_i, p) = \int V_1(S, N_i, p) \Leftrightarrow V_0(S, N_i, p) dp + \Phi(S, N_i)$
13. $f(V, N_i, T) = \int \int \Leftrightarrow \frac{C_{v1}(V, N_i, T)}{T} + \frac{C_{v0}(V, N_i, T)}{T} dT dT + \Phi(V, N_i,)$
14. $f(N_i, T, p) = \int \int \Leftrightarrow \frac{C_{p1}(V, N_i, T)}{T} + \frac{C_{p0}(V, N_i, T)}{T} dT dT + \Phi(N_i, p)$
15. Passage de

$$\Pi_0(V, N_i, T, p) \equiv (p + A_0(V, N_i, T)) (V \Leftrightarrow B_0(N_i, T)) = NRT$$

à

$$\Pi_1(V, N_i, T, p) \equiv (p + A_1(V, N_i, T)) (V \Leftrightarrow B_1(N_i, T)) = NRT$$

$$\begin{aligned}
\bullet f_1(U, S, V, T, p, t) &= \Phi(T) + \left(B_1(N_i, T) \Leftrightarrow B_0(N_i, T) \right) p \psi'(t) \\
&\Leftrightarrow \int_V^\infty \left(A_0(V' + B_0(N_i, T) \Leftrightarrow B_1(N_i, T), N_i, T) \Leftrightarrow A_1(V', N_i, T) \right) \phi'(t) dV' \\
&+ \left(B_1(N_i, T) \Leftrightarrow B_0(N_i, T) \right) \left(A_1(V, N_i, T) \Leftrightarrow A_0(V + B_0(N_i, T) \Leftrightarrow B_1(N_i, T), N_i, T) \right) \psi'(t) \phi(t) \\
\bullet f_2(U, S, V, T, p, t) &= \left(B_1(N_i, T) \Leftrightarrow B_0(N_i, T) \right) p \psi'(t) \\
&\Leftrightarrow \int_V^\infty \left(A_0(V' + (B_0(N_i, T) \Leftrightarrow B_1(N_i, T)) \psi(t), N_i, T) \Leftrightarrow A_1(V, N_i, T) \right) \phi'(t) dV' \\
&+ \left(B_1(N_i, T) \Leftrightarrow B_0(N_i, T) \right) \left(A_1(V, N_i, T) \right) \psi'(t) \phi(t) + \Phi(T) \\
\bullet f_3(U, S, V, T, p, t) &= \left(B_1(N_i, T) \Leftrightarrow B_0(N_i, T) \right) p \psi'(t) \\
&\Leftrightarrow \int_V^\infty \left(A_0(V', N_i, T) \Leftrightarrow A_1(V', N_i, T) \right) \phi'(t) dV' \\
&+ \left(B_1(N_i, T) \Leftrightarrow B_0(N_i, T) \right) \left(A_0(V, N_i, T) (1 \Leftrightarrow \phi(t)) + A_1(V, N_i, T) \right) \phi(t) \psi'(t) + \Phi(T)
\end{aligned}$$

16. Hamiltonien de contact en séquence :

$$f_1 = (B_2(N_i, T) \Leftrightarrow B_1(N_i, T)) p$$

et

$$f_2 = \Leftrightarrow \int A_2(V, N_i, T) \Leftrightarrow A_1(V, N_i, T) dV$$

B.2 Dieterici

$$f := RT \operatorname{Ei}\left(1, \frac{a}{VRT}\right) \Leftrightarrow RT e^{\left(-\frac{a}{bRT}\right)} \operatorname{Ei}\left(1, \frac{a}{VRT} \Leftrightarrow \frac{a}{bRT}\right) \Leftrightarrow RT \ln(V)$$

où

$$\operatorname{Ei}(1, x) = \int_1^\infty \frac{e^{-xt}}{t} dt$$

Champ de contact

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dU}{dt} = \frac{a}{b} e^{(-\frac{a}{bRT})} \text{Ei} \left(1, \frac{a}{VRT} \Leftrightarrow \frac{a}{bRT} \right) \\ \frac{dS}{dt} = \left(R + \frac{a}{Tb} \right) \text{Ei} \left(1, \frac{a}{VRT} \Leftrightarrow \frac{a}{bRT} \right) e^{(-\frac{a}{bRT})} + \left(\Leftrightarrow R + \frac{b \Leftrightarrow V}{V^2 RT^2 b} \right) e^{(-\frac{a}{bRT})} \\ \Leftrightarrow R \text{Ei} \left(1, \frac{a}{VRT} \right) + \frac{a}{bRT} + R \ln(V) \\ \frac{dV}{dt} = 0 \\ \frac{dT}{dt} = 0 \\ \frac{dP}{dt} = \Leftrightarrow \frac{RT e^{(-\frac{a}{bRT})}}{V \Leftrightarrow b} + \frac{RT}{V} \\ \frac{dN}{dt} = 0 \\ \frac{d\mu}{dt} = RT \text{Ei} \left(1, \frac{a}{VRT} \right) \Leftrightarrow RT e^{(-\frac{a}{bRT})} \text{Ei} \left(1, \frac{a}{VRT} \Leftrightarrow \frac{a}{bRT} \right) \Leftrightarrow RT \ln(V) \\ \Leftrightarrow \frac{RT}{V \Leftrightarrow b} \left(e^{(-\frac{a}{bRT})} V \right) + RT \end{array} \right.$$

Équations d'état

$$\begin{aligned} & \left(P \Leftrightarrow \frac{RT \left(\Leftrightarrow V + V e^{(-\frac{a}{bRT})} + b \right)}{V (b \Leftrightarrow V)} \right) V = NRT \\ U & \Leftrightarrow \frac{a}{b} e^{(-\frac{a}{bRT})} \text{Ei} \left(1, \frac{a (b \Leftrightarrow V)}{VRTb} \right) = N \int C_v(T) dT \\ S & \Leftrightarrow \frac{(RTb + a)}{Tb} e^{(-\frac{a}{bRT})} \text{Ei} \left(1, \frac{a (V \Leftrightarrow b)}{VRTb} \right) + R \text{Ei} \left(1, \frac{a}{VRT} \right) \Leftrightarrow R \ln(V) \\ & = N \int \frac{C_v(T)}{T} dT + NR \ln \left(\frac{V}{N} \right) \\ \mu & = RT \text{Ei} \left(1, \frac{a}{VRT} \right) \Leftrightarrow \text{Ei} \left(1, \frac{a (V \Leftrightarrow b)}{VRTb} \right) e^{(-\frac{a}{bRT})} RT \Leftrightarrow RT \ln(V) \\ & \Leftrightarrow \frac{RT}{V \Leftrightarrow b} \left(e^{(-\frac{a}{bRT})} V \right) + RT + NT \int \frac{C_v(T)}{T} dT + NR \ln \left(\frac{V}{N} \right) \end{aligned}$$

Fonctions associées

$$A = A_{gp} + RT \operatorname{Ei} \left(1, \frac{a}{V RT} \right) \Leftrightarrow R e^{(-\frac{a}{b RT})} \operatorname{Ei} \left(1, \frac{a (b \Leftrightarrow V)}{V RT b} \right) T \Leftrightarrow RT \ln (V)$$

$$H = H_{gp} + \frac{a}{b} e^{(-\frac{a}{b RT})} \operatorname{Ei} \left(1, \frac{a (V \Leftrightarrow b)}{V RT b} \right) \Leftrightarrow \frac{RT}{V \Leftrightarrow b} \left(e^{(-\frac{a}{b RT})} V \right) + RT$$

$$G = G_{gp} + RT \operatorname{Ei} \left(1, \frac{a}{V RT} \right) \Leftrightarrow \operatorname{Ei} \left(1, \frac{a (V \Leftrightarrow b)}{V RT b} \right) e^{(-\frac{a}{b RT})} RT$$

$$\Leftrightarrow RT \ln (V) \Leftrightarrow \frac{RT}{V \Leftrightarrow b} \left(e^{(-\frac{a}{b RT})} V \right) + RT$$

$$z = \frac{V e^{(-\frac{a}{b RT})}}{V \Leftrightarrow b}$$

Fonctions dérivées

$$\beta = \frac{\left((RTV + a) e^{(-\frac{a}{b RT})} \Leftrightarrow 2 RT (V \Leftrightarrow b) \right) (V \Leftrightarrow b)}{T \left((V RT b \Leftrightarrow (V \Leftrightarrow b) a) e^{(-\frac{a}{b RT})} \Leftrightarrow PV (V \Leftrightarrow b)^2 \right)}$$

$$, \kappa = \Leftrightarrow \frac{V (b \Leftrightarrow V)^2}{(V RT b \Leftrightarrow (V \Leftrightarrow b) a) e^{(-\frac{a}{b RT})} \Leftrightarrow PV (V \Leftrightarrow b)^2}$$

$$, cv = \frac{a^2 e^{(-\frac{a}{b RT})} \operatorname{Ei} \left(1, \frac{a (b \Leftrightarrow V)}{V RT b} \right) + a e^{(-\frac{a}{b RT})} b RT}{b^2 RT^2} + Cv (T)$$

$$cp = cv \Leftrightarrow \frac{\left((RTV + a) e^{(-\frac{a}{b RT})} \Leftrightarrow 2 (V \Leftrightarrow b) RT \right)^2}{T \left((V RT b \Leftrightarrow (V \Leftrightarrow b) a) e^{(-\frac{a}{b RT})} \Leftrightarrow PV (V \Leftrightarrow b)^2 \right)}$$

$$J_{-T} = \frac{T \beta \Leftrightarrow V}{cp},$$

$$vit_{-son} = \sqrt{\frac{V \left(\Leftrightarrow \frac{\%2 \%3}{b^2 RT^2 V (b \Leftrightarrow V) \%1} \Leftrightarrow \frac{\%1 T^2 b^2 R}{V (b \Leftrightarrow V) \%2} \right) b^2 RT^2 \%1}{\%2 (b \Leftrightarrow V)}},$$

$$chi_{-s} = \Leftrightarrow \frac{\%2}{b^2 RT^3 \left(\Leftrightarrow \frac{V \%2}{b^2 RT^3} \Leftrightarrow \frac{\%1^2}{T^2 (b \Leftrightarrow V)^2 V} \right)}$$

$$\%1 := \Leftrightarrow 2 V RT + RTV e^{(-\frac{a}{b RT})} + 2 RT b + a e^{(-\frac{a}{b RT})}$$

$$\%2 := a^2 e^{(-\frac{a}{b RT})} \operatorname{Ei} \left(1, \frac{a (b \Leftrightarrow V)}{V RT b} \right) + a e^{(-\frac{a}{b RT})} b RT + Cv (T) b^2 RT^2$$

$$\%3 := a e^{(-\frac{a}{b RT})} b \Leftrightarrow a e^{(-\frac{a}{b RT})} V \Leftrightarrow PV b^2 + 2 PV^2 b \Leftrightarrow PV^3 + V R e^{(-\frac{a}{b RT})} T b$$

B.3 Adachi-Lu-Sugie

Les hamiltoniens de contact correspondant à chaque proposition sont

$$f_1 = \frac{a(T)}{c \leftrightarrow d} \ln \left(\frac{V \leftrightarrow c}{V \leftrightarrow d} \right) \Leftrightarrow \frac{a(T)}{(V \leftrightarrow c)(V \leftrightarrow d)} + b p$$

$$f_2 = \frac{a(T)}{c \leftrightarrow d} \ln \left(\frac{V \leftrightarrow c}{V \leftrightarrow d} \right) + R T \ln \left(\frac{V}{V \leftrightarrow b} \right)$$

Champ de contact

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dU}{dt} = \left(\frac{1}{c \leftrightarrow d} \ln \left(\frac{V \leftrightarrow c}{V \leftrightarrow d} \right) + \frac{b t}{(V \leftrightarrow c)(V \leftrightarrow d)} \right) (a(T) \Leftrightarrow T \left(\frac{\partial}{\partial T} a(T) \right)) \\ \frac{dS}{dt} = \Leftrightarrow \left(\frac{1}{c \leftrightarrow d} \ln \left(\frac{V \leftrightarrow c}{V \leftrightarrow d} \right) + \frac{b t}{(V \leftrightarrow c)(V \leftrightarrow d)} \right) \left(\frac{\partial}{\partial T} a(T) \right) \\ \frac{dV}{dt} = b \\ \frac{dT}{dt} = 0 \\ \frac{dP}{dt} = \left(\Leftrightarrow \frac{1}{(V \leftrightarrow c)(V \leftrightarrow d)} + \frac{b t (2V \leftrightarrow d \leftrightarrow c)}{(V \leftrightarrow c)^2 (V \leftrightarrow d)^2} \right) a(T) \\ \frac{dN}{dt} = 0 \\ \frac{d\mu}{dt} = b P + \left(\frac{1}{c \leftrightarrow d} \ln \left(\frac{V \leftrightarrow c}{V \leftrightarrow d} \right) + \frac{b t}{(V \leftrightarrow c)(V \leftrightarrow d)} + \frac{V}{(V \leftrightarrow c)(V \leftrightarrow d)} + \frac{b t (2V \leftrightarrow d \leftrightarrow c)}{(V \leftrightarrow c)^2 (V \leftrightarrow d)^2} \right) a(T) \end{array} \right.$$

Équations d'état

$$\begin{aligned} \left(P + \frac{a(T)}{(V \leftrightarrow c)(V \leftrightarrow d)} \right) (V \leftrightarrow b) &= R T \\ U &= \frac{1}{c \leftrightarrow d} \ln \left(\frac{V \leftrightarrow c}{V \leftrightarrow d} \right) \left(a(T) \Leftrightarrow T \left(\frac{\partial}{\partial T} a(T) \right) \right) + \int C_v(T) dT \\ S &= \frac{1}{c \leftrightarrow d} \ln \left(\frac{V \leftrightarrow c}{V \leftrightarrow d} \right) \left(\frac{\partial}{\partial T} a(T) \right) + \int \frac{C_v(T)}{T} dT + R \ln (V \leftrightarrow b) \\ \mu &= \left(\frac{1}{c \leftrightarrow d} \ln \left(\frac{V \leftrightarrow c}{V \leftrightarrow d} \right) + \frac{V \leftrightarrow b}{(V \leftrightarrow c)(V \leftrightarrow d)} \right) a(T) \Leftrightarrow b P + T \int \frac{C_v(T)}{T} dT + R \ln (V \leftrightarrow b) \end{aligned}$$

Équations associées

$$\begin{aligned}
 A &= A_{gp} + \frac{a(T)}{c \leftrightarrow d} \ln \left(\frac{V \leftrightarrow c}{V \leftrightarrow d} \right) \\
 H &= H_{gp} + \frac{(a(T) \leftrightarrow T \left(\frac{\partial}{\partial T} a(T) \right))}{c \leftrightarrow d} \ln \left(\frac{V \leftrightarrow c}{V \leftrightarrow d} \right) \leftrightarrow bP + \frac{(V \leftrightarrow b) a(T)}{(V \leftrightarrow c) (V \leftrightarrow d)} \\
 G &= G_{gp} + \frac{a(T)}{c \leftrightarrow d} \ln \left(\frac{V \leftrightarrow c}{V \leftrightarrow d} \right) \leftrightarrow bP + \frac{(V \leftrightarrow b) a(T)}{(V \leftrightarrow c) (V \leftrightarrow d)} \\
 z &= 1 \leftrightarrow \frac{bP}{TR} \leftrightarrow \frac{(V \leftrightarrow b) a(T)}{TR (V \leftrightarrow c) (V \leftrightarrow d)}
 \end{aligned}$$

Équations dérivées

$$\begin{aligned}
 \beta &= \frac{(V \leftrightarrow c) (V \leftrightarrow d) R \leftrightarrow (V \leftrightarrow b) \left(\frac{\partial}{\partial T} a(T) \right) (V \leftrightarrow c) (V \leftrightarrow d)}{V (V \leftrightarrow c)^2 (V \leftrightarrow d)^2 P + (\leftrightarrow V (V \leftrightarrow b) + b (V \leftrightarrow c \leftrightarrow d) + c d) a(T)}, \\
 \kappa &= \frac{(V \leftrightarrow b) (V \leftrightarrow c) (V \leftrightarrow d)^2}{V (V \leftrightarrow c)^2 (V \leftrightarrow d)^2 P + (\leftrightarrow V (V \leftrightarrow b) + b (V \leftrightarrow c \leftrightarrow d) + c d) a(T)}, \\
 cv &= \leftrightarrow \frac{\ln \left(\frac{V \leftrightarrow c}{V \leftrightarrow d} \right) T \left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} a(T) \right)}{c \leftrightarrow d} + Cv(T) \\
 cp &= cv + \frac{T ((V \leftrightarrow c) (V \leftrightarrow d) R \leftrightarrow (V \leftrightarrow b) \left(\frac{\partial}{\partial T} a(T) \right))^2}{(V \leftrightarrow c)^2 (V \leftrightarrow d)^2 P + (\leftrightarrow V (V \leftrightarrow b) + b (V \leftrightarrow c \leftrightarrow d) + c d) a(T) (V \leftrightarrow b)}, \\
 J_T &= \frac{T \beta V \leftrightarrow V}{cp} \\
 vit_{son} &= \left(V^2 \left(\frac{\%3 \%4}{(c \leftrightarrow d) T \%1 \%2} \leftrightarrow \frac{\%2 (c \leftrightarrow d) T}{(V \leftrightarrow d) (V \leftrightarrow c) (V \leftrightarrow b) \%3} \right) \frac{(c \leftrightarrow d) T \%2}{\%3 (V \leftrightarrow b) \%1} \right)^{1/2} \\
 chi_s &= \frac{(V \leftrightarrow d)^2 (V \leftrightarrow c)^2 (V \leftrightarrow b)^2 \%3}{V (V \leftrightarrow b) \%3 (V \leftrightarrow d)^2 (V \leftrightarrow c)^2 (V \leftrightarrow b) + V (c \leftrightarrow d) T \%2^2} \\
 \%1 &:= (V \leftrightarrow c) (V \leftrightarrow d) \\
 \%2 &:= (V \leftrightarrow c) (V \leftrightarrow d) R \leftrightarrow (V \leftrightarrow b) \left(\frac{\partial}{\partial T} a(T) \right) \\
 \%3 &:= \leftrightarrow \ln \left(\frac{V \leftrightarrow c}{V \leftrightarrow d} \right) T \left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} a(T) \right) + Cv(T) (c \leftrightarrow d) \\
 \%4 &:= (V \leftrightarrow c)^2 (V \leftrightarrow d)^2 P \leftrightarrow (V^2 + b (c + d) \leftrightarrow c d) a(T)
 \end{aligned}$$

Si $c=d$, comme dans le cas de Van der Waals, alors

$$f = \leftrightarrow \frac{a(T)}{V \leftrightarrow c} + \frac{a(T) b t}{(V \leftrightarrow c)^2} + bP$$

B.3.1 Van der Waals

Nous avons par rapport au modèle de Adachi-Lu-Sugie :

$$a(T) = a \quad , \quad c = d = 0$$

Les hamiltoniens de contact associés sont donc :

$$\begin{cases} f_1 = Nbp \Leftrightarrow \frac{N^2 a}{V} + \frac{(N^2 a)(Nb)t}{V^2} \\ f_2 = \Leftrightarrow \frac{N^2 a}{V} + N R T \ln \left(\frac{V \Leftrightarrow N b}{N} \right) \end{cases}$$

Équations d'état

$$P = \frac{N R T}{V \Leftrightarrow N b} \Leftrightarrow \frac{N^2 a}{V^2}$$

$$U = N \int C_v(T) dT \Leftrightarrow \frac{N^2 a}{V}$$

$$S = N \int \frac{C_v(T)}{T} dT + N R \ln \left(\frac{V \Leftrightarrow N b}{N} \right)$$

$$\mu = \Leftrightarrow \frac{2Na}{V} + \frac{N R T b}{V \Leftrightarrow N b} + N T \int \frac{C_v(T)}{T} dT + N R \ln \left(\frac{V \Leftrightarrow N b}{N} \right)$$

Fonctions associées

$$A = \frac{N^2 a}{V} + A_{gp}$$

$$G = \frac{\Leftrightarrow 2Na^2}{V} + \frac{N^2 R T b}{V \Leftrightarrow N b} + G_{gp}$$

$$H = \frac{\Leftrightarrow 2Na^2}{V} + \frac{N^2 R T b}{V \Leftrightarrow N b} + H_{gp}$$

$$Z = 1 \Leftrightarrow \frac{N^2 a}{R T V} + \frac{N b^2 b}{V \Leftrightarrow N b}$$

Fonctions dérivées

$$\beta = \frac{R V^2 (V \Leftrightarrow N b)}{\Leftrightarrow 2 N^2 a (V \Leftrightarrow N b)^2 + N R T V}$$

$$\kappa = \frac{V^2 (V \Leftrightarrow N b)^2}{\Leftrightarrow 2 N^2 a (V \Leftrightarrow N b)^2 + N R T V}$$

$$c_v = C_v(T)$$

$$c_p = C_v(T) + \frac{T R^2 V^3}{\Leftrightarrow 2 N^2 a (V \Leftrightarrow N b)^2 + N R T V^3}$$

$$J_{_T} = \frac{T \beta V \Leftrightarrow V}{c_p}$$

$$vit_{son} = \sqrt{V^2 \left(\left(\Leftrightarrow 2 \frac{N^2 a}{V^3} + \frac{N R T}{(V \Leftrightarrow N b)^2} \right) \Leftrightarrow \left(\frac{R T}{(V \Leftrightarrow N b) C_v(T)} \right)^2 \right)}$$

$$chi_{_s} = \frac{(V \Leftrightarrow N b)^2 C_v(T)}{V \left((V \Leftrightarrow N b)^2 C_v(T) + T R^2 \right)}$$

B.3.2 Clausius

Nous avons par rapport aux notations du modèle de Adachi-Lu-Sugie :

$$a(T) = \frac{a}{T} , \quad c = d = \Leftrightarrow c$$

Les deux hamiltoniens de contact sont

$$f_1 = \Leftrightarrow \frac{N^2 a}{T (V + c)} + \frac{N^3 a b t}{T (V + c)^2} + N b p$$

$$f_2 = \Leftrightarrow \frac{N^2 a}{T (V + c)} + N R T \ln \left(\frac{V}{V \Leftrightarrow N b} \right)$$

Champ de contact

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dU}{dt} = \Leftrightarrow 2 \frac{a (V + c \Leftrightarrow b t)}{T (V + c)^2} \\ \frac{dS}{dt} = \Leftrightarrow \frac{a}{(V + c) T^2} + \frac{b a t}{T^2 (V + c)^2} \\ \frac{dV}{dt} = b \\ \frac{dT}{dt} = 0 \\ \frac{dP}{dt} = \Leftrightarrow \frac{a}{T (V + c)^2} + 2 \frac{b a t}{T (V + c)^3} \\ \frac{dN}{dt} = 0 \\ \frac{d\mu}{dt} = b P \Leftrightarrow \frac{a}{(V + c) T} + \frac{b a t}{T (V + c)^2} \Leftrightarrow V \left(\frac{a}{T (V + c)^2} \Leftrightarrow 2 \frac{b a t}{T (V + c)^3} \right) \end{array} \right.$$

Équations d'état

$$\begin{aligned} \left(P + \frac{a}{T (V + c)^2} \right) (V \Leftrightarrow b) &= N R T \\ U + 2 \frac{a}{(V + c) T} &= N \int C_v(T) dT \\ S + \frac{a}{(V + c) T^2} &= N \int \frac{C_v(T)}{T} dT + N R \ln \left(\frac{V \Leftrightarrow b}{N} \right) \\ \mu = b P \Leftrightarrow \frac{a (V \Leftrightarrow b)}{T (V + c)^2} &\Leftrightarrow \frac{a}{(V + c) T} + N R \ln \left(\frac{V}{N} \right) \end{aligned}$$

Fonctions associées

$$\begin{aligned} A &= A_{gp} \Leftrightarrow \frac{a}{(V + c) T} \\ H &= H_{gp} + b P \Leftrightarrow \frac{a (V \Leftrightarrow b)}{T (V + c)^2} \Leftrightarrow 2 \frac{a}{(V + c) T} \\ G &= G_{gp} + b P \Leftrightarrow \frac{a (V \Leftrightarrow b)}{T (V + c)^2} \Leftrightarrow \frac{a}{(V + c) T} \\ z = 1 &\Leftrightarrow \frac{b P}{R T} \Leftrightarrow \frac{a (V \Leftrightarrow b)}{T^2 R (V + c)^2} \end{aligned}$$

Fonctions dérivées

$$\beta = \frac{T^2 R (V + c)^2 + (V \Leftrightarrow b) a (V + c)}{P V T^2 (V + c)^3 \Leftrightarrow a (V \Leftrightarrow c)},$$

$$\kappa = \frac{(V \Leftrightarrow b) T (V + c)^3}{V P T (V + c)^3 \Leftrightarrow a (V \Leftrightarrow c)},$$

$$cv = C_v(T) + \frac{2 a}{T^2 (V + c)}$$

$$cp = cv + \frac{T^2 R (V + c)^2 + (V \Leftrightarrow b) a^2}{T^3 P (V + c)^4 + (V \Leftrightarrow b) a (1 + b + c)},$$

$$J_{-T} = \frac{T \beta V \Leftrightarrow V}{c_p},$$

$$vit_{son} = \sqrt{V^2 \left(\frac{P T (V + c)^3 \Leftrightarrow a (V \Leftrightarrow c)}{(V + c)^3 (V \Leftrightarrow b) T} \Leftrightarrow \left(\frac{\%1 T}{(V + c) (V \Leftrightarrow b) \%2} \right)^2 \right)},$$

$$chi_s = \Leftrightarrow \frac{T (V + c)^3 (V \Leftrightarrow b)^2 \%2}{V \left(\Leftrightarrow T (V + c)^3 (V \Leftrightarrow b)^2 \%2 \Leftrightarrow \%1^2 \right)}$$

$$\%1 := T^2 R (V + c)^2 + (V \Leftrightarrow b) a$$

$$\%2 := 2 a + C_v(T) T^2 (V + c)$$

B.3.3 Redlich-Kwong

Nous avons

$$a(T) = \frac{a}{T^{1/2}}, \quad c = \Leftrightarrow b, \quad d = 0$$

Les deux hamiltoniens de contact sont

$$f_1 := \frac{N^2 a}{\sqrt{T} b} \ln \left(\frac{V}{V + b} \right) + \frac{N^3 a b t}{\sqrt{T} V (V + b)} + N b p$$

$$f_2 = \frac{N^2 a}{\sqrt{T} b} \ln \left(\frac{V}{V + b} \right) + N R T \ln \left(\frac{V}{V \Leftrightarrow N b} \right)$$

Champ de contact

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dU}{dt} = \frac{a \ln(V)}{\sqrt{T}b} \Leftrightarrow \frac{a \ln(V+b)}{\sqrt{T}b} + \frac{ba}{\sqrt{T}(V^2+bV)} \\ \Leftrightarrow T \left(\Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{a \ln(V)}{T^{3/2}b} + \frac{1}{2} \frac{a \ln(V+b)}{T^{3/2}b} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{ba}{T^{3/2}(V^2+bV)} \right) \\ \frac{dS}{dt} = \frac{1}{2} \frac{a \ln(V)}{T^{3/2}b} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{a \ln(V+b)}{T^{3/2}b} + \frac{1}{2} \frac{ba}{T^{3/2}(V^2+bV)} \\ \frac{dV}{dt} = b \\ \frac{dT}{dt} = 0 \\ \frac{dP}{dt} = \Leftrightarrow \frac{a}{\sqrt{T}bV} + \frac{a}{\sqrt{T}b(V+b)} + \frac{ba(2V+b)}{\sqrt{T}(V^2+bV)^2} \\ \frac{dN}{dt} = 0 \\ \frac{d\mu}{dt} = bP + \frac{a \ln(V)}{\sqrt{T}b} \Leftrightarrow \frac{a \ln(V+b)}{\sqrt{T}b} + \frac{ba}{\sqrt{T}(V^2+bV)} \\ \Leftrightarrow V \left(\frac{a}{\sqrt{T}bV} \Leftrightarrow \frac{a}{\sqrt{T}b(V+b)} \Leftrightarrow \frac{ba(2V+b)}{\sqrt{T}(V^2+bV)^2} \right) \end{array} \right.$$

Équations d'état

$$\begin{aligned} \left(P + \frac{at}{\sqrt{T}V(b+V)} \right) (V \Leftrightarrow bt) &= NRT \\ U \Leftrightarrow \frac{3}{2} \frac{a}{\sqrt{T}b} \ln \left(\frac{V}{V+b} \right) &= N \int C_v(T) dT \\ S + \frac{1}{2} \frac{a}{T^{3/2}b} \ln \left(\frac{V}{V+b} \right) &= N \int \frac{C_v(T)}{T} dT + NR \ln \left(\frac{V \Leftrightarrow b}{N} \right) \\ \mu \Leftrightarrow \frac{a}{b\sqrt{T}} \ln \left(\frac{V}{V+b} \right) + bP \Leftrightarrow \frac{a(V \Leftrightarrow b)}{\sqrt{T}(V+b)V} &= NT \int \frac{C_v(T)}{T} dT + NR \ln \left(\frac{V}{N} \right) \end{aligned}$$

Fonctions associées

$$\begin{aligned} A &= A_{gp} + \frac{a}{b\sqrt{T}} \ln \left(\frac{V}{V+b} \right) \\ H &= H_{gp} + \frac{3}{2} \frac{a}{b\sqrt{T}} \ln \left(\frac{V}{V+b} \right) + bP \Leftrightarrow \frac{a(V \Leftrightarrow b)}{\sqrt{T}(V+b)V} \\ G &= G_{gp} + \frac{a}{b\sqrt{T}} \ln \left(\frac{V}{V+b} \right) + bP \Leftrightarrow \frac{a(V \Leftrightarrow b)}{\sqrt{T}(V+b)V} \\ z &= 1 \Leftrightarrow \frac{bP}{TR} + \frac{a(V \Leftrightarrow b)}{R(V+b)VT^{3/2}} \end{aligned}$$

Fonctions dérivées

$$\beta = \frac{1}{2} \frac{a (V \Leftrightarrow b) + 2 R (V + b) V T^{3/2}}{T (V + b)^2 (V^2 P \sqrt{T} \Leftrightarrow a)}$$

$$\kappa = \frac{V (V \Leftrightarrow b) \sqrt{T}}{V^2 P \sqrt{T} \Leftrightarrow a}$$

$$cv = C_v(T) + \frac{1}{4} \frac{3 a \ln (V + b) \Leftrightarrow 3 a \ln (V)}{T^{3/2} b}$$

$$cp = C_v + \frac{1}{4} \frac{(a (V \Leftrightarrow b) + 2 R (V + b) V T^{3/2})^2}{T^{3/2} (V + b)^2 (V^2 P \sqrt{T} \Leftrightarrow a) (V \Leftrightarrow b)}$$

$$J_{-T} = \frac{T \beta V \Leftrightarrow V}{c_p},$$

$$vit_{son} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{\frac{1}{2} \frac{V^2 P \sqrt{T} \Leftrightarrow a}{\sqrt{T} (V \Leftrightarrow b)} \Leftrightarrow 2 \frac{(a (V \Leftrightarrow b) + 2 R (V + b) V T^{3/2})^2 T^2 b^2}{(V + b)^2 (V \Leftrightarrow b)^2 \left(\Leftrightarrow 3 a \ln \left(\frac{V}{V + b} \right) + 4 C_v(T) T^{3/2} b \right)^2}}$$

$$\chi_s = \left(\Leftrightarrow 3 a \ln \left(\frac{V}{V + b} \right) + 4 C_v(T) T^{3/2} b \right) \sqrt{T} V (V + b)^2 (V \Leftrightarrow b) /$$

$$\left(V^2 (V \Leftrightarrow b)^2 \left(\Leftrightarrow 3 a \ln \left(\frac{V}{V + b} \right) + 4 C_v(T) T^{3/2} b \right) \sqrt{T} (V + b)^2 \right.$$

$$\left. \Leftrightarrow b \left(a (V \Leftrightarrow b) + 2 R (V + b) V T^{3/2} \right)^2 \right)$$

B.4 Beattie-Bridgeman

Le Hamiltonien de contact associé est donc :

$$f = A_0 \left(\frac{1}{V} + \frac{1}{2} \frac{a}{V^2} \right) \Leftrightarrow B_0 \left(\frac{1}{V} + \frac{1}{2} \frac{b}{V^2} \right) \Leftrightarrow \frac{c}{T^3 V} + \frac{c B_0}{T^3} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{V^2} + \frac{1}{3} \frac{b}{V^3} \right)$$

Champ de contact

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dU}{dt} = R T B_0 \left(\frac{1}{V} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{\Leftrightarrow b T^3 \Leftrightarrow c}{T^3 V^2} \Leftrightarrow \frac{1}{3} \frac{b c}{T^3 V^3} \right) + A_0 \left(\frac{1}{V} + \frac{1}{2} \frac{a}{V^2} \right) \\ \Leftrightarrow T \left(R B_0 \left(\frac{1}{V} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{\Leftrightarrow b T^3 \Leftrightarrow c}{T^3 V^2} \Leftrightarrow \frac{1}{3} \frac{b c}{T^3 V^3} \right) + R T B_0 \left(\frac{3}{2} \frac{c}{T^4 V^2} + \frac{b c}{T^4 V^3} \right) \right) \\ \frac{dS}{dt} = \Leftrightarrow R B_0 \left(\frac{1}{V} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{\Leftrightarrow b T^3 \Leftrightarrow c}{T^3 V^2} \Leftrightarrow \frac{1}{3} \frac{b c}{T^3 V^3} \right) \Leftrightarrow R T B_0 \left(\frac{3}{2} \frac{c}{T^4 V^2} + \frac{b c}{T^4 V^3} \right) \\ \frac{dV}{dt} = 0 \\ \frac{dT}{dt} = 0 \\ \frac{dP}{dt} = \Leftrightarrow R T B_0 \left(\frac{1}{V^2} + \frac{\Leftrightarrow b T^3 \Leftrightarrow c}{T^3 V^3} + \frac{b c}{T^3 V^4} \right) \Leftrightarrow A_0 \left(\frac{1}{V^2} \Leftrightarrow \frac{a}{V^3} \right) \\ \frac{dN}{dt} = 0 \\ \frac{d\mu}{dt} = R T B_0 \left(\frac{1}{V} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{\Leftrightarrow b T^3 \Leftrightarrow c}{T^3 V^2} \Leftrightarrow \frac{1}{3} \frac{b c}{T^3 V^3} \right) + A_0 \left(\frac{1}{V} + \frac{1}{2} \frac{a}{V^2} \right) \\ \Leftrightarrow V \left(R T B_0 \left(\frac{1}{V^2} + \frac{\Leftrightarrow b T^3 \Leftrightarrow c}{T^3 V^3} + \frac{b c}{T^3 V^4} \right) + A_0 \left(\frac{1}{V^2} \Leftrightarrow \frac{a}{V^3} \right) \right) \end{array} \right.$$

Équations d'état

$$\begin{aligned} \left(P + \frac{(V \Leftrightarrow a) A_0}{V^3} \Leftrightarrow \frac{(c \Leftrightarrow V T^3) (V \Leftrightarrow b) R B_0}{T^2 V^4} \right) V &= N R T \\ U \Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{(a \Leftrightarrow 2 V) A_0}{V^2} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{(3 V \Leftrightarrow 2 b) R B_0 c}{T^2 V^3} &= N \int C_v(T) dT \\ S + \frac{1}{6} \frac{R B_0 (4 b c \Leftrightarrow 6 T^3 V^2 + 3 V b T^3 \Leftrightarrow 6 V c)}{T^3 V^3} &= N \int \frac{C_v(T)}{T} dT + N R \ln \left(\frac{V}{N} \right) \\ \mu \Leftrightarrow \frac{1}{6} \frac{(\Leftrightarrow 12 V + 9 a) A_0}{V^2} \Leftrightarrow \frac{1}{6} \frac{(9 V b T^3 + 9 V c \Leftrightarrow 8 b c \Leftrightarrow 12 T^3 V^2) R B_0}{T^2 V^3} \\ &= N T \int \frac{C_v(T)}{T} dT + N R \ln \left(\frac{V}{N} \right) \end{aligned}$$

Fonctions associées

$$A = A_{gp} + \frac{1}{6} \frac{(3Va \Leftrightarrow 6V^2) A_0}{V^3} + \frac{1}{6} \frac{(3VbT^3 \Leftrightarrow 2bc \Leftrightarrow 6T^3V^2 + 3Vc) RB_0}{T^2V^3}$$

$$H = H_{gp} + \frac{1}{2} \frac{(3Va \Leftrightarrow 4V^2) A_0}{V^3} + \frac{1}{2} \frac{(2VbT^3 \Leftrightarrow 4bc \Leftrightarrow 2T^3V^2 + 5Vc) RB_0}{T^2V^3}$$

$$G = G_{gp} + \frac{1}{6} \frac{(9Va \Leftrightarrow 12V^2) A_0}{V^3} + \frac{1}{6} \frac{(9VbT^3 \Leftrightarrow 8bc \Leftrightarrow 12T^3V^2 + 9Vc) RB_0}{T^2V^3}$$

$$z = 1 \Leftrightarrow \frac{(\Leftrightarrow V^2 + TVa) A_0}{TV^3R} + \frac{(VbT^3 + Vc \Leftrightarrow bc \Leftrightarrow T^3V^2) B_0}{T^3V^3}$$

Fonctions dérivées

$$\beta = \frac{R \%1}{T \%3},$$

$$\kappa = \frac{V^4 T^2}{\%3},$$

$$cv = \frac{\%2}{T^3 V^3},$$

$$cp = \frac{\%2}{T^3 V^3} + \frac{R^2 \%1^2}{V^3 T^3 \%3},$$

$$J_{-T} = \frac{\frac{RV \%1}{\%3} \Leftrightarrow V}{\frac{\%2}{T^3 V^3} + \frac{R^2 \%1^2}{V^3 T^3 \%3}}$$

$$vit_{son} = \sqrt{\frac{V \left(\frac{\%2 \%3}{T^3 V^4 R \%1} \Leftrightarrow \frac{R \%1 T}{V \%2} \right) T R \%1}{\%2}},$$

$$chi_s = \Leftrightarrow \frac{\%2}{V^3 T^4 \left(\Leftrightarrow \frac{\%2}{V^2 T^4} \Leftrightarrow \frac{R^2 \%1^2}{V^7 T^6} \right)}$$

$$\%1 = B_0 (\Leftrightarrow T^3 V^2 + VbT^3 + 2bc \Leftrightarrow 2Vc) + T^3 V^3$$

$$\%2 = \Leftrightarrow R B_0 c (3V \Leftrightarrow 2b) + C_v(T) T^3 V^3$$

$$\%3 = R B_0 (\Leftrightarrow T^3 V^2 + 2VbT^3 + 2Vc \Leftrightarrow 3bc) \Leftrightarrow A_0 T^2 V (V \Leftrightarrow 2a) + P T^2 V^4$$

B.5 Viriel

$$f = \sum_{i=2}^{\infty} \frac{a_i(T)}{(i \Leftrightarrow 1) V^{(i-1)}}$$

Pour obtenir le modèle du Viriel avec $\delta\alpha\iota\mu\omega\nu$, nous devons tronquer la série, nous donnons ici un modèle du Viriel avec deux termes.

Champ de contact

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dU}{dt} = \Leftrightarrow \frac{a_1(T)}{V} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{a_2(T)}{V^2} \Leftrightarrow T \left(\Leftrightarrow \frac{1}{V} \frac{\partial a_1(T)}{\partial T} \Leftrightarrow \frac{1}{2V^2} \frac{\partial a_2(T)}{\partial T} \right) \\ \frac{dS}{dt} = \frac{1}{V} \frac{\partial a_1(T)}{\partial T} + \frac{1}{2V^2} \frac{\partial a_2(T)}{\partial T} \\ \frac{dV}{dt} = 0 \\ \frac{dT}{dt} = 0 \\ \frac{dP}{dt} = \Leftrightarrow \frac{a_1(T)}{V^2} \Leftrightarrow \frac{a_2(T)}{V^3} \\ \frac{dN}{dt} = 0 \\ \frac{d\mu}{dt} = \Leftrightarrow \frac{a_1(T)}{V} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{a_2(T)}{V^2} \Leftrightarrow V \left(\frac{a_1(T)}{V^2} + \frac{a_2(T)}{V^3} \right) \end{array} \right.$$

Équations d'état

$$\left(P + \frac{(a_1(T) V + a_2(T))}{V^3} \right) V = N R T$$

$$U + \frac{1}{2V^2} \left(\Leftrightarrow T \left(\frac{\partial a_2(T)}{\partial T} \right) + 2 a_1(T) V + a_2(T) \Leftrightarrow 2 T \left(\frac{\partial a_1(T)}{\partial T} \right) V \right) = N \int C_v(T) dT$$

$$S \Leftrightarrow \frac{1}{2V^2} \left(2 \left(\frac{\partial a_1(T)}{\partial T} \right) V + \left(\frac{\partial a_2(T)}{\partial T} \right) \right) = N \int \frac{C_v(T)}{T} dT + N R \ln \left(\frac{V}{N} \right)$$

$$\mu + \frac{1}{2V^2} (4 a_1(T) V + 3 a_2(T)) = N T \int \frac{C_v(T)}{T} dT + N R \ln \left(\frac{V}{N} \right)$$

Fonctions associées

$$A = A_{gp} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{(2 a_1(T) V + a_2(T))}{V^2}$$

$$H = H_{gp} + \frac{1}{2V^2} \left(T \left(\frac{\partial a_2(T)}{\partial T} \right) \Leftrightarrow 4 a_1(T) V \Leftrightarrow 3 a_2(T) + 2 T \left(\frac{\partial a_1(T)}{\partial T} \right) V \right)$$

$$G = G_{gp} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{(4 a_1(T) V + 3 a_2(T))}{V^2}$$

$$z = 1 + \frac{(a_1(T) V + a_2(T))}{V^2 R T}$$

Fonctions dérivées

$$\beta = \frac{\left(\frac{\partial a_1(T)}{\partial T}\right) V + \left(\frac{\partial a_2(T)}{\partial T}\right) \Leftrightarrow R V^2}{\Leftrightarrow a_1(T) V \Leftrightarrow 2 a_2(T) + P V^3},$$

$$\kappa = \frac{V^3}{\Leftrightarrow a_1(T) V \Leftrightarrow 2 a_2(T) + P V^3},$$

$$cv = C_v(T) + \frac{1}{2 V^2} \left(\frac{\partial a_2(T)}{\partial T}\right) + T \%1 \Leftrightarrow 2 \left(\frac{\partial a_1(T)}{\partial T}\right) V \Leftrightarrow \left(\frac{\partial a_2(T)}{\partial T}\right) + 2 \left(\frac{\partial a_1(T)}{\partial T}\right) V + 2 T \%2 V,$$

$$cp = cv + \frac{T \left(\left(\frac{\partial a_1(T)}{\partial T}\right) V + \left(\frac{\partial a_2(T)}{\partial T}\right) \Leftrightarrow R V^2\right)^2}{V^2 (\Leftrightarrow a_1(T) V \Leftrightarrow 2 a_2(T) + P V^3)},$$

$$chi_s = \left(V^3 T \frac{\partial^2 a_2(T)}{\partial T^2} + 2 T \frac{\partial^2 a_1(T)}{\partial T^2} V + 2 C_v(T) V^2\right) /$$

$$\left(V^4 T \left(2 \frac{\partial^2 a_1(T)}{\partial T^2} V + \frac{\partial^2 a_2(T)}{\partial T^2}\right) + 2 V^6 C_v(T) + 2 T \left(\frac{\partial a_1(T)}{\partial T} V + \frac{\partial a_2(T)}{\partial T}\right)^2\right. \\ \left.\Leftrightarrow 4 T R V^2 \left(\left(\frac{\partial a_1(T)}{\partial T}\right) V + \left(\frac{\partial a_2(T)}{\partial T}\right)\right) + 2 T R^2 V^4\right),$$

$$J_T = \Leftrightarrow 2 \left(\left(T \frac{\partial a_1(T)}{\partial T} V + T \frac{\partial a_2(T)}{\partial T}\right) \Leftrightarrow T R V^2 \Leftrightarrow a_1(T) V \Leftrightarrow 2 a_2(T) + P V^3\right) V^3 /$$

$$\left(\Leftrightarrow 2 T a_2(T) + T P V^3 \Leftrightarrow T a_1(T) V\right) \left(2 \frac{\partial^2 a_1(T)}{\partial T^2} V + \frac{\partial^2 a_2(T)}{\partial T^2}\right)$$

$$\Leftrightarrow 2 T \left(\left(\frac{\partial a_1(T)}{\partial T}\right) V + \left(\frac{\partial a_2(T)}{\partial T}\right)\right)^2 \Leftrightarrow 4 T R V^2 \left(\left(\frac{\partial a_1(T)}{\partial T}\right) V + \left(\frac{\partial a_2(T)}{\partial T}\right)\right)$$

$$\Leftrightarrow 4 C_v(T) V^2 a_2(T) \Leftrightarrow 2 C_v(T) V^3 a_1(T) + 2 C_v(T) V^5 P + 2 T R^2 V^4),$$

$$vit_son = \frac{1}{V \left(T \frac{\partial^2 a_2(T)}{\partial T^2} + 2 T \frac{\partial^2 a_1(T)}{\partial T^2} V + 2 C_v(T) V^2\right)} \left(\Leftrightarrow 2 T^2 a_2(T) + T^2 P V^3 \Leftrightarrow T^2 a_1(T) V\right) \left(\frac{\partial^2 a_2(T)}{\partial T^2}\right)^2$$

$$+ (4 T V (C_v(T) V + T) (V^3 P \Leftrightarrow V a_1(T) \Leftrightarrow 2 a_2(T))) \frac{\partial^2 a_1(T)}{\partial T^2} \frac{\partial^2 a_2(T)}{\partial T^2}$$

$$+ \left(\left(4 T^2 V^2 \frac{\partial^2 a_1(T)}{\partial T^2} + 8 T V^3 \frac{\partial^2 a_1(T)}{\partial T^2} C_v(T)\right) (V^3 P \Leftrightarrow V a_1(T) \Leftrightarrow 2 a_2(T))\right)$$

$$+ \frac{\Leftrightarrow 4 T^2 V^6 R^2 \Leftrightarrow 4 C_v(T)^2 V^4 (V a_1(T) \Leftrightarrow 2 a_2(T) + V^3 P) + 8 T^2 V^5 \left(\frac{\partial a_1(T)}{\partial T}\right) R}{\left(V^2 \left(T \frac{\partial^2 a_2(T)}{\partial T^2} + 2 T \frac{\partial^2 a_1(T)}{\partial T^2} V + 2 C_v(T) V^2\right)^2\right)}$$

$$+ 8 T^2 V^4 \left(\frac{\partial a_2(T)}{\partial T}\right) R \Leftrightarrow 4 T^2 V^2 \left(\left(\frac{\partial a_1(T)}{\partial T}\right) V + \left(\frac{\partial a_2(T)}{\partial T}\right)\right)^2 \Big)^{1/2} \\ \left(V^2 \left(T \frac{\partial^2 a_2(T)}{\partial T^2} + 2 T \frac{\partial^2 a_1(T)}{\partial T^2} V + 2 C_v(T) V^2\right)^2\right)$$

B.6 Benedict-Webb-Rubin

$$f = \Leftrightarrow \frac{1}{V} \left(B_0 R T \Leftrightarrow A_0 \Leftrightarrow \frac{C_0}{T^2} \right) \Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{b R T \Leftrightarrow a}{V^2} \Leftrightarrow \frac{1}{5} \frac{a \alpha}{V^5} + \frac{c}{2 T^2} \left(\frac{1}{e^{\left(\frac{\gamma}{V^2}\right) \gamma}} \Leftrightarrow \left(\Leftrightarrow \frac{e^{\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right)}}{V^2} \Leftrightarrow \frac{e^{\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right)}}{\gamma} \right) \right)$$

Champ de contact

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dU}{dt} = \Leftrightarrow \frac{R T B_0 \Leftrightarrow A_0 \Leftrightarrow \frac{C_0}{T^2}}{V} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{R T b \Leftrightarrow a}{V^2} \Leftrightarrow \frac{1}{5} \frac{\alpha a}{V^5} + \frac{c}{2 T^2} \left(\frac{1}{e^{\left(\frac{\gamma}{V^2}\right) \gamma}} \Leftrightarrow \left(\Leftrightarrow \frac{e^{\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right)}}{V^2} \Leftrightarrow \frac{e^{\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right)}}{\gamma} \right) \right) \\ \Leftrightarrow T \left(\Leftrightarrow \frac{R B_0 + 2 \frac{C_0}{T^3}}{V} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{R b}{V^2} \Leftrightarrow \frac{e}{T^3} \left(\frac{1}{e^{\left(\frac{\gamma}{V^2}\right) \gamma}} \Leftrightarrow \left(\Leftrightarrow \frac{e^{\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right)}}{V^2} \Leftrightarrow \frac{e^{\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right)}}{\gamma} \right) \right) \right) \\ \frac{dS}{dt} = \frac{R B_0 + 2 \frac{C_0}{T^3}}{V} + \frac{1}{2} \frac{R b}{V^2} + \frac{e}{T^3} \left(\frac{1}{e^{\left(\frac{\gamma}{V^2}\right) \gamma}} \Leftrightarrow \left(\Leftrightarrow \frac{e^{\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right)}}{V^2} \Leftrightarrow \frac{e^{\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right)}}{\gamma} \right) \right) \\ \frac{dV}{dt} = 0 \\ \frac{dT}{dt} = 0 \\ \frac{dP}{dt} = \Leftrightarrow \frac{R T B_0 \Leftrightarrow A_0 \Leftrightarrow \frac{C_0}{T^2}}{V^2} \Leftrightarrow \frac{R T b \Leftrightarrow a}{V^3} \Leftrightarrow \frac{\alpha a}{V^6} \Leftrightarrow \frac{e}{T^2} \left(\frac{1}{e^{\left(\frac{\gamma}{V^2}\right) V^3}} + \frac{e^{\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right) \gamma}}{V^5} \right) \end{array} \right.$$

Équations d'état

$$\begin{aligned} PV \Leftrightarrow NRT &= \Leftrightarrow \left[\frac{V^4 (B_0 R T^3 \Leftrightarrow A_0 T^2 \Leftrightarrow C_0) + V^3 (b R T^3 \Leftrightarrow a T^2 + e^{\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right) c})}{(V^5 T^2)} \right. \\ &+ \left. \frac{e^{\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right) c \gamma V + a \alpha T^2}}{(V^5 T^2)} \right] \\ U = N \int c_v(T) dT &= \Leftrightarrow \left[\frac{\Leftrightarrow 30 e^{\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right) c V^5 + \gamma V^4 (\Leftrightarrow 10 A_0 T^2 \Leftrightarrow 30 C_0)}{10 V^5 T^2 \gamma} \right. \\ &+ \left. \frac{2 a \alpha T^2 \gamma + \gamma V^3 (\Leftrightarrow 5 a T^2 \Leftrightarrow 15 e^{\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right) c})}{10 V^5 T^2 \gamma} \right] \end{aligned}$$

$$S = N \int \frac{c_v(T)}{T} dT + N R \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{1}{2} \frac{2 e^{(-\frac{\gamma}{V^2})} c (\gamma + 2V^2) + 2 B_0 R V T^3 \gamma + 4 C_0 V \gamma + b R T^3 \gamma}{V^2 T^3 \gamma}$$

$$\mu = N T \int \frac{c_v(T)}{T} dT + N R \ln \left(\frac{V}{N} \right)$$

$$+ \frac{T}{N} \left(\frac{1}{2} \frac{4 e^{(-\frac{\gamma}{V^2})} c V^2 + V \gamma (2 B_0 R T^3 + 4 C_0) + b R T^3 \gamma + 2 e^{(-\frac{\gamma}{V^2})} c \gamma}{V^2 T^3 \gamma} \right)$$

Fonctions associées

$$A = A_{gp} + \frac{1}{10 T^2 \gamma V^5} (5 R T^3 b V^3 \gamma + 10 R T^3 B_0 V^4 \gamma \Leftrightarrow 10 A_0 V^4 T^2 \gamma \Leftrightarrow 10 C_0 V^4 \gamma$$

$$\Leftrightarrow 5 e^{(-\frac{\gamma}{V^2})} e \gamma V^3 \Leftrightarrow 5 a V^3 T^2 \gamma + 2 \alpha a T^2 \gamma \Leftrightarrow 10 e^{(-\frac{\gamma}{V^2})} e V^5)$$

$$H = H_{gp} + \frac{1}{10 T^2 \gamma V^5} (10 R T^3 b V^3 \gamma + 10 R T^3 B_0 V^4 \gamma \Leftrightarrow 20 A_0 V^4 T^2 \gamma \Leftrightarrow 40 C_0 V^4 \gamma$$

$$\Leftrightarrow 5 e^{(-\frac{\gamma}{V^2})} e \gamma V^3 \Leftrightarrow 15 a V^3 T^2 \gamma + 12 \alpha a T^2 \gamma \Leftrightarrow 30 e^{(-\frac{\gamma}{V^2})} e V^5 + 10 \gamma^2 e e^{(-\frac{\gamma}{V^2})} V)$$

$$G = G_{gp} + \frac{1}{10 T^2 \gamma V^5} (15 R T^3 b V^3 \gamma + 20 R T^3 B_0 V^4 \gamma \Leftrightarrow 20 A_0 V^4 T^2 \gamma \Leftrightarrow 20 C_0 V^4 \gamma$$

$$+ 5 e^{(-\frac{\gamma}{V^2})} e \gamma V^3 \Leftrightarrow 15 a V^3 T^2 \gamma + 12 \alpha a T^2 \gamma \Leftrightarrow 10 e^{(-\frac{\gamma}{V^2})} e V^5 + 10 \gamma^2 e e^{(-\frac{\gamma}{V^2})} V)$$

$$z = 1 + \frac{T^3 V^3 R b + V^4 R T^3 B_0 \Leftrightarrow V^4 A_0 T^2 \Leftrightarrow V^4 C_0 + e^{(-\frac{\gamma}{V^2})} e V (\gamma + V^2) \Leftrightarrow T^2 V^3 a + \alpha a T^2}{T^3 V^5 R}$$

Fonctions dérivées

$$\beta = \frac{V^2 \%2}{T \%4},$$

$$\kappa = \frac{V^7 T^2}{\%4},$$

$$cv = \Leftrightarrow \frac{\%3}{V^2 T^3 \gamma},$$

$$cp = \Leftrightarrow \frac{\%3}{V^2 T^3 \gamma} + \frac{\%2^2}{V^2 T^3 \%4}$$

$$J_{-T} = \frac{\frac{V^3 \%2}{\%4} \Leftrightarrow V}{\Leftrightarrow \frac{\%3}{V^2 T^3 \gamma} + \frac{\%2^2}{V^2 T^3 \%4}},$$

$$vit_son = \left(\frac{\%4}{V^6 T^2} + \frac{\Leftrightarrow T^2 \gamma^2 (\%2)^2}{V^4 \%3^2} \right)^{1/2}$$

$$chi_s = \frac{\%3}{\left(V \%3 + \frac{\Leftrightarrow \gamma \%2^2}{V^7 T^2} \right)}$$

$$\%1 := e^{\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right)} e \gamma$$

$$\%2 := 2 e^{\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right)} e (V^2 + \gamma) \Leftrightarrow V^3 (R T^3 B_0 + 2 C_0) \Leftrightarrow T^3 V^2 R (b \Leftrightarrow V^2)$$

$$\%3 := 6 \gamma V C_0 + 6 e^{\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right)} e V^2 + 3 \%1 \Leftrightarrow C_v(T) T^3 \gamma V^2$$

$$\%4 := \Leftrightarrow 2 T^3 V^4 R b \Leftrightarrow V^5 R T^3 B_0 + V^5 A_0 T^2 + V^5 C_0 + 2 \gamma^2 e^{\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right)} e \Leftrightarrow 2 e^{\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right)} e \gamma V^2$$

$$+ 2 T^2 V^4 a \Leftrightarrow 2 e^{\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right)} e V^4 \Leftrightarrow 5 V \alpha a T^2 + P V^7 T^2$$

B.7 Schmidt-Wenzel

$$f_1 = b P \Leftrightarrow 2 \frac{\operatorname{arctanh} \left(\frac{2V + vb}{\sqrt{\Leftrightarrow 4 w b^2 + v^2 b^2}} \right) a}{\sqrt{\Leftrightarrow 4 w b^2 + v^2 b^2}} + \frac{b a t}{V^2 + vbV + w b^2}$$

$$f_2 = 2 \frac{\operatorname{arctanh} \left(\frac{2V + vb}{\sqrt{\Leftrightarrow 4 w b^2 + v^2 b^2}} \right) a}{\sqrt{\Leftrightarrow 4 w b^2 + v^2 b^2}} \Leftrightarrow R T \ln \left(\frac{V}{V \Leftrightarrow b} \right)$$

Champ de contact

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dU}{dt} = 2 \frac{\operatorname{arctanh} \left(\frac{2V + vb}{\sqrt{\Leftrightarrow 4 w b^2 + v^2 b^2}} \right) a}{\sqrt{\Leftrightarrow 4 w b^2 + v^2 b^2}} \\ \frac{dS}{dt} = \Leftrightarrow \ln(V \Leftrightarrow b) R + R \ln(V) \\ \frac{dV}{dt} = 0 \\ \frac{dT}{dt} = 0 \\ \frac{dP}{dt} = \Leftrightarrow \frac{RT}{V \Leftrightarrow b} \Leftrightarrow 4 \frac{a}{(\Leftrightarrow 4 w b^2 + v^2 b^2) \Leftrightarrow (2V + vb)^2} + \frac{RT}{V} \\ \frac{dN}{dt} = 0 \\ \frac{d\mu}{dt} = 2 \frac{\operatorname{arctanh} \left(\frac{2V + vb}{\sqrt{\Leftrightarrow 4 w b^2 + v^2 b^2}} \right) a}{\sqrt{\Leftrightarrow 4 w b^2 + v^2 b^2}} \Leftrightarrow R T \ln \left(\frac{V}{V \Leftrightarrow b} \right) \\ \Leftrightarrow \mathcal{V} \left(\frac{RT}{V \Leftrightarrow b} + 4 \frac{a}{\Leftrightarrow 4 w b^2 + v^2 b^2 \Leftrightarrow (2V + vb)^2} \Leftrightarrow \frac{RT}{V} \right) \end{array} \right.$$

Équations d'état

$$\begin{aligned} \left(P + \frac{a}{V^2 + v b V + w b^2} \right) (V \Leftrightarrow b) &= N R T \\ U \Leftrightarrow 2 \frac{\operatorname{arctanh} \left(\frac{2V + v b}{\sqrt{\Leftrightarrow b^2 (4w \Leftrightarrow v^2)}} \right) a}{\sqrt{\Leftrightarrow b^2 (4w \Leftrightarrow v^2)}} &= N \int C_v(T) dT \\ S &= N \int \frac{c_v(T)}{T} dT + N R \ln \left(\frac{V \Leftrightarrow b}{N} \right) \\ \mu + R T \ln \left(\frac{V}{V \Leftrightarrow b} \right) + \frac{R T (V v b^2 + b V^2 + w b^3)}{V w b^2 + V^3 + V^2 v b \Leftrightarrow w b^3 \Leftrightarrow b V^2 \Leftrightarrow V v b^2} &\Leftrightarrow 2 \frac{a}{\sqrt{\Leftrightarrow b^2 (4w \Leftrightarrow v^2)}} \\ &= N T \int \frac{C_v(T)}{T} dT + N R \ln \left(\frac{V}{N} \right) \end{aligned}$$

Fonctions associées

$$\begin{aligned} A = A_{gp} \Leftrightarrow \frac{2 \operatorname{arctanh} \left(\frac{2V + v b}{\sqrt{\Leftrightarrow b^2 (4w \Leftrightarrow v^2)}} \right) a}{\sqrt{\Leftrightarrow b^2 (4w \Leftrightarrow v^2)}} &\Leftrightarrow R T \ln \left(\frac{V}{V \Leftrightarrow b} \right) \\ H = H_{gp} \Leftrightarrow a \left(\Leftrightarrow 2 \frac{\operatorname{arctanh} \left(\frac{2V + v b}{\sqrt{\Leftrightarrow b^2 (4w \Leftrightarrow v^2)}} \right)}{b^2 \sqrt{4w \Leftrightarrow v^2}} \Leftrightarrow \frac{V}{V^2 + V v b + w b^2} \right) &\Leftrightarrow R T b (V^2 + V v b + w b^2) \\ G_{gp} = G + R T \ln \left(\frac{V}{V \Leftrightarrow b} \right) + \frac{b (\Leftrightarrow V v b + w b^2 + V^2)}{V w b^2 + V^3 + V^2 v b \Leftrightarrow w b^3 \Leftrightarrow b V^2 \Leftrightarrow V v b^2} \\ + 2 \frac{\operatorname{arctanh} \left(\frac{2V + v b}{\sqrt{\Leftrightarrow b^2 (4w \Leftrightarrow v^2)}} \right) a}{\sqrt{\Leftrightarrow b^2 (4w \Leftrightarrow v^2)}} &\Leftrightarrow \frac{a V}{V^2 + V v b + w b^2} \\ z = \frac{P V}{R T} \Leftrightarrow \frac{R T w b^3 + R T b V^2 \Leftrightarrow a V^2 + a V b + R T V v b^2}{(\Leftrightarrow V w b^2 \Leftrightarrow V^3 \Leftrightarrow V^2 v b + w b^3 + b V^2 + V v b^2) R T} \end{aligned}$$

Fonctions dérivées

$$\beta = \frac{R \%1^2}{V \%2},$$

$$\kappa = \frac{(V \Leftrightarrow b) \%1^2}{V \%2},$$

$$cv = C_v(T),$$

$$cp = C_v(T) + \frac{T R^2 \%1^2}{\%2 (V \Leftrightarrow b)},$$

$$J_{-T} = \frac{\frac{T R \%1^2}{\%2} \Leftrightarrow V}{C_v(T) + \frac{T R^2 \%1^2}{\%2 (V \Leftrightarrow b)}},$$

$$vit_{-son} = \sqrt{\frac{V^2 \left(\frac{C_v(T) \%2}{T \%1^2 R} \Leftrightarrow \frac{R T}{(V \Leftrightarrow b) C_v(T)} \right) T R}{C_v(T) (V \Leftrightarrow b)}},$$

$$chi_{-s} = \Leftrightarrow \frac{(V \Leftrightarrow b) C_v(T)}{V T \left(\Leftrightarrow \frac{(V \Leftrightarrow b) C_v(T)}{T} \Leftrightarrow \frac{R^2}{V \Leftrightarrow b} \right)}$$

$$\%1 := V^2 + v b V + w b^2$$

$$\%2 := \Leftrightarrow a V^2 + 2 a V b + a v b^2 + P V^4 + 2 P V^3 v b + 2 P V^2 w b^2 + P v^2 b^2 V^2$$

$$+ 2 P v b^3 V w + P w^2 b^4 + a w b^2$$

Bibliographie

- [1] R. Abraham and J.E. Marsden. *Foundations of mechanics*. W.A. Benjamin, Inc., 1967.
- [2] Y. Adachi and B.C.Y. Lu. Simplest equation of state for vapor-liquid equilibrium calculation ; a modification of the van der waals equation. *AIChE J.*, 30:991–993, 1984.
- [3] V.I. Arnold. *Méthodes mathématiques de la mécanique classique*. Mir, Moscou, 1976.
- [4] V.I. Arnold. *Contact geometry and wave propagation. Lectures given at the University of Oxford in November and December 1988 under the sponsorship of the International Mathematical Union*. Monographie de L'Enseignement Mathématique, 34: Serie des Conférences de l'Union Mathématique Internationale, 9. Geneve: Univ. de Geneve, L'Enseignement Mathématique, 1989.
- [5] V.I. Arnold. Contact geometry and wave propagation. *Enseign. Math II*, Ser. 36, No.3/4:215–266, 1990.
- [6] V.I. Arnold. Contact geometry: The geometrical method of gibb's thermodynamics. In *Proceeding of the Gibbs Symposium*, Proc. Symp. Occas. J. W. Gibbs 150th Anniv., New Haven/CT (USA) 1989, pages 163–179. American Mathematical Society, 1990.
- [7] V.I. Arnold and S.P. Novikov. *Dynamical Systems IV*. Springer-Verlag, 1985.
- [8] V.I. Arnold, A. Varchenko, and S. Goussein-Zad. *Singularités des applications différentiables*. Mir, Moscou, 1986.
- [9] V.I. Arnold, A.N. Varchenko, A.B. Givental, and A.G. Khovanskij. Singularities of functions, wave fronts, caustics and multidimensional integrals. *Sov. Sci. Rev., Sect. C, Math. Phys.*, Rev. 4:1–92, 1984.
- [10] R. Balian. *Du microscopique au macroscopique*. Ellipses, 1982.
- [11] P. Bamberg and S. Sternberg. *A course in mathematics for students of physics 2*. Cambridge University Press, 1990.
- [12] D.E. Blair. *Contact manifolds in Riemannian Geometry*. Springer-Verlag, 1976.

- [13] L. Borel. *thermodynamique et énergétique*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1984.
- [14] W. L. Burke. *Applied differential geometry*. Cambridge etc.: Cambridge University Press. XVII, 1985.
- [15] H. Callen. *Thermodynamics*. John Wiley & Sons. New York, 1960.
- [16] C. Caratheodory. *Calculus of variations and partial differential equations of the first order*. Holden-day,Inc., 1965.
- [17] E. Cartan. Sur certaines expressions différentielles et le problème de pfaff. *Annales de l'Ecole Normale*, XVI:239–332, June 1899.
- [18] E. Cartan. *Lecons sur les invariants integraux*. Hermann, 1971.
- [19] H. Cartan. *Cours de calcul différentiel*. Hermann,Paris, 1967.
- [20] G. Cerf. *Transformations de contact et Problèmes de Pfaff*. Gauthier-Villars, 1929.
- [21] K.C. Chao and R.A. Greenkorn. *Thermodynamics of fluids*. Marcel Dekker, 1975.
- [22] Y. Choquet-Bruhat, C. DeWitt-Morette, and M. Dillard-Bleick. *Analysis, Manifolds and Physics*. North-Holland, Amsterdam, 1982.
- [23] Y. Colin de Verdière. *D.E.A géométrie symplectique*. Institut Fourier, 1982.
- [24] D. Courant, R. Hilbert. *Methods of mathematical physics*. Interscience publishers, 1962.
- [25] D.G.B Edelen. *Applied Exterior Calculus*. John Wiley, New York, 1985.
- [26] G. Emanuel. *Advanced Classical Thermodynamics*. AIAA education series, 1988.
- [27] J. Favard. *Cours de géométrie différentielle locale*. Gauthier-Villards, Paris, 1957.
- [28] H. Flanders. *Differential Forms with Applications to the Physical Sciences*. Dover publication inc., 1989.
- [29] A.T. Fomenko. *Symplectic geometry*. Gordon and Breach Science Publishers, 1988.
- [30] J.W. Gibbs. *The Collected Works of J. Willard Gibbs, Volume I Thermodynamics*. Yale University Press, 1948.
- [31] R. Gilmore. *Catastrophe theory for scientists and engineers*. A Wiley-Interscience Publication. New York etc.: John Wiley & Sons. XVII, 1981.
- [32] C. Godbillon. *Géométrie différentielle et mécanique analytique*, volume [. Hermann,Paris, 1969.

- [33] J. Gray. Some global properties of contact structures. *Ann. of Math.*, 69:421–450, 1959.
- [34] M. Grmela. Thermodynamical lift of the nonlinear onsager-casimir vector field. In *Hamiltonian systems, transformation groups and spectral methods, CRM Workshop, Montreal, Can.*, 1990.
- [35] S. Guillemin V., Sternberg. *Symplectic techniques in physics*. Cambridge University Press, 1984.
- [36] R. Hermann. *Geometry, Physics, and Systems*. Marcel Dekker, 1973.
- [37] F. James. Sur la modélisation mathématique des équilibres diphasiques et des colonnes de chromatographie. Master’s thesis, École Polytechnique, 1990.
- [38] H. Janyszek and R. Mrugala. Geometrical structure of the state space in classical statistical and phenomenological thermodynamics. *Rep. Math. Phys.*, 27, No.2:145–159, 1989.
- [39] J. Jost. *Riemannian Geometry and Geometric Analysis*. Springer-Verlag, 1995.
- [40] J. Jurkowski. The inverse problem for a linear vector field in thermodynamics. *Rep. Math. Phys.*, 41, 1998.
- [41] J. Jurkowski. Continuous contact transformations and the meaning of contact hamiltonian. *In preprint*, 1999.
- [42] K. Kobayashi, S. Nomizu. *Foundations of differential geometry*. Interscience publishers, 1963.
- [43] B. Lee and Kesler M. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter correspondind states. *AIChE Journal*, 21(3):510–527, May 1975.
- [44] P. Libermann. Sur les automorphismes infinitesimaux des structures symplectiques et des structures de contact. In *Centre Belge Rech math, Colloque Geom. dif. globale*, 1959.
- [45] P. Libermann. Cartan-darboux theorems for pfaffian forms on foliated manifolds. In *differential geometry, Proc. 6th Int. Colloq. santiago de Compostella/Spain*, 1989.
- [46] P. Libermann. Legendre foliations on contact manifolds. *Differ. Geom. Appl.*, No 1:57–76, 1991.
- [47] P. Libermann and C.M. Marle. *Symplectic Geometry and Analytical Mechanics*. D.Reidel Publishing Company, 1987.
- [48] A. Lichnerowicz. *Géométrie des groupes de transformations*. Dunod, 1958.
- [49] Y. Macutan. Geometry of differential equations and formal inegrability theory. Technical Report RT 170, Laboratoire de Modélisation et Calcul, 1997.

- [50] F. Montel. *Petroleum thermodynamics*, 1994.
- [51] R. Mrugala. Submanifolds in the thermodynamic phase space. *Rep. Math. Phys.*, 21:197–203, 1985.
- [52] R. Mrugala. Continuous contact transformations in thermodynamics. *Rep. Math. Phys.*, 33, No.1-2:149–154, 1993.
- [53] R. Mrugala. Lie, jacobi, poisson and quasi-poisson structures in thermodynamics. *Tensor, N.S.*, 56:37–45, 1995.
- [54] R. Mrugala, J. D. Nulton, J.C. Schoen, and P. Salamon. Contact structure in thermodynamic theory. *Rep. Math. Phys.*, 29, No.1:109–121, 1991.
- [55] S. Nash, C. Siddhartha. *Topology and Geometry for Physicists*. Academic Press, 1983.
- [56] P. Olver. *Applications of Lie Groups to Differential Equations*. Springer-Verlag, 1986.
- [57] S. Omohundro. *Geometric Perturbation Theory in Physics*. World Scientific, 1986.
- [58] B. Parisse. Cours de géométrie différentielle et symplectique. Cours de l' école d' été de l'Institut Fourier, Juin 1995. <http://www-fourier.ujf-grenoble.fr/~parisse/eem/eem.html>.
- [59] A. Pénéloux, E. Rauzy, and R. Freze. A consistent volume correction for redlich-kwong-soave volumes. *Fluid Phase Equilibria*, 8:7–23, 1982.
- [60] B.L. Reinhart. *Differential Geometry of Foliations*. Springer-Verlag, 1983.
- [61] S. Sasaki. On differentiable manifolds with certain structures wich are closely related to almost contact structure. *Tôhoku Math.*, 1960.
- [62] G. Schmidt and H. Wenzel. A modified van der waals type equation of state. *Chem. Eng. Science*, 35:1503–1512, 1980.
- [63] M.J. Sewell. *Maximum and minimum principles. A unified approach, with applications*. Cambridge Texts in Applied Mathematics. Cambridge: Cambridge University Press. XVI, 1987.
- [64] R.W. Sharpe. *Differential Geometry*. Springer-Verlag, 1997.
- [65] G. Soave. Improvement of the van der waals equation of state. *Chem. Eng. Science*, 39:357–369, 1984.
- [66] M. Spivak. *A comprehensive introduction to differential geometry*. Berkeley, California Publish, 1979.
- [67] P. Valentin. Communication personnelle.

- [68] P. Valentin. La structure mathématique de la thermodynamique., exposé au cres., 1994.
- [69] V.A. Vassilyev. *Lagrange and Legendre characteristic classes*. Gordon and Breach Sciences Publishers, 1988.

Index

- Équation pVT , 132, 133
- Équations d'état, 86, 95

- Application de Legendre, 108
- Automorphisme de contact, 44

- Champ de contact, 47
- Champ hamiltonien, 26
- Condition de non-intégrabilité maximale
d'une forme de contact , 30
- Crochet de Lie, 199
- Crochet de Poisson, 25
- Cycle de Carnot, 110

- Espace vectoriel symplectique, 20

- Familles génératrices des sous-variétés de
Legendre , 37
- Fonctions génératrices, 97, 115
- Fonctions génératrices d'une sous-variété
de Legendre, 35
- Fonctions génératrices d'une sous-variété
Lagrangienne, 28
- Forme de contact, 31
- Forme de Gibbs, 84, 93
- Forme exacte, 195
- Forme fermée, 196
- Forme symplectique sur un espace vectoriel, 19

- Gaz de Van der Waals, 89
- Gaz parfait, 88, 94, 114

- Hamiltonien de contact, 50, 106, 114, 115,
132, 136, 143
- Hamiltonien de contact dépendant du temps,
64
- Hyperplans de contact, 31

- Intégrale première d'un champ de vecteur,
27
- Intégrale première d'une sous-variété, 39

- Lee-Kesler, 122
- Lemme de Poincaré, 196

- Modèles thermodynamiques, 94

- Règles de mélange, 91

- Sous-espace vectoriel Lagrangien, 22
- Sous-variété de Legendre, 33
- Sous-variété Lagrangienne, 28
- Structure de contact, 31
- Système hamiltonien, 26
- Systèmes thermodynamiques, 83

- Théorème de Darboux en dimension im-
paire, 31
- Théorème de Darboux en dimension paire,
24
- Transformation de contact, 41, 44, 104
- Transformation de Legendre, 34, 37, 42,
54
- Transformations quasi-statiques, 109
- Transport des grandeurs thermodynamiques,
145

- Variété symplectique, 23