

Des relations thermodynamiques analogues peuvent également être écrites pour des grandeurs rapportées à l'unité de volume du corps. Soient U , S et ρ l'énergie interne, l'entropie et la masse par unité de volume du corps. La relation thermodynamique ordinaire (en l'absence de champ) pour l'énergie interne dans un volume donné est

$$dU = T dS + \zeta d\rho,$$

où ζ est le potentiel chimique de la substance ¹⁾. Lorsqu'il y a un champ dans le diélectrique, il faut ajouter un terme pris dans l'expression sous l'intégrale dans (10,3):

$$dU = T dS + \zeta d\rho + \frac{1}{4\pi} \mathbf{E} d\mathbf{D}. \quad (10,5)$$

Pour l'énergie libre $F = U - TS$ par unité de volume du diélectrique, on a

$$dF = -S dT + \zeta d\rho + \frac{1}{4\pi} \mathbf{E} d\mathbf{D}. \quad (10,6)$$

Les relations obtenues sont à la base de la thermodynamique des diélectriques.

Nous voyons ainsi que les grandeurs U et F sont les potentiels thermodynamiques par rapport aux variables S , ρ , \mathbf{D} et T , ρ , \mathbf{D} respectivement. En particulier, on peut obtenir le champ \mathbf{E} en dérivant ces potentiels par rapport aux composantes du vecteur \mathbf{D} :

$$\mathbf{E} = 4\pi \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{D}} \right)_{S, \rho} = 4\pi \left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{D}} \right)_{T, \rho}. \quad (10,7)$$

L'énergie libre convient mieux de ce point de vue, car sa dérivée est prise à température constante; tandis que l'énergie interne doit par suite s'exprimer en fonction d'une grandeur moins commode qu'est l'entropie.

En plus des grandeurs U et F , il est utile d'introduire les potentiels thermodynamiques, où ce sont les composantes du vecteur \mathbf{E} et non celles de \mathbf{D} qui jouent le rôle de variables indépendantes. Telles sont les grandeurs

$$\tilde{U} = U - \frac{\mathbf{E}\mathbf{D}}{4\pi}, \quad \tilde{F} = F - \frac{\mathbf{E}\mathbf{D}}{4\pi}, \quad (10,8)$$

¹⁾ Voir V, § 24. Au lieu de la densité de masse, nous y avons utilisé le nombre de particules N par unité de volume; ces deux grandeurs sont liées par la relation $\rho = Nm$ (m étant la masse de la molécule); ainsi, dans ces deux volumes du Cours la définition du potentiel chimique diffère par un facteur (le potentiel chimique est rapporté ici à l'unité de masse, et non à une particule de la substance).

Le potentiel chimique est ici désigné par la lettre ζ au lieu de la désignation plus courante μ ; le fait que nous avons désigné la densité de masse de la substance par la même lettre ρ que la densité des charges ne peut prêter à confusion, car nulle part ces deux grandeurs ne figurent ensemble.