Annexe 1

Dérivées et différentielles

I. — DIFFÉRENTIELLE D'UNE FONCTION DE DEUX VARIABLES

I.1. — Définition

On appelle *différentielle* d'une fonction $f(x,y)$ de deux variables x et y, dérivable dans une partie U de R^2, R étant l'ensemble des réels, la forme linéaire suivante :

$$\mathrm{d}f(u_1,u_2) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y u_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x u_2 = f'_x\, u_1 + f'_y\, u_2$$

où (u_1, u_2) appartient à R^2 ; $f'_x = (\partial f/\partial x)_y$ et $f'_y = (\partial f/\partial y)_x$ sont les *dérivées partielles* de f par rapport à x et y, c'est-à-dire les dérivées par rapport à l'une des variables, lorsque l'autre est maintenue constante.

Les quantités u_1 et u_2 sont respectivement les différentielles $\mathrm{d}x$ et $\mathrm{d}y$. En effet si $f(x,y,z) = x$, on a : $f'_x = 1$ et $f'_y = 0$. Il en résulte que $\mathrm{d}x = u_1$. De même pour u_2. Par conséquent :

$$\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y = f'_x\,\mathrm{d}x + f'_y\,\mathrm{d}y$$

En physique, on utilise généralement cette expression pour évaluer la variation $\mathrm{d}f$ d'une fonction, lorsque les variables subissent les accroissements élémentaires $\mathrm{d}x$ et $\mathrm{d}y$.

Exemple : Soit la fonction $f(x,y) = 2x^2 + xy + y^2$ dont on se propose d'évaluer l'augmentation lorsque les variables varient respectivement de $\mathrm{d}x$ et $\mathrm{d}y$. On a :

$$f'_x = 4x + y \qquad f'_y = x + 2y \quad \text{et} \quad \mathrm{d}f = (4x+y)\,\mathrm{d}x + (x+2y)\,\mathrm{d}y$$

Remarque : Les définitions précédentes se généralisent aisément au cas de fonctions de plus de deux variables.

I.2. — Propriétés des dérivées secondes croisées

Les fonctions de plusieurs variables étudiées en thermodynamique ont la propriété suivante : l'ordre des dérivations partielles est indifférent. Ainsi :

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad \text{ce qui s'écrit aussi} \quad f''_{xy} = f''_{yx}$$

Sur l'exemple précédent, cela donne :

$$f''_{xy} = \left[\frac{\partial(4x+y)}{\partial y}\right]_x = 1 \quad \text{et} \quad f''_{yx} = \left[\frac{\partial(x+2y)}{\partial x}\right]_y = 1$$

I.3. — Relation entre les dérivées partielles

Considérons trois variables x, y, z, reliées entre elles par la relation $f(x,y,z) = 0$. Chacune de ces variables peut être considérée comme une fonction des deux autres :

$$x = x(y,z) \qquad y = y(z,x) \qquad z = z(x,y)$$

On peut donc introduire les dérivées partielles suivantes :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \quad \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \qquad \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \quad \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \qquad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

On a :

$$\mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \mathrm{d}y + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \mathrm{d}z \quad \text{et} \quad \mathrm{d}y = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \mathrm{d}z + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \mathrm{d}x$$

ce qui donne, en éliminant $\mathrm{d}y$ dans l'expression de $\mathrm{d}x$:

$$\mathrm{d}x = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] \mathrm{d}z + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \mathrm{d}x$$

Il en résulte, en identifiant :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1$$

Retenons donc :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

ainsi que toute relation analogue obtenue par permutation circulaire.

II. — FORME DIFFÉRENTIELLE ET DIFFÉRENTIELLE

II.1. — Forme différentielle

Soient $P(u,v)$ et $Q(u,v)$ deux fonctions des deux variables indépendantes (u,v). La quantité :

$$\delta C = P(u,v)\ \mathrm{d}u + Q(u,v)\ \mathrm{d}v$$

est une *forme différentielle* de degré 1. A priori, cette expression n'est pas la différentielle d'une fonction puisque P et Q ne sont pas nécessairement des dérivées partielles, d'où la notation δ distincte de d.

Un exemple de forme différentielle en physique est fourni par le travail élémentaire δW d'une force qui ne dérive pas d'une énergie potentielle ou par la chaleur élémentaire δQ.

II.2. — Différentielle (totale exacte)

Lorsque la forme différentielle δC est une différentielle (totale exacte), P et Q sont les dérivées d'une même fonction f, respectivement par rapport aux variables u et v :

$$P = \left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_v \qquad Q = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_u$$

Dans ces conditions : $\delta C = P\,\mathrm{d}u + Q\,\mathrm{d}v = \mathrm{d}f$. Puisque :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial u \partial v} = \left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_v\right]_u = \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_u \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 f}{\partial v \partial u} = \left[\frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_u\right]_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial u}\right)_v$$

sont égaux, on a l'égalité de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_u = \left(\frac{\partial Q}{\partial u}\right)_v$$

Retenons donc les propriétés relatives aux différentielles telles que $\mathrm{d}f = P(u,v)\,\mathrm{d}u + Q(u,v)\,\mathrm{d}v$:

$$P(u,v) = \left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_v \qquad Q(u,v) = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_u \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_u = \left(\frac{\partial Q}{\partial u}\right)_v$$

Remarque : Lorsque la fonction f dépend de trois variables indépendantes (u, v, w), on a des relations analogues :

$$P(u,v,w) = \left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_{v,w} \qquad Q(u,v,w) = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{u,w} \qquad R(u,v,w) = \left(\frac{\partial f}{\partial w}\right)_{u,v}$$

et

$$\left(\frac{\partial R}{\partial v}\right)_{u,w} = \left(\frac{\partial Q}{\partial w}\right)_{u,v} \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial w}\right)_{v,u} = \left(\frac{\partial R}{\partial u}\right)_{v,w} \qquad \left(\frac{\partial Q}{\partial u}\right)_{w,v} = \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{w,v}$$

II.3. — Exemple

Considérons les formes différentielles suivantes que l'on trouve souvent en thermodynamique :

$$\delta W = -p\,\mathrm{d}V \quad \text{et} \quad \delta Q = C_v\,\mathrm{d}T + l\,\mathrm{d}V$$

où p, V, T sont des variables reliées par une équation d'état $p = p(V,T)$. Le système considéré dépend donc de 2 variables indépendantes, par exemple V et T. Ces deux formes différentielles ne sont pas des différentielles (totales exactes) ; en revanche, leur somme l'est, d'après le premier principe de la thermodynamique (cf. chapitre 6) :

$$\mathrm{d}U = \delta W + \delta Q = C_v\,\mathrm{d}T + (l-p)\,\mathrm{d}V$$

De même S est une différentielle :

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_v}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{l}{T}\,\mathrm{d}V$$

On a donc, d'une part :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad l - p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \qquad \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial(l-p)}{\partial T}\right]_V$$

et d'autre part :

$$\frac{C_v}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \qquad \frac{l}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \qquad \left[\frac{\partial(C_v/T)}{\partial V}\right]_T = \left[\frac{\partial(l/T)}{\partial T}\right]_V$$

Il en résulte que :

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \text{et} \quad \frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V - \frac{l}{T^2}$$

La comparaison de ces deux équations donne : $l = T\,(\partial p/\partial T)_V$.

Dans le cas particulier où l'équation d'état est l'équation de Van der Waals,

$$\left(p + n^2\,\frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

n, a, b et R étant des constantes (cf. chapitre 9), on trouve : $l = TnR/(V-b) = p + n^2a/V^2$.
Par conséquent :

$$\mathrm{d}U = C_v\,\mathrm{d}T + \frac{n^2a}{V^2}\,\mathrm{d}V \quad \text{et} \quad \mathrm{d}S = \frac{C_v}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{p + n^2a/V^2}{T}\,\mathrm{d}V$$

Pour obtenir les fonctions U et S, il faut connaître C_v . Si C_v est une constante, il vient :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad \text{d'où} \quad U = C_vT + f_u(V) \quad \text{avec} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\mathrm{d}f_u}{\mathrm{d}V} = \frac{n^2a}{V^2}$$

En intégrant cette dernière relation, on obtient :

$$f_u = -\frac{n^2a}{V} + \mathrm{Cte} \quad \text{et} \quad U = C_vT - \frac{n^2a}{V} + \mathrm{Cte}$$

En ce qui concerne la fonction S :

$$\frac{C_v}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \quad \text{donne} \quad S = C_v \ln T + f_s(V) \quad \text{d'où} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\mathrm{d}f_s}{\mathrm{d}V} = \frac{p + n^2a/V^2}{T} = \frac{nR}{V - nb}$$

On en déduit par intégration :

$$f_s = nR\ln(V - nb) + \mathrm{Cte} \quad \text{et} \quad S = C_v \ln T + nR\ln(V - nb) + \mathrm{Cte}$$