

# 1 Dérivées partielles et différentielles

## 1.1 Rappels

Soit  $f$  une fonction à plusieurs variables. Pour trois variables, elle est notée  $f(x, y, z)$ ; la différentielle totale de  $f$  est

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz. \quad (1)$$

C'est l'expression de la différence entre deux valeurs prises par la fonction  $f$ . Les fonctions notées  $\frac{\partial f}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial f}{\partial y}$  et  $\frac{\partial f}{\partial z}$  sont les dérivées partielles de  $f$  respectivement par rapport à  $x$ ,  $y$  et  $z$ .

Il est implicite que lorsque que  $f$  est dérivée, par exemple, par rapport à  $x$ , les autres variables  $y$  et  $z$  sont constantes. En thermodynamique, les variables qui restent constantes sont écrites de manière indicielle,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}.$$

L'équivalent de la relation de Chasles pour les dérivées implique que

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x}. \quad (2)$$

## 1.2 Relation de Cauchy

Soit  $f$  une fonction dépendant de deux variables  $x$  et  $y$ . S'il est possible d'écrire que

$$\text{Si } df = A dx + B dy,$$

cela signifie que  $f$  ne dépend uniquement que de  $x$  et  $y$  et, d'après l'éq. 1, on a

$$A = \frac{\partial f}{\partial x} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \quad \text{et} \quad B = \frac{\partial f}{\partial y} = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x. \quad (3)$$

L'égalité de Schwarz impose que, dans le cas de dérivées secondes, l'ordre dans lequel les dérivées sont successivement calculées n'intervient pas, c'est-à-dire que

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right).$$

Ceci implique que

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y; \quad (4)$$

cette équation est connue sous le nom de Relation de Cauchy.

### 1.3 Différentielle nulle

Soit  $f$  une fonction à trois variables telle que

$$f(x, y, z) = \text{cste} \quad \Leftrightarrow \quad df = 0. \quad (5)$$

Il est possible de montrer alors que les variables  $x$ ,  $y$  et  $z$  peuvent s'écrire comme des fonctions, les variables ne sont donc plus indépendantes et

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \quad (6)$$

## 2 Applications aux potentiels thermodynamiques

Les quatre variables d'état considérées sont :

1. Température,  $T$ , intensive, quantité conjuguée de  $S$  ;
2. Pression,  $P$ , intensive, quantité conjuguée de  $V$  ;
3. Entropie,  $S$ , extensive, quantité conjuguée de  $T$  ;
4. Volume,  $V$ , extensive, quantité conjuguée de  $P$ .

Les potentiels thermodynamiques sont définis grâce à ces variables d'état

$$dE = TdS - PdV \quad (\text{premier et second principes}) \quad (7)$$

et

$$H = E + PV, \quad (8)$$

$$F = E - TS, \quad (9)$$

$$\text{et } G = H - TS. \quad (10)$$

Sous leur forme différentielle, ils s'écrivent

$$dH = dE + PdV + VdP = TdS + VdP, \quad (11)$$

$$dF = dE - TdS - SdT = -SdT - PdV, \quad (12)$$

$$\text{et } dG = dH - TdS - SdT = -SdT + VdP. \quad (13)$$

Des équations (7), (11), (12) et (13) on déduit facilement que

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P, \quad (14)$$

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad (15)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad (16)$$

$$\text{et } V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T. \quad (17)$$

En appliquant l'éq. 4 aux équations (7), (11), (12) et (13), un second jeu d'équations aux dérivées partielles peut s'écrire

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad (20)$$

$$\text{et } \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (21)$$

Enfin, en considérant la fonction  $f(E, S, V)$  telle que  $f(E, S, V) = E - TS + PV$ . La différentielle de  $f$  est alors

$$df = dE - TdS + PdV. \quad (22)$$

Or, d'après l'éq. 7, on peut déduire que  $df = 0$ , ce qui grâce à la relation (6) permet d'écrire

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_S = -1.$$

En utilisant les équations (14) et (15), il s'ensuit que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T}. \quad (23)$$

Le raisonnement similaire peut être fait pour les équations (11), (12) et (13), ce qui fournit plusieurs autres équations impliquant les dérivées partielles. Le même raisonnement peut également être fait avec des équations d'état, par exemple si  $f(P, V, T) = 0$  alors

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (24)$$

### 3 Équations de Maxwell

Les équations de Maxwell impliquent initialement uniquement des quantités conjuguées ( $T, P, S$  et  $V$ ), mais en utilisant les relations entre dérivées partielles établies précédemment, elle permettent de mettre en jeu des quantités non conjuguées ; c'est le cas notamment des couplages thermo-élastique.

- . capacité calorifique isochore,  $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$  ;
- . capacité calorifique isobare,  $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$  ;
- . coefficient de dilatation thermique isobare,  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$  ;
- . coefficient de compressibilité isotherme,  $\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$  ;
- . coefficient de compressibilité adiabatique (ou plutôt isentropique)  $\beta_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$  ;
- .  $K_T = \frac{1}{\beta_T}$ , coefficient d'incompressibilité isotherme et  $K_S = \frac{1}{\beta_S}$ , coefficient d'incompressibilité adiabatique.

|                                                                            |                                                                            |                                                                           |
|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$             | $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \alpha K_T$                | $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = \frac{C_P}{\alpha K_S T}$ |
| $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$             | $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{C_P}{\alpha V T}$    | $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\alpha V$                |
| $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}$             | $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{\alpha K_S T}{C_P}$ | $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{1}{\beta P}$        |
| $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P}$             | $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{\alpha V}$        | $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\alpha V T}{C_P}$   |
| $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \alpha K_T$                | $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\frac{K_S}{V}$            | $\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = -\frac{1}{\alpha V}$      |
| $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \frac{C_P}{\alpha V T}$    | $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{K_T}{V}$            | $\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \frac{\alpha K_S T}{C_P}$ |
| $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\frac{C_P}{\alpha K_S T}$ | $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{V}{K_S}$            | $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \frac{1}{\alpha K_T}$     |
| $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V$                  | $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{V}{K_T}$            | $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \frac{\alpha V T}{C_P}$   |

TABLE 1 – Équations de Maxwell. Dérivées partielles des quantités extensives ( $S$ ,  $V$ ) et intensives ( $T$ ,  $P$ ).