

COMPLÉMENTS DE PHYSIQUE

Dérivées partielles et fonctions thermodynamiques
Ce qui suit n'est pas vraiment au programme, mais peut aider

1 L'identité de Schwartz**1.1 Rappel sur la notion de dérivée partielle**

Par définition, on a pour une fonction f de deux variables x et y :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{f(x+\epsilon, y) - f(x, y)}{\epsilon} \quad \text{et} \quad \frac{\partial f}{\partial y} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{f(x, y+\epsilon) - f(x, y)}{\epsilon}$$

Par conséquent, on peut noter que

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)}{\partial x} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{(f(x+\mu, y+\epsilon) - f(x+\mu, y)) - (f(x, y+\epsilon) - f(x, y))}{\mu}}{\epsilon}$$
1.2 L'identité

Sous réserve de la vérification de conditions mathématiques peu restrictives pour les problèmes physiques usuels, on peut permuter les deux limites :

On obtient l'identité de Schwartz : $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$

2 Application aux fonctions d'état

L'enthalpie (par exemple) est une fonction d'état. Pour un fluide, on peut écrire :

$$dH = C_p dT + A dP \quad \text{avec} \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad A = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T.$$

On a donc $\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_P$

Cette identité est générale et doit être vérifiée pour tout fluide, si elle ne l'est pas, c'est que :

- Soit il y a une erreur.
- Soit (cas de mesures expérimentales) le système est plus compliqué, avec des variables « cachées » que l'on ne contrôle pas et qui peuvent varier ou non, faussant le résultat des quantités (dérivées partielles) « connues ».

1 Comment trouver certains renseignements « cachés »

On peut appliquer l'identité de Schwartz à l'entropie et à une autre fonction thermodynamique. Exemple avec un fluide, pour lequel on aurait (transformations infinitésimales réversibles) :

$$dH = \delta Q + V dP$$

$$dS = \frac{C_P}{T} dT + \frac{h}{T} dP \quad \text{donc} \quad dH = C_P dT + (V + h) dP$$

On a simultanément $\frac{\partial(\frac{C_P}{T})}{\partial P} = \frac{\partial(\frac{h}{T})}{\partial T}$ et $\frac{\partial(C_P)}{\partial P} = \frac{\partial(h + V)}{\partial T}$

On peut en déduire que $h = -T \frac{\partial V}{\partial T}$ et que $\frac{\partial C_P}{\partial P} = -T \frac{\partial^2 V}{\partial T^2}$