

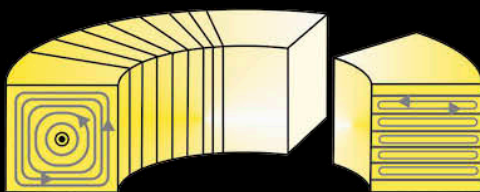
Pascal Olive

# PHYSIQUE CHIMIE

en PSI/PSI\*

---

Le cours complet



[BOÎTE À OUTILS 1]

# DIFFÉRENTIELLES ET FORMES DIFFÉRENTIELLES

## 1. FONCTIONS DE PLUSIEURS VARIABLES

### 1.1 Dérivées partielles

On raisonne sur une fonction  $f$  de deux variables réelles :  $(x, y) \mapsto f(x, y)$ , à valeurs réelles, de classe  $C^1$ .

On note  $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$  la dérivée de la fonction  $f$  par rapport à la variable  $x$ , les autres variables (ici  $y$ ) étant fixées.

On note simplement  $\frac{\partial f}{\partial x}$  cette dérivée partielle lorsqu'il n'y a pas d'ambiguïté.

Par exemple, en thermodynamique, une fonction d'état d'un corps pur sous une seule phase, comme l'entropie  $S$ , est une fonction de deux variables indépendantes. On peut choisir comme couple de variables la température  $T$  et la pression  $p$ , mais aussi  $T$  et le volume  $V$ . Il faut distinguer  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$  et  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ , qui sont *a priori* différentes.

### 1.2 Théorème de Schwarz

$(x, y) \mapsto \frac{\partial f}{\partial x}$  et  $(x, y) \mapsto \frac{\partial f}{\partial y}$  sont des fonctions de deux variables qui peuvent être dérivées par rapport à  $x$  ou  $y$  si elles sont de classe  $C^1$ . On peut former  $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$ ,  $\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)$ ,  $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)$ , et  $\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}$ . Si  $(x, y) \mapsto \frac{\partial f}{\partial x}$  et  $(x, y) \mapsto \frac{\partial f}{\partial y}$  sont de classe  $C^1$ ,  $f$  est de classe  $C^2$  et le *théorème de Schwarz* s'applique :

$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)$ , soit  $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$  : peu importe l'ordre des dérivations.

Par exemple :  $(x, y) \mapsto x^2 \ln(y)$  est de classe  $C^2$  sur son domaine de définition.

On calcule  $\frac{\partial f}{\partial x} = 2x \ln(y)$  et  $\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{x^2}{y}$ . On a bien  $\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{2x}{y} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)$ .

## 2. DIFFÉRENTIELLES

### 2.1 Fonction d'une seule variable

La fonction  $f: x \mapsto f(x)$  étant suffisamment régulière, elle admet au voisinage de  $x$  un développement de Taylor :

$$f(x + \delta x) = f(x) + \delta x \cdot f'(x) + \frac{(\delta x)^2}{2!} \cdot f''(x) + O[(\delta x)^3].$$

Intéressons-nous à la différence  $f(x + \delta x) - f(x)$ , quand  $\delta x$  est très petit :

$$f(x + \delta x) - f(x) = \delta x \cdot f'(x) + \frac{(\delta x)^2}{2!} \cdot f''(x) + O[(\delta x)^3]. \text{ On a donc :}$$

$$\frac{f(x + \delta x) - f(x)}{\delta x} = f'(x) + \frac{\delta x}{2!} \cdot f''(x) + O[(\delta x)^2].$$

On note  $dx$  un accroissement  $\delta x$  *infinitement petit* :

$$\frac{f(x + dx) - f(x)}{dx} = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \delta x) - f(x)}{\delta x} = f'(x), \text{ ce qu'on écrit sous la forme :}$$

$$f(x + dx) - f(x) = f'(x)dx.$$

La différence  $df = f(x + dx) - f(x)$  est appelée *différentielle* de  $f$  en  $x$ .

On a  $df = f'(x)dx$  pour une fonction d'une seule variable.

Ceci fait tout l'intérêt de la notation de Leibniz :  $f'(x) = \frac{df}{dx}$ .

$df = f(x + dx) - f(x)$  est la variation infinitésimale de  $f$  au voisinage de  $x$ , due à une variation infinitésimale  $dx$  de  $x$ .

Remarquons que, contrairement au cas d'un accroissement fini  $\delta x$ , il n'y a pas dans  $df$  de termes en  $(dx)^2$ ,  $(dx)^3$ , etc. Ceci n'est pas une approximation car :

$$A dx + B(dx)^2 = dx[A + B dx] = dx \cdot \lim_{\delta x \rightarrow 0} [A + B \delta x] = A dx.$$

Un infinitement petit du premier ordre  $dx$  est infinitement plus grand qu'un infinitement petit du second ordre  $(dx)^2$ . Des termes en  $(dx)^2$  n'interviennent que s'il n'y a pas de termes en  $dx$  ( $A = 0$ ).

Pour le calcul de différentielles, on utilise souvent les dérivations composées.

Si  $x \mapsto F(x) = f[g(x)]$  alors  $\frac{dF}{dx} = \frac{df}{dg} \cdot \frac{dg}{dx}$  : on retrouve la formule  $(f \circ g)' = (f' \circ g) \cdot g'$ .

On en déduit  $dF = \frac{df}{dg} \cdot \frac{dg}{dx} dx$ . Par exemple, si  $F(x) = \exp(2\sqrt{x})$ ,  $dF = \frac{\exp(2\sqrt{x})}{\sqrt{x}} dx$ .

## 2.2 Fonction de plusieurs variables

On raisonne sur une fonction  $f$  de deux variables réelles :  $(x, y) \mapsto f(x, y)$ , de classe  $C^2$ , à valeurs réelles.

La fonction  $f$  étant suffisamment régulière, elle admet au voisinage de  $(x, y)$  un développement de Taylor à l'ordre 2 (à des termes d'ordre 3 près, comme  $(\delta x)^3$  ou  $\delta x \cdot (\delta y)^2$ ) :

$$f(x + \delta x, y + \delta y) = f(x, y) + \delta x \cdot \frac{\partial f}{\partial x} + \delta y \cdot \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{1}{2!} \left[ (\delta x)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + 2\delta x \cdot \delta y \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + (\delta y)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right].$$

En notant  $dx$  et  $dy$  les infiniment petits d'ordre 1, on a :

$$df = f(x + dx, y + dy) - f(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy, \text{ différentielle de } f \text{ en } (x, y).$$

$df = f(x + dx, y + dy) - f(x, y)$  est la variation infinitésimale de  $f$  au voisinage de  $(x, y)$ , due à une variation infinitésimale  $dx$  de  $x$  et  $dy$  de  $y$ .

Par exemple, si  $f : (x, y) \mapsto x^2 \ln(y)$ ,  $df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = 2x \ln(y) dx + \frac{x^2}{y} dy$ .

## 2.3 Intégration

Pour une fonction d'une seule variable, découpons l'intervalle  $[a, b]$  en  $N$  intervalles de longueur  $\delta x = \frac{b-a}{N}$  et calculons  $I = \sum_{i=1}^N (f[a + i\delta x] - f[a + (i-1)\delta x])$ .

Cette somme discrète se simplifie :

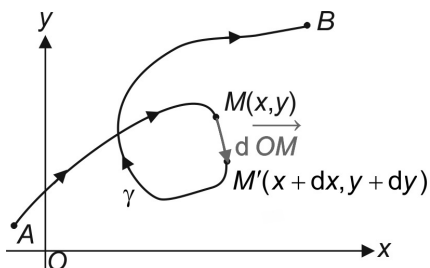
$$I = f(b) - \underbrace{f(b - \delta x)}_0 + \underbrace{f(b - \delta x) - \dots - f(a + \delta x)}_0 + f(a + \delta x) - f(a), \text{ soit } I = f(b) - f(a).$$

$\delta x$  devient infiniment petit si  $N \rightarrow \infty$ , et est noté  $dx$ . La somme  $I$  n'est alors plus discrète, mais continue, et s'écrit  $I = \int_{x=a}^{x=b} [f(x + dx) - f(x)] = \int_{x=a}^{x=b} df = f(b) - f(a)$ .

Ce résultat est bien traduit par la notation de Leibniz :

$$\int_{x=a}^{x=b} df = \int_{x=a}^{x=b} f'(x) dx = [f(x)]_a^b = f(b) - f(a).$$

Pour une fonction de deux variables,  $\int_{A(x_A, y_A)}^{B(x_B, y_B)} df$  prend le sens suivant : on somme, le long d'un chemin  $\gamma$  menant de  $A$  à  $B$ , les différences  $df = f(x+dx, y+dy) - f(x, y)$  entre les points  $M$  et  $M'$  de coordonnées respectives :  $(x, y)$  et  $(x+dx, y+dy)$ .



La somme continue  $\int_A^B df = f(B) - f(A) = f(x_B, y_B) - f(x_A, y_A)$  ne dépend que de  $A$  et  $B$ , et ne dépend donc pas du chemin  $\gamma$  suivi pour aller de  $A$  à  $B$ .

### 3. FORMES DIFFÉRENTIELLES

#### 3.1 Définition

Pour un système décrit par deux variables  $x$  et  $y$ , une *forme différentielle* s'écrit  $\delta W = P(x, y)dx + Q(x, y)dy$ .

Par exemple, dans un champ de force  $\vec{F}(x, y) = P(x, y)\vec{e}_x + Q(x, y)\vec{e}_y$ , le travail reçu par une particule se déplaçant de  $M(x, y)$  à  $M'(x+dx, y+dy)$  vaut :

$\delta W = \vec{F} \cdot \overrightarrow{dOM} = P(x, y)dx + Q(x, y)dy$ . Malgré la notation, qui est la même que celle d'un accroissement fini, c'est un travail *élémentaire*, ou *infinitésimal*, défini pour un déplacement élémentaire  $\overrightarrow{dOM} = \overrightarrow{MM'} = dx\vec{e}_x + dy\vec{e}_y$  de la particule, se produisant entre les dates  $t$  et  $t+dt$ .

Une forme différentielle est donc définie pour une *transformation infinitésimale* correspondant à une variation  $dx$  de  $x$  et  $dy$  de  $y$  au voisinage de  $(x, y)$ .

Lorsqu'on somme les formes différentielles  $\delta W$  le long d'un chemin  $\gamma$  entre deux points  $A$  et  $B$ , on obtient la grandeur  $W_{A \rightarrow B}^\gamma$  (par exemple, le travail de la force s'exerçant sur la particule qui se déplace entre  $A$  et  $B$  le long de  $\gamma$ ).

La grandeur  $W_{A \rightarrow B}^\gamma = \int_A^B \delta W$  dépend a priori du chemin  $\gamma$  suivi entre  $A$  et  $B$ .

### 3.2 Théorème de Poincaré

À quelle condition  $W_{A \rightarrow B}^\gamma$  ne dépend-il que de  $A$  et de  $B$ , et pas de  $\gamma$  ? Autrement dit, à quelle condition existe-t-il  $f : (x, y) \mapsto f(x, y)$  telle que  $W_{A \rightarrow B}^\gamma = f(B) - f(A)$  ?

Pour un déplacement élémentaire, la relation précédente s'écrit :  $\delta W = f(x + dx, y + dy) - f(x, y)$ , soit  $\delta W = df$ . On cherche donc la condition pour qu'il existe une fonction  $f$  telle que  $\delta W = P(x, y)dx + Q(x, y)dy = df = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy$ . Si c'est

le cas, on identifie  $\begin{cases} P(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} \\ Q(x, y) = \frac{\partial f}{\partial y} \end{cases}$ , et, d'après le théorème de Schwarz, on a nécessai-

rement  $\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$ . La réciproque n'est pas toujours vraie (elle l'est à certaines conditions sur le domaine des valeurs prises par  $x$  et  $y$ , conditions généralement vérifiées en Physique). Retenons l'implication suivante (théorème de Poincaré) :

$$\exists f : (x, y) \mapsto f(x, y) \text{ telle que } \delta W = P(x, y)dx + Q(x, y)dy = df \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$$

Prenons des exemples :

(i) La forme différentielle  $\delta W = ydx$  n'est pas une différentielle car  $\frac{\partial P}{\partial y} = 1 \neq \frac{\partial Q}{\partial x} = 0$ .

En conséquence  $W_{A \rightarrow B}^\gamma$  dépend du chemin  $\gamma$  suivi entre  $A$  et  $B$ .

(ii) La forme différentielle  $\delta W = 2x \sin(y)dx + [x^2 \cos(y) - 1]dy$  peut être une différentielle puisque  $\frac{\partial P}{\partial y} = 2x \cos(y) = \frac{\partial Q}{\partial x}$ . Cherchons donc s'il existe une fonction  $f$  telle que

$$\delta W = df. \text{ On identifie pour cela les dérivées partielles : } \begin{cases} \frac{\partial f}{\partial x} = 2x \sin(y) \\ \frac{\partial f}{\partial y} = x^2 \cos(y) - 1 \end{cases}.$$

On intègre alors une de ces deux relations, par exemple la première :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2x \sin(y) \Rightarrow f(x, y) = x^2 \sin(y) + \varphi(y).$$

Attention ! On a intégré à  $y$  constant, donc  $\varphi$  n'est pas une constante, mais n'importe quelle fonction de  $y$  à ce stade. En effet, la dérivée de  $y \mapsto \varphi(y)$  par rapport à  $x$  donne bien 0.

En reportant  $f(x, y) = x^2 \sin(y) + \varphi(y)$  dans la deuxième relation, on obtient :

$$\frac{\partial f}{\partial y} = x^2 \cos(y) + \frac{d\varphi}{dy} \underset{\text{aussi}}{=} x^2 \cos(y) - 1 \Rightarrow \varphi(y) = -y + Cte. \text{ Finalement, on a bien :}$$

$$\delta W = df, \text{ avec } f(x, y) = x^2 \sin(y) - y + Cte.$$

Revenons sur les différentes notations :

Pour une transformation infinitésimale, on note  $\delta W$  une forme différentielle et  $df$  une différentielle. Pour une transformation finie, on note  $W_{A \rightarrow B}^{\gamma} = \int_A^B \delta W$ , ou simplement  $W$  s'il n'y a pas d'ambiguïté, et  $\Delta f = \int_A^B df = f(B) - f(A)$ .

Par exemple, le premier principe de la thermodynamique s'écrit  $dE = \delta W + \delta Q$  pour une transformation infinitésimale, et  $\Delta E = W + Q$  pour une transformation finie.

## 4. APPLICATIONS ☉

### 4.1 Fonctions implicites ☉

Considérons trois variables  $x$ ,  $y$  et  $z$  liées par une relation  $f(x, y, z) = 0$  (\*), par exemple  $f(x, y, z) = yx^3 + z \ln(x) + 1 = 0$ . Les variables  $x$ ,  $y$  et  $z$  ne sont donc pas indépendantes. Si par exemple on fixe les valeurs de  $y$  et de  $z$ , alors  $x$  ne peut prendre que certaines valeurs, solutions de (\*). Cependant, comme dans l'exemple, on ne peut pas toujours expliciter  $x$  en fonction de  $y$  et de  $z$ , c'est-à-dire exprimer analytiquement la fonction  $(y, z) \mapsto x(y, z)$  :  $x$  est alors une fonction *implicite* de  $y$  et de  $z$ .

On peut néanmoins obtenir des relations entre les dérivées partielles. En effet, comme  $f$  est une constante, on a, en prenant la différentielle de (\*) :

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_{z,x} dy + \left( \frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y} dz = 0.$$

Si  $z$  est constant ( $dz = 0$ ), on a  $\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_{z,x} dy = 0$ , or  $\frac{dy}{dx}$  à  $z$  constant

est la dérivée partielle par rapport à  $x$  de la fonction implicite  $(z, x) \mapsto y(z, x)$ . On a donc

$$\left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = - \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} / \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_{z,x}.$$

On constate qu'il faut bien se garder de « simplifier » par  $\partial f$ , cette simplification étant dénuée de sens et amenant à un résultat faux.

De même  $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{z,x} / \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}$ , d'où la relation  $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right]^{-1}$

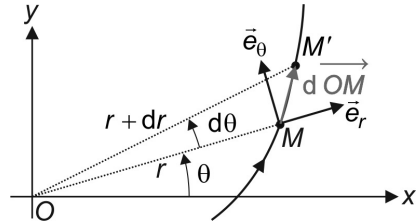
Un certain nombre de résultats peuvent être ainsi démontrés sans avoir à expliciter les fonctions  $(x,y) \xrightarrow{z} z(x,y)$ ,  $(y,z) \xrightarrow{x} x(y,z)$  et  $(z,x) \xrightarrow{y} y(z,x)$ .

### 4.2 Calculs intégraux ☉

Le calcul de grandeurs finies se ramène souvent au découpage du domaine d'intégration en parties infinitésimales. Prenons quelques exemples.

#### Exemple 1 : longueur d'une courbe d'équation polaire $\theta \mapsto r(\theta)$

On découpe la courbe en segments élémentaires  $[MM']$ , où  $M$  a pour coordonnées polaires  $(r,\theta)$  et  $M'$  :  $(r+dr,\theta+d\theta)$ . Le vecteur position est  $\vec{OM} = r\vec{e}_r$ . On obtient le déplacement



élémentaire en prenant la différentielle de  $\vec{OM}$  :

$d\vec{OM} = \vec{OM}' - \vec{OM} = \vec{MM}' = dr\vec{e}_r + rd\theta\vec{e}_\theta$  car  $\frac{d\vec{e}_r}{d\theta} = \vec{e}_\theta$ . La longueur élémentaire vaut

$$dL = \left\|d\vec{OM}\right\| = \left\|\vec{MM}'\right\| = \sqrt{(dr)^2 + (rd\theta)^2} = d\theta \sqrt{r^2 + \left(\frac{dr}{d\theta}\right)^2}$$

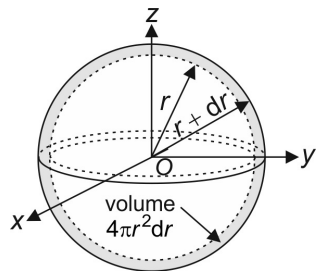
, en parcourant la courbe dans

le sens des  $\theta$  croissants afin d'avoir  $d\theta > 0$ . On obtient la longueur de la courbe comprise entre  $\theta_{\min}$  et  $\theta_{\max}$  en calculant

$$L = \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} \left\|d\vec{OM}\right\| = \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} \sqrt{r^2 + \left(\frac{dr}{d\theta}\right)^2} d\theta.$$

#### Exemple 2 : charge d'une boule

Une boule de rayon  $R$  possède une densité volumique de charges  $\rho(r)$  qui ne dépend que de la distance  $r$  au centre  $O$  de la boule : il y a *symétrie sphérique* (invariance du système par toute rotation autour de  $O$ ). Si  $\rho$  était uniforme, la charge  $Q$  de la boule serait le produit de  $\rho$  par son volume  $\mathcal{V}$ , mais ici on doit découper la sphère de façon à ce que  $\rho(r)$  reste constant dans un volume élémentaire.



On peut prendre le volume compris entre deux sphères de centre  $O$ , et de rayons  $r$  et  $r+dr$ . Ce volume vaut  $d\mathcal{V} = \mathcal{V}(r+dr) - \mathcal{V}(r)$  où  $\mathcal{V}(r) = \frac{4}{3}\pi r^3$  est le volume d'une boule de rayon  $r$ . On a donc  $d\mathcal{V} = 4\pi r^2 dr$ , d'où ;



$$Q = \int_{r=0}^R \rho(r) 4\pi r^2 dr.$$

Tout l'intérêt des différentielles est le passage à une variation infiniment petite. Si le rayon de la boule subissait un accroissement fini  $\delta r$ , on aurait :

$$\delta \mathcal{V} = \mathcal{V}(r + \delta r) - \mathcal{V}(r) = \frac{4}{3} \pi [(r + \delta r)^3 - r^3] = \frac{4}{3} \pi [3r^2 \delta r + 3r(\delta r)^2 + (\delta r)^3] \neq 4\pi r^2 \delta r.$$

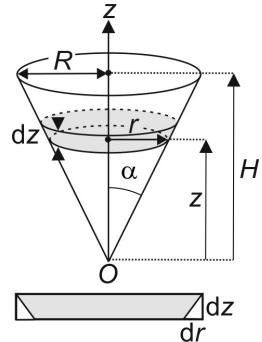
En revanche,  $d\mathcal{V} = 4\pi r^2 dr$  est une relation exacte.

### Exemple 3 : volume d'un cône

On peut calculer le volume  $\mathcal{V}$  d'un cône de sommet  $O$ , d'axe  $Oz$ , de hauteur  $H$ , et de demi-angle au sommet  $\alpha$ , en le découpant en tranches infinitésimales de hauteur  $dz$ . Le volume d'une telle tranche se confond avec celui d'un cylindre circulaire de hauteur  $dz$  et de rayon  $r$ , soit  $d\mathcal{V} = \pi r^2 dz$ .

Là encore, ce qui ne serait qu'une approximation pour un petit accroissement  $\delta z$  devient rigoureux pour  $dz$  infiniment petit. En effet la différence de volume entre le cylindre et la portion du cône de hauteur  $dz$  est de l'ordre de  $r dr dz$ , donc c'est un infiniment petit d'ordre 2 en  $dz$  puisque  $r = z \tan \alpha$ .

$$\text{Finalement, } \mathcal{V} = \int_{z=0}^H \pi r^2 dz = \int_{z=0}^H \pi \tan^2 \alpha \cdot z^2 dz = \frac{1}{3} \pi \tan^2 \alpha \cdot H^3 = \frac{1}{3} \pi R^2 H.$$



### Exemple 4 : énergie reçue par un conducteur ohmique

Un conducteur ohmique de résistance  $R$  parcouru par un courant d'intensité  $i(t)$  reçoit une puissance instantanée  $p(t) = Ri^2(t)$ . Pendant une durée finie  $\Delta t$ , le conducteur reçoit un travail  $W$ , ce qui permet de définir la puissance moyenne  $P = \frac{W}{\Delta t}$  reçue pendant  $\Delta t$ . Pour définir la puissance instantanée à la date  $t$ , on effectue le rapport entre le travail élémentaire  $\delta W$  reçu entre  $t$  et  $t + dt$  (attention !  $\delta W$  est une forme différentielle et pas une différentielle), et la durée  $dt$  infinitésimale.

La puissance instantanée, définie par  $p(t) = \frac{\delta W}{dt}$ , n'est pas une dérivée puisque  $W$  n'est pas une fonction du temps (parler du « travail reçu à la date  $t$  » n'a pas de sens ; parler du travail  $\delta W$  reçu entre  $t$  et  $t + dt$  en a un).

Le travail reçu par le conducteur entre  $t_1$  et  $t_2$  s'obtient en sommant les travaux

$$\text{élémentaires : } W = \int_{t_1}^{t_2} \delta W = \int_{t_1}^{t_2} Ri^2(t) dt.$$