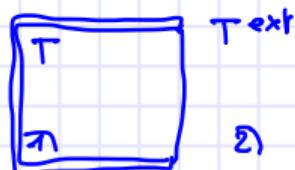


Système fermé rigide de diatherme



$$\Sigma_S = I_Q^{21} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \text{ devrait } \Sigma_S = I_Q^{\text{irr}} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ext}}} \right]$$

Analogies (p, dV) $d(T, dS)$

$$\left. \begin{array}{l} I_w^{\text{irr}} = -p^{\text{ext}} \delta V = -p^{\text{ext}} I_V \\ I_w^{\text{rev}} = -p \overset{.}{V} = -p I_V \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} I_Q^{\text{irr}} = T_{\text{ext}} \Sigma_S^{\text{irr}} \\ I_Q^{\text{rev}} = T \Sigma_S \end{array} \right\} \text{ par analogie}$$

le courant d'énergie est égal au produit du courant de l'état par la grandeur conjugée utilisée.

Si $I_S^{\text{irr}} = I_S^{\text{rev}}$ alors $\dot{S}^{\text{irr}} \neq \dot{S}^{\text{rev}}$ (car $\Sigma_S > 0$ pas irr $d\Sigma_S = 0$)
 \Rightarrow l'évolution ne se fait pas vers le même état final

$$T\dot{S}_S = I_Q^{\text{irr}} - T \frac{I_Q^{\text{irr}}}{T^{\text{ext}}} = I_Q^{\text{irr}} - T I_S^{\text{irr}} ; \text{ Si } I_S^{\text{irr}} = I_S^{\text{rev}}$$

$$= I_Q^{\text{irr}} - T \underbrace{I_S^{\text{rev}}}_{T^{\text{ext}}} \Rightarrow T\dot{S}_S = I_Q^{\text{irr}} - I_Q^{\text{rev}}$$

similaire à ce qu'on a trouvé pour \dot{S} .

$$\dot{S} = \dot{S}_S + I_S \text{ pendant } dt \rightarrow \dot{S} dt = dS = \underbrace{\dot{S}_S dt}_{\text{à une entropie}} + I_S dt \text{ va}$$

On appelle $I_S dt = \delta S^{\text{éch}}$ l'entropie échangée
 (nueque pour le système de l'entropie)

si $\delta S^{\text{éch}} > 0$ système paye $\delta S^{\text{éch}}$

< 0 système "prend" $\delta S^{\text{éch}}$

$$\dot{S}_S dt = \delta S^{\text{crée}}$$

l'entropie crée pour l'inévitabilité

si réversible $\delta S^{\text{crée}} = 0$; si irréversible $\delta S^{\text{crée}} > 0$

$$dS = \delta S^{\text{éch}} + \delta S^{\text{crée}}$$

Transformation admissible

$$\ddot{S} = I_S$$

$$dS = \delta S^{\text{éch}}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\delta Q = T dS$$

irréversible

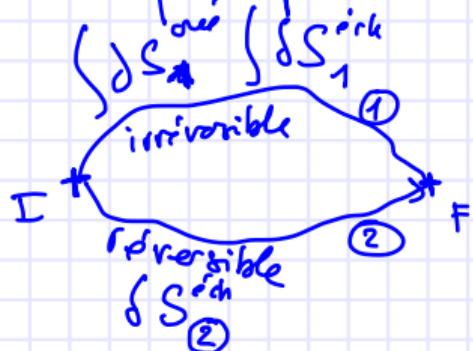
$$\ddot{S} = I_S + \Sigma_S$$

$$dS = \delta S^{\text{éch}} + \delta S^{\text{irr}}$$

$$I_S = \frac{I_Q}{T^{\text{ext}}}$$

$$\delta S^{\text{éch}} = \frac{\delta Q^{\text{irr}}}{T^{\text{ext}}}$$

"Techniques" pour calculer S^{irr}



$$\Delta S_{IF} = S_f - S_i = \int_i^f dS \quad \text{le même sur ① et ②}$$

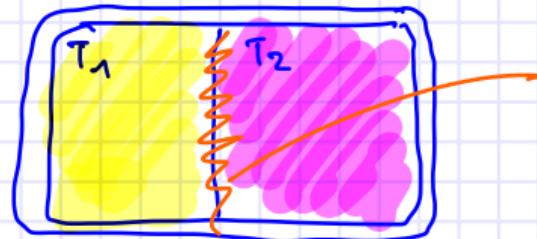
$$= \int_{②}^1 \delta S^{\text{éch}} = \int_{①}^1 \delta S^{\text{irr}} + \int_{①}^1 \delta S^{\text{éch}}$$

$$S_{①}^{\text{irr}} = \Delta S_{IF} - S_{①}^{\text{éch}}$$

Résumé, ~~Dans le cas où il y a une seule forme d'échange~~

"force" <u>intense</u>	grandeur transpor- tée <u>extensive</u>	courant d'énergie réversible	courant d'énergie irréversible	remarque
<u>pression</u> p	ψ	$I_w^{\text{rev}} = -p \dot{V}$ $\delta w = -p dV$	$I_w^{\text{irr}} = -p^{\text{ext}} \dot{V} = p^{\text{ext}} I_w$ $\delta w^{\text{irr}} = -p^{\text{ext}} dV$	$\Sigma v = 0 \quad \dot{V} = I_v$
T	S	$I_Q^{\text{rev}} = T I_S \quad (= T \dot{S})$ $\delta Q = T dS$ $\Sigma_S = 0$	$I_Q^{\text{irr}} = T^{\text{ext}} I_S$ $\delta Q^{\text{irr}} = T^{\text{ext}} \delta S^{\text{ext}}$ $\dot{S} = I_S + \Sigma_S$	$\dot{S} = I_S + \Sigma_S$ $\Sigma_S = 0 \text{ irr}$ $\Sigma_S > 0 \text{ irr}$
μ_A	N_A	$I_{CA}^{\text{rev}} = \mu_A \dot{N}_A = \mu_A^{\text{ext}} I_A$		

9. Analyse de l'entropie créée



entropie créée à l'interface

$$\sum \dot{s} = \dot{s}_1 + \dot{s}_2$$



$$\text{Dans (1)} \quad \sum s_1 = 0$$

$$\text{Dans (2)} \quad \sum s_2 = 0$$

$$\Rightarrow \sum s \neq \sum s_1 + \sum s_2$$

Résumé

Le second principe *postule* l'existence d'une nouvelle grandeur d'état et lui attribue des propriétés.

L'entropie d'un système varie par des échanges et par de la création.

Pour échanger de l'entropie, il faut échanger de la chaleur, le seul échange de travail ne permet pas l'échange d'entropie.

L'irréversibilité est due à un déséquilibre et est à l'origine de la création d'entropie.

Sans déséquilibre, il n'y a pas d'échange : un processus **parfaitemen**t réversible n'existe donc pas, ce sera toujours une approximation.

Réversible irréversible $\dot{S} = \Sigma_S + I_S$ (système fermé)

tr. Adiabatique \Rightarrow pas d'échange de chaleur $\delta Q = 0 \Rightarrow \delta S^{\text{éch}} = 0$

ISENTROPIQUE $\dot{S} = 0 \quad S = \text{cte} \quad \delta S^{\text{éch}} + \delta S^{\text{moy}} = 0$

ISENTROPIQUE ET IRREVERSIBLE $\Rightarrow \dot{S} = 0$ et $\delta S^{\text{moy}} = 0 \Rightarrow \delta S^{\text{éch}} = 0 \Rightarrow$ adiab.

- Critères d'irréversibilité

- les forces motrices diffèrent de manière macroscopique des "forces" négligeables $T^{\text{ext}} \neq T^{\text{int}}$ ou $P^{\text{ext}} \neq P^{\text{int}}$
- Il existe des phénomènes dissipatifs de type frottements
- la transformation n'est pas une succession d'états d'équilibre
- la transformation par renversement du temps n'est pas physiquement possible.

IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres

Prof. Cécile Hébert

3 mars 2024

IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres

Prof. Cécile Hébert

3 mars 2024

- I - Introduction
- II - Premier principe
- III - Second principe
- IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres
- V - Gaz parfait et gaz de van der Waals ; théorie cinétique des gaz
- VI - Changement d'états
- VII - Machines thermiques
- VIII - Thermochimie
- IX - Transport
- X - Physique statistique

1. Introduction et outils mathématiques
2. Relations de Gibbs, Euler et Gibbs-Duhem
3. Transformations de Legendre
4. Potentiels thermodynamiques
5. Equilibres
6. Signification physiques des potentiels thermodynamiques
7. Relations de Maxwell
8. Application : détente de Joule ou Gay -Lussac
9. Coefficients calorimétriques

1. Introduction et outils mathématiques

Dans ce chapitre, nous allons beaucoup "jouer" avec les fonctions d'états, et en créer de nouvelles, puis voir leur signification et utilité...

Le second principe impose que l'entropie d'un système isolé augmente. Trouver la condition pour laquelle l'entropie est maximale permet de trouver la condition d'équilibre.



$$S = \max \hookrightarrow \text{éq}$$

Mais qu'en est-il d'un système non isolé ? On sait qu'un système laissé en contact thermique avec l'univers va aussi atteindre un équilibre. On va chercher des fonctions d'état du système dont l'extremeum caractérise un équilibre.



Mais d'abord, un peu de maths...

$U(S, V, \{N_A\})$ fonction d'état extensive exprimée comme une fonction de variables extensives.

$$\textcircled{1} \boxed{\frac{S}{N_A}} + \textcircled{2} \boxed{\frac{S}{V}} \rightarrow \boxed{\frac{2S}{2V}} \text{ et } 2U$$

si on multiplie le système par λ , en gardant ses variables intensives constantes, toutes les variables extensives sont multipliées par λ

$$U(\lambda S, \lambda V, \{\lambda N_A\}) = \lambda U(S, V, \{N_A\})$$

Par ailleurs, on peut exprimer toute fonction d'état en fonction d'autres. Par exemple, système fermé

$U(S, V)$ mais aussi $S(U, V)$ ou $V(U, S)$

Attention, bien noter quelles sont les variables quand on exprime une dérivée partielle !

$$\underline{u(s, v)} = \underline{u(T, v)} = u(s(T, v), v)$$

$$du = \frac{\partial u}{\partial s} \Big|_v ds + \frac{\partial u}{\partial v} \Big|_s dv$$

$$\frac{\partial u}{\partial v} \Big|_s \neq \frac{\partial u}{\partial v} \Big|_T$$

$$= \frac{\partial u}{\partial T} \Big|_v dT + \frac{\partial u}{\partial v} \Big|_T dv$$

$$\frac{\partial u(s, v)}{\partial v} \neq \frac{\partial u(T, v)}{\partial v}$$

$$\text{Gas parfait } pV = nRT \Rightarrow T = \frac{pV}{nR} \quad n = c \epsilon$$

$$u = n c T \Rightarrow \frac{\partial u}{\partial v} \Big|_T = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} u = p c \frac{pV}{nR} = \frac{c}{R} \cdot pV \Rightarrow \frac{\partial u}{\partial v} \Big|_p = \frac{c}{R} p \\ \Delta \end{array} \right.$$

$f(x, y)$ telle que $f(\lambda x, \lambda y) = \lambda f(x, y)$

Appelons $g(\lambda, x, y) = f(\lambda x, \lambda y) = f[\bar{x}(x, \lambda), \bar{y}(y, \lambda)]$ $\bar{x} = \lambda x$
 $\bar{y} = \lambda y$

$$dg = \frac{\partial g}{\partial \lambda} d\lambda + \frac{\partial g}{\partial x} dx + \frac{\partial g}{\partial y} dy$$

Dérivée d'une composition
 Variable $[f(g(x))] = g'(x) \cdot f'(g(x))$

$$dg = \left[\frac{\partial \bar{x}}{\partial \lambda} \cdot \frac{\partial f(\bar{x}, \bar{y})}{\partial \bar{x}} + \frac{\partial \bar{y}}{\partial \lambda} \frac{\partial f(\bar{x}, \bar{y})}{\partial \bar{y}} \right] d\lambda + \frac{\partial g}{\partial x} dx + \frac{\partial g}{\partial y} dy$$

$$\underbrace{\frac{\partial g}{\partial \lambda}}_{\substack{\frac{\partial f(\lambda x, \lambda y)}{\partial (\lambda x)} \cdot \underbrace{\frac{\partial (\lambda x)}{\partial \lambda}}_x \\ + \frac{\partial f(\lambda x, \lambda y)}{\partial (\lambda y)} \cdot \underbrace{\frac{\partial (\lambda y)}{\partial \lambda}}_y}}$$

f telle que $f(\lambda x, \lambda y) = \lambda f(x, y)$

$$\frac{\partial g}{\partial \lambda} = \frac{\partial [f(\lambda x, \lambda y)]}{\partial \lambda} = \frac{\partial [\lambda f(x, y)]}{\partial \lambda} = f(x, y)$$

$$f(x, y) = \frac{\partial f(\lambda x, \lambda y)}{\partial \lambda x} x + \frac{\partial f(\lambda x, \lambda y)}{\partial \lambda y} \cdot y$$

Vrai $\forall \lambda$. En particulier si $\lambda = 1$

$$f(x, y) = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \cdot x + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \cdot y$$

Ainsi on a si $f(x, y, z) = \frac{\partial f}{\partial x} x + \frac{\partial f}{\partial y} y + \frac{\partial f}{\partial z} z$

$$f(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \lambda f(x, y, z)$$

Conclusion :

Soit $f(x, y, z)$ telle que $f(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \lambda f(x, y, z)$

Alors on a :

$$f(x, y, z) = \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} \cdot x + \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} \cdot y + \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z} \cdot z$$

Relation cyclique des dérivées partielles
 variables

$$p(v, T) \quad v(p, T) \dots$$

Soient x, y, z, t, \dots fonctions d'état thermodynamiques. On peut exprimer $x(y, z, t, \dots)$, $y(z, x, t, \dots)$, $z(x, y, t, \dots)$. On s'intéresse aux variables x, y et z .

$$\left. \begin{aligned} dx &= \frac{\partial x}{\partial y} dy + \frac{\partial x}{\partial z} dz + \frac{\partial x}{\partial t} dt \\ dy &= \frac{\partial y}{\partial z} dz + \frac{\partial y}{\partial x} dx + \frac{\partial y}{\partial t} dt \end{aligned} \right\} \quad \left. \begin{aligned} dz &= \frac{\partial z}{\partial y} \left[\frac{\partial y}{\partial z} dy + \frac{\partial y}{\partial x} dx + \frac{\partial y}{\partial t} dt \right] + \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial t} dt \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} \left[\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_{z,t} \cdot \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_{x,t} - 1 \right] dx + \left[\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_{z,t} \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_{z,t} + \frac{\partial x}{\partial z} \Big|_{y,t} \right] dz + \left[\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_{z,t} \frac{\partial y}{\partial t} \Big|_{x,z} + \frac{\partial x}{\partial z} \Big|_{y,t} \right] dt &= 0 \\ (1) \quad &= 0 \\ (2) \quad &= 0 \end{aligned} \right\}$$

$$(1) \cdot \left[\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_{3,t} \cdot \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_{3,t} = 1 \right]$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_T = \frac{1}{\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_T}$$

$$(2) : \left(\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_{3,t} \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_{y,t} + \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_{y,t} = 0 \right) \times \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_{y,t}$$

$$\left| \frac{\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_{3,t} \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_{y,t} \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_{y,t}}{\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_{3,t} \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_{y,t} + \underbrace{\left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_{y,t} \cdot \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_{y,t}}_1} \right| \xrightarrow{\text{L} \rightarrow -1}$$

$$\left[\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_{3,t} \cdot \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_{x,t} \cdot \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_{y,t} = -1 \right]$$

Soient x, y, z, t, \dots grandeurs d'état d'un système thermodynamique. On peut donc exprimer $x(y, z, t, \dots)$, $y(z, x, t, \dots)$, $z(x, y, t, \dots)$



$$\frac{\partial x(y, z, t, \dots)}{\partial y} \Big|_{z, t, \dots} \cdot \frac{\partial y(x, z, t, \dots)}{\partial x} \Big|_{z, t, \dots} = 1$$

$$\frac{\partial x(y, z, t, \dots)}{\partial y} \Big|_{z, t, \dots} \cdot \frac{\partial y(x, z, t, \dots)}{\partial z} \Big|_{x, t, \dots} \cdot \frac{\partial z(x, y, t, \dots)}{\partial x} \Big|_{y, t, \dots} = -1$$

2. Relations de Gibbs, Euler et Gibbs-Duhem

$$\mu(s, V, \{N_A\})$$

$$\dot{U} = T \dot{S} - P \dot{V} + \sum \mu_A \dot{N}_A \rightarrow \times dt$$

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_A dN_A$$

Gibbs

U extensive

V extensive

S ...

N_A ...

$U(\lambda S, \lambda V, \{N_A\}) = \lambda U(S, V, \{N_A\})$
avec la règle λ

$f \rightarrow U$ $\alpha \rightarrow S$ $\gamma \rightarrow V$ $\beta \rightarrow N_A$

$$U(S, V, \{N_A\}) = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial S}}_T \cdot S + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial V}}_{-P} \cdot V + \underbrace{\left\{ \frac{\partial U}{\partial N_A} \right\}_{N_A} N_A}_{\mu_A}$$

$$U = TS - PV + \{\mu_A N_A\}$$

Relation d'Euler.

$$U = TS - PV + \sum \mu_n N_n$$

$$(fg)' = f'g + g'f$$

$$dU = d(TS) - d(PV) + \sum d(\mu_n N_n)$$

$$d(XY) = XdY + YdX$$

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum \mu_n dN_n + \sum N_n d\mu_n$$

~~$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_n dN_n + SdT - Vdp + \sum N_n d\mu_n$$~~

dU

$SdT - Vdp + \sum N_n d\mu_n = 0$

Gibbs Duhem.

Résumé

Gibbs

$$dU = TdS - pdV + \{\mu_A dN_A\}$$

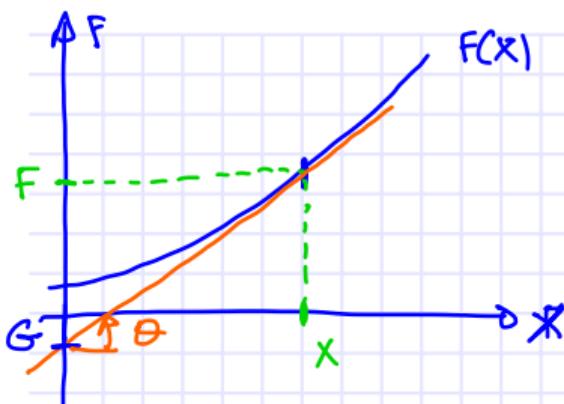
Euler

$$U = TS - pV + \{\mu_A N_A\}$$

Gibbs-Duhem

$$SdT - Vdp + \{N_A d\mu_A\} = 0$$

3. Transformations de Legendre



$F(X)$ fonction de la variable extensive X
 F extensive $Y = \frac{\partial F}{\partial X}$ conjuguée de X
 Y intensive

$$\tan \theta = \frac{\partial F}{\partial X} = Y = \frac{F-G}{X} \quad F-G = XY$$

$$G = F - XY$$

$$Y(X) \, dX \quad F[X(Y)] \Rightarrow G = F[X(Y)] - X(Y) \cdot Y = G(Y)$$

Nous avons créé une nouvelle fonction $G(Y)$

G est la transformée de Legendre de F par rapport à X

F est la transformée de Legendre de G par rapport à Y

$$F(X) \quad Y = \frac{\partial F}{\partial X}$$

$$G = F - XY$$

4. Potentiels thermodynamiques

4.a Energie libre F

F est la transformée de Legendre de U par rapport à S et V

$$F = U - S \underbrace{\frac{\partial U(S, V, \{N_A\})}{\partial S}}_T \Rightarrow F = U - TS$$

$$F(T, V, \{N_A\})$$

$$dF = \underline{dU} - d(TS) = \cancel{TdS} - \cancel{pdV} + \cancel{\{ \mu_A dN_A \}} - \cancel{TdS} - SdT$$

$$dF = - \cancel{SdT} - \cancel{pdV} + \cancel{\{ \mu_A dN_A \}} \quad F(T, V, \{N_A\})$$

$$dF = \underbrace{\frac{\partial F(T, V, \{N_A\})}{\partial T} dT}_{\cancel{\{ \}} \cancel{\{ \}}} + \underbrace{\frac{\partial F(T, V, \{N_A\})}{\partial V} dV}_{\cancel{\{ \}}} + \underbrace{\cancel{\{ \}} \frac{\partial F(T, V, \{N_A\})}{\partial N_A} dN_A}_{\cancel{\{ \}} \cancel{\{ \}}}$$

IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 4. Potentiels thermodynamiques

$$\frac{\partial F(T, V, \{N_A\})}{\partial T} = -S$$

$$\frac{\partial F(T, V, \{N_A\})}{\partial V} = -P$$

$$\frac{\partial F(T, V, \{N_A\})}{\partial N_A} = \mu_A$$

$$F = U - TS = \cancel{TS} - PV + \{ \mu_A N_A \} - \cancel{TS}$$

$$F = -PV + \{ \mu_A N_A \}$$

4.b Enthalpie H

Par définition H est la transformée de Legendre de U par rapport à V

$$U(S, V, \{N_A\}) \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -P \quad X \rightarrow V \quad Y \rightarrow -P$$

$$H = U - (V(-P)) \Rightarrow H = U + PV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS - \cancel{pdV} + \{ \mu_A dN_A \} + \cancel{pdV} + Vdp$$

$$dH = \underline{TdS} + \underline{Vdp} + \{ \mu_A dN_A \} \quad H(S, p, \{N_A\})$$

$$dH = \underline{\frac{\partial H}{\partial S}} dS + \underline{\frac{\partial H}{\partial p}} dp + \{ \underline{\frac{\partial H}{\partial N_A}} dN_A \}$$

IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 4. Potentiels thermodynamiques

$$\frac{\partial H(S, p, \{N_A\})}{\partial S} = T$$

$$\frac{\partial H(S, p, \{N_A\})}{\partial p} = V$$

$$\frac{\partial H(S, p, \{N_A\})}{\partial N_A} = \mu_A$$

$$H = U + pV = TS - \cancel{pV} + \{ \mu_A N_A \} + \cancel{pV}$$

$H = TS + \{ \mu_A N_A \}$

Formule à retenir

$$U = TS - pV + \{\mu_A N_A\}$$

$$F = U - TS$$

$$H = U + pV$$

$$G = U - TS + pV$$

$$dU = TdS - pdV + \{\mu_A dN_A\}$$

$$dF = -SdT - pdV + \{\mu_A dN_A\}$$

$$dH = TdS + Vdp + \{\mu_A dN_A\}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \{\mu_A dN_A\}$$

$$0 = SdT - Vdp + \{N_A d\mu_A\}$$



4.c Enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs G

G est la force/énergie de l'ordre de U par rapport à S et V

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S}_{N_A} \right| = T \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V}_{S, N_A} \right| = -P \quad \Rightarrow \quad G = U - TS + PV$$

$$G = U - TS + PV = TS - PV + \{ \mu_A N_A \} - TS + PV \Rightarrow G = \{ \mu_A N_A \}$$

$$\begin{aligned} dG &= dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \\ &= \cancel{TdS} - \cancel{pdV} + \{ \mu_A N_A \} - \cancel{TdS} - \cancel{SdT} + \cancel{pdV} + \cancel{Vdp} \end{aligned}$$

$$dG = - SdT + Vdp + \{ \mu_A N_A \} \quad G = G(T, P, \{N_A\})$$

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP + \{ \frac{\partial G}{\partial N_A} dN_A \}$$

IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 4. Potentiels thermodynamiques

$$\frac{\partial G(T, p, \{N_A\})}{\partial T} = -S$$

$$\frac{\partial G(T, p, \{N_A\})}{\partial p} = V$$

$$\frac{\partial G(T, p, \{N_A\})}{\partial N_A} = \mu_A$$

Résumé

Energie libre, $F(T, V, \{N_A\})$

$$F = U - TS; \quad dF = -SdT - pdV + \{\mu_A dN_A\}$$

Enthalpie, $H(S, p, \{N_A\})$

$$H = U + pV; \quad dH = TdS + Vdp + \{\mu_A dN_A\}$$

Energie libre de Gibbs ou enthalpie libre, $G(T, p, \{N_A\})$

$$G = U - TS + pV; \quad dG = -SdT + Vdp + \{\mu_A dN_A\}$$

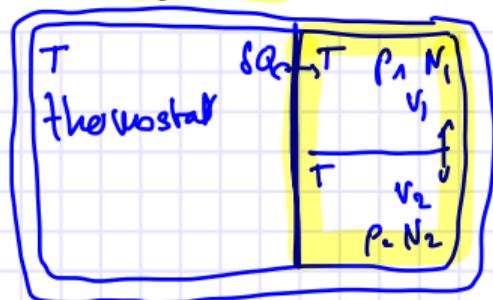
5. Equilibres

5.a Système fermé maintenu à T constant, et V_{tot} constant

fermé, rigide, diahore

en contact avec un thermostat

2 sous-systèmes séparés par une paroi
mobile et imperméable



$$N_1 = \text{cte} \quad N_2 = \text{cte} \quad V = V_1 + V_2 = \text{cte}$$

système initialement hors équilibre $P_1 \neq P_2$

système (1)+(2) $\delta W=0$ $\delta C=0$ MAIS $\delta Q \neq 0$ $\dot{U} = I_Q$

$$F_1 = U_1 - TS_1 \quad F = F_1 + F_2 \Rightarrow F = U_1 + U_2 - T(S_1 + S_2)$$

$$F_2 = U_2 - TS_2$$

$$F = U - TS \Rightarrow \dot{F} = \dot{U} - T\dot{S} = I_Q - T(I_S + \Sigma_S)$$

$$T = T^{\text{ext}} = \text{cste} \quad I_Q \text{ se fait à } T = T^{\text{int}} \quad I_S = \frac{I_Q}{T}$$

$$\dot{F} = \cancel{I_Q} - T \cancel{I_S} - T \Sigma_S \Rightarrow \dot{F} = -T \Sigma_S$$

système entier (1,2, thermostat) $\rightarrow S$ atteint un maximum

$$\Sigma_S > 0 \quad \dot{F} = -T \Sigma_S \Rightarrow \dot{F} < 0 \text{ à l'équilibre } \dot{F} = 0$$

Un système fermé maintenu à T et V constant évolue spontanément de manière à minimiser F