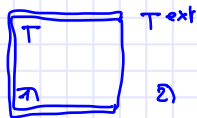


Système fermé rigide diatherme



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

Analogue ($p; dV$) et ($T; dS$)

$$I_W^{\text{irr}} = -p_{\text{ext}} \dot{V} = -p_{\text{ext}} I_V$$

$$I_W^{\text{rev}} = -p \dot{V} = -p I_V$$

$$\left\{ \begin{array}{l} I_Q^{\text{irr}} = T_{\text{ext}} I_S^{\text{irr}} \\ I_Q^{\text{rev}} = T I_S \end{array} \right.$$

par analogie

le coefficient d'énergie est égal au produit du courant de S grandeur d'état par la grandeur conjuguée usuelle.

$$\text{Si } I_S^{\text{irr}} = I_S^{\text{rev}} \text{ alors}$$

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

$$T \Sigma_S = I_Q^{\text{irr}} - T \frac{I_Q^{\text{irr}}}{T_{\text{ext}}} = I_Q^{\text{irr}} - T I_Q^{\text{irr}} ; \text{ Si } I_Q^{\text{irr}} = I_S^{\text{rev}}$$

$$= I_Q^{\text{irr}} - T \underbrace{I_S^{\text{rev}}}_{I_Q^{\text{rev}}} \Rightarrow T \Sigma_S = I_Q^{\text{irr}} - I_Q^{\text{rev}}$$

similaire à ce qu'on a trouvé par p.

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

On appelle $I_S dt = \delta S^{\text{éch}}$ l'entropie échangée (reçue par le système de l'extérieur)
 si $\delta S^{\text{éch}} > 0$ système paye $\delta S^{\text{éch}}$
 si $\delta S^{\text{éch}} < 0$ système "prend" $|\delta S^{\text{éch}}|$

$\Sigma_S dt = \delta S^{\text{créé}}$ l'entropie créée par l'irréversibilité
 si réversible $\delta S^{\text{créé}} = 0$; si irréversible $\delta S^{\text{créé}} > 0$

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

Transformation réversible $\dot{S} = I_S$ $dS = \delta S^{\text{éch}}$ $dS = \frac{\delta Q}{T}$ $Q \cdot T$

irréversible $\dot{S} = I_S + \Sigma_S$ $dS = \delta S^{\text{éch}} + \delta S^{\text{créé}}$

$$I_S = \frac{I_Q^{\text{irr}}}{T_{\text{ext}}}$$

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

"Technique" pour calculer $S^{\text{créé}} = \int_{\text{tran}} \delta S^{\text{créé}}$



$$\Delta S_{IF} = S_F - S_I = \int_I^F dS \quad \text{le même sr ① et ②}$$

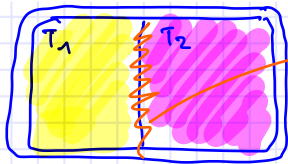
$$= \int_{\text{②}} \delta S^{\text{éch}} = \int_{\text{①}} \delta S^{\text{créé}} + \int_{\text{②}} \delta S^{\text{éch}}$$

$$S_{\text{①}}^{\text{créée}} = \Delta S_{IF} - S_{\text{②}}^{\text{éch}}$$

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

"force" intensive	grandeur transpor- tée extensive	courant d'énergie réversible	courant d'énergie irréversible	remarque
pression p	V	$I_w^{\text{rev}} = -p \dot{V}$ $\delta W = -p dV$	$I_w^{\text{irr}} = -p^{\text{ext}} \dot{V} = -p^{\text{ext}} I_V$ $\delta W^{\text{irr}} = -p^{\text{ext}} dV$	$\Sigma_V = 0 \quad \dot{V} = I_V$
T	S	$I_Q^{\text{rev}} = T I_S (= T \dot{S})$ $\delta Q = T dS$ $\Sigma_S = 0$	$I_Q^{\text{irr}} = T^{\text{ext}} I_S$ $\delta Q^{\text{irr}} = T^{\text{ext}} \delta S^{\text{éch}}$ $\dot{S} = I_S + \Sigma_S$	$\dot{S} = I_S + \Sigma_S$ $\Sigma_S = 0 \text{ rev}$ $\Sigma_S > 0 \text{ irr}$
μ_A	N_A	$I_{CA}^{\text{rev}} = \mu_A \dot{N}_A = \mu_A I_A$		

9. Analyse de l'entropie créée



entropie créée à l'interface

$$\dot{\Sigma}_S = \dot{S}_1 + \dot{S}_2$$

Dans (1) $\dot{\Sigma}_{S_1} = 0$

Dans (2) $\dot{\Sigma}_{S_2} = 0$

$$\Rightarrow \dot{\Sigma}_S \neq \dot{\Sigma}_{S_1} + \dot{\Sigma}_{S_2}$$



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 **parfaitement** réversible n'existe donc pas, ce sera toujours une approximation.

Réversible irréversible $\dot{S} = \sum \dot{S}_e + \dot{S}_i$ (système fermé)
 tr. Adiabatique \Rightarrow pas d'échange de chaleur $\delta Q = 0 \Rightarrow \delta S^{éch} = 0$

Isentropique $\dot{S} = 0$ $S = cte$ $\delta S^{éch} + \delta S^{méo} = 0$

Isentropique et réversible $\Rightarrow \dot{S} = 0$ et $\delta S^{méo} = 0 \Rightarrow \delta S^{éch} = 0$
 \Rightarrow adiab.

- Critères d'irréversibilité

- les forces motrices diffèrent de manière macroscopique des "forces" résistantes $T_{ext} \neq T_{int}$ ou $p_{ext} \neq p_{int}$
- 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.



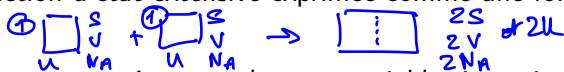
$$S = \text{max} \Leftrightarrow \text{eq}$$

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'extremum 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 .



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 !

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

$$du? = \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v ds + \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s dv$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s \neq \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T$$

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

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

Gaz parfait $pV = nRT \Rightarrow T = \frac{pV}{nR} \quad n = \text{cte}$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Aussi OK 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

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

Soient x, y, z, t, \dots ^{variables} 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 .

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

$$\underbrace{\left[\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_{z,t} \cdot \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{z,t} - 1 \right]}_{=0} dx + \underbrace{\left[\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_{z,t} \frac{\partial y}{\partial z} \right|_{x,t} + \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_{y,t} \right]}_{=0} dz + \underbrace{\left[\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_{z,t} \frac{\partial y}{\partial t} \right|_{x,z} + \left. \frac{\partial x}{\partial t} \right|_{y,z} \right]}_{=0} dt = 0$$

(1) (2)

$$(1). \left[\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_{z,t} \cdot \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_{z,t} = 1 \right] \quad \frac{\partial u}{\partial s} \Big|_T = \frac{1}{\frac{\partial s}{\partial u} \Big|_T}$$

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

$$\left| \frac{\partial x}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial x} + \frac{\partial x}{\partial z} \Big|_{y,t} \cdot \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_{y,t} \right|$$

$\hookrightarrow = -1$

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

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

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

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

2. Relations de Gibbs, Euler et Gibbs-Duhem

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

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

$$dU = Tds - pdv + \sum \mu_A dN_A$$

Gibbs

U extensive

U extensive

$S \dots$

$N_A \dots$

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

avec la slide 9

$$f \rightarrow U \quad x \rightarrow S \quad y \rightarrow V \quad z \dots N_A$$

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

$$U = TS - pV + \sum \mu_A N_A$$

Relation d'Euler.

$$U = TS - pV + \sum \mu_A N_A$$

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

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

$$dU = d(TS) - d(pV) + \sum d(\mu_A N_A)$$

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum \mu_A dN_A + \sum N_A d\mu_A$$

$$\cancel{dU} = \underbrace{TdS - pdV + \sum \mu_A dN_A}_{\cancel{dU}} + \underbrace{SdT - Vdp + \sum N_A d\mu_A}_0$$

$$SdT - Vdp + \sum N_A d\mu_A = 0$$

Gibbs Duhem.

Résumé

Gibbs

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

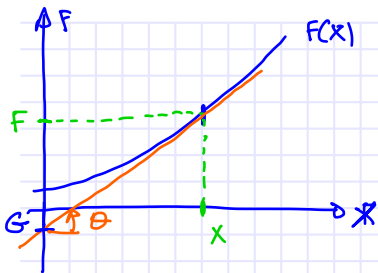
Euler

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

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

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

$$G = F - XY$$

$$Y(X) \text{ et } X(Y) \quad F[X(Y)] \Rightarrow G = F[X(Y)] - X(Y) \cdot Y = G(Y)$$

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 γ

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

$$G = F - X\gamma$$

4. Potentiels thermodynamiques

4.a Energie libre F

F est la transformée de Legendre de U par rapport à S entropie

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

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

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

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

$$dF = \underline{\frac{\partial F(T, V, \{N_A\})}{\partial T} dT} + \underline{\frac{\partial F(T, V, \{N_A\})}{\partial V} dV} + \left\{ \underline{\frac{\partial F(T, V, \{N_A\})}{\partial N_A} dN_A} \right\}$$

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

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

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

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

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

4.b Enthalpie H

Par définition H est la transformée de Legendre de U par rapport à V
 $U(S, V, \{N_A\})$ $\frac{\partial U}{\partial V} = -p$ $X \rightarrow V$ $Y \rightarrow -p$

$$H = U - (V(-p)) \Rightarrow H = U + pV$$

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS - p dV + \sum \mu_A dN_A + p dV + V dp$$

$$dH = T dS + V dp + \sum \mu_A dN_A$$

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

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

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

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

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

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

$$H = TS + \sum \mu_A N_A$$

Formules examen

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

$$F = U - TS$$

$$H = U + pV$$

$$G = U - TS + pV$$

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

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

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

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

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

4.c Enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs G

G est la fonction/énergie de Legendre de U par rapport à S et V

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

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

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

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

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial p} dp + \left\{ \frac{\partial G}{\partial N_A} dN_A \right\}$$

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

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

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

Résumé

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

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

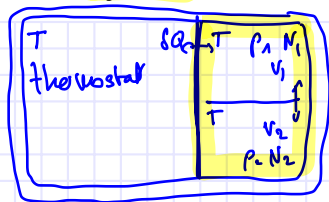
Enthalpie, $H(S, p, \{N_A\})$

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

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, diatherme
en contact avec un thermostat

2 sous-systèmes séparés par une paroi mobile et imperméable

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

systèmes initialement hors équilibre $p_1 \neq p_2$

système (I)+(II) $\delta W = 0 \quad \delta C = 0$ MAIS $\delta Q \neq 0 \quad \dot{U} = I_Q$

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

$$F_2 = U_2 - TS_2$$

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

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

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

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

$$\Sigma_S > 0$$

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

Un système fermé maintenu à T^{ext} V constant évolue spontanément de manière à minimiser F