

Système fermé, rigide, diatherme

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

en grande déformable

$$\left. \begin{aligned} I_W^{\text{irr}} &= -p^{\text{ext}} \dot{V} = -p^{\text{ext}} I_V \\ I_W^{\text{rev}} &= -p \dot{V} = -p I_V \end{aligned} \right\}$$

$$I_Q^{\text{irr}} = T^{\text{ext}} I_S \quad \text{par analogie}$$

$$I_Q = T I_S \quad \text{réversible}$$

le courant d'énergie  $I_W$  ou  $I_Q$  est égal au produit du courant de grandeur d'état ( $I_V$  ou  $I_S$ ) par la grandeur conjuguée connue ( $-p^{\text{ext}}$ ;  $T^{\text{ext}}$ )

Si on a 2 transformations 1 réversible et une irréversible. telles que  $I_S^{\text{rev}} = I_S^{\text{irr}}$   
 alors ①  $\Sigma_s^{(1)} = 0$  ②  $\Sigma_s^{(2)} \neq 0$

$$\dot{S} = \Sigma_s + I_S$$

$$\dot{S}^{(1)} \neq \dot{S}^{(2)}$$

$$dS = \dot{S} dt \quad \text{différent pour ① et ②}$$

$\Rightarrow$  état final par 1 et 2 sera différent.

$$\Sigma_s = \dot{I}_Q^{\text{irr}} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ext}}} \right] \Rightarrow T \Sigma_s = \dot{I}_Q^{\text{irr}} - \frac{\dot{I}_Q^{\text{irr}}}{T_{\text{ext}}} = \dot{I}_Q^{\text{irr}} - \dot{I}_S^{\text{irr}}$$

si  $\dot{I}_S^{\text{irr}} = \dot{I}_S^{\text{rev}}$   $T \dot{I}_S^{\text{irr}} = T \dot{I}_S^{\text{rev}} = \dot{I}_Q^{\text{rev}}$

$$T \Sigma_s = \dot{I}_Q^{\text{irr}} - \dot{I}_Q^{\text{rev}}$$

$\Rightarrow$  similaire à l'expression pour  $q$ .

$$\dot{S} = \Sigma_s + \dot{I}_S \quad \text{pendant } dt \Rightarrow dS = \underbrace{\Sigma_s dt}_{\delta S^{\text{créé}}} + \underbrace{\dot{I}_S dt}_{\delta S^{\text{éch}} \text{ en } J K^{-1}} : \text{entropie}$$

On appelle  $\Sigma_s dt = \delta S^{\text{créé}}$  l'entropie créée  
 $\dot{I}_S dt = \delta S^{\text{éch}}$  l'entropie échangée

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

transp réversible  $\delta S^{\text{créé}} = 0$   
 — irréversible  $\delta S^{\text{créé}} > 0$

toujours sans échange de matière et sans réaction chimique -  
- le travail mécanique ne permet pas d'échanger d'entropie

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

transformation  
totalement réversible)  $\dot{S} = I_S \Rightarrow \delta S^{\text{créée}} = 0 \quad T = T_{\text{ext}} \quad \delta S^{\text{éch}} = \frac{\delta Q}{T} = dS$   
 $\delta W$  et  $\delta Q$  réversible

transfo irréversible  $\dot{S} = I_S + \Sigma \dot{S} \Rightarrow dS = \delta S^{\text{éch}} + \delta S^{\text{créée}}$   
 $\delta Q$  et/ou  $\delta W$  irréversible  
Comment calculer  $\int \delta S^{\text{créée}}$ ?  $\delta S^{\text{créée}}$  peut venir de l'échange de  $W$  et/ou  $Q$

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



3 fonction d'état  $\Delta S_{IF}^{(1)} = \Delta S_{IF}^{(2)}$

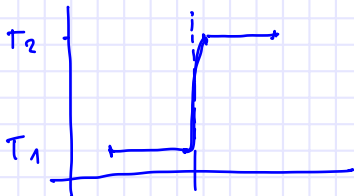
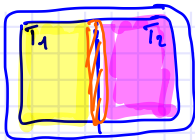
$$= \int_{(1)} \delta S^{\text{créée}} + \int_{(1)} \delta S^{\text{éch}} = \int_{(2)} \delta S^{\text{éch}} = \Delta S_{IF}$$

Résumé *pas de réaction chimique*  $\Sigma A = 0$ 

"force" (intensive)	grandeur transportée (extensive)	courant d'énergie réversible	courant d'énergie irréversible	remarque
pression $P$ $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_A}$ travail $I_W$ ; $\delta W$	$V$	$I_W = -P \dot{V}$ $\delta W = -P dV$	$I_W = -P^{\text{ext}} \dot{V}$ $\delta W = -P^{\text{ext}} dV$ $\delta S^{\text{créé}} > 0$	$\Sigma V = 0$ $I_V = \dot{V}$
température $T$ $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_A}$ $\delta Q$ ou $I_Q$	$S$	$I_Q = T I_S$ ; $\delta Q = T \delta S^{\text{réch}}$ si tout est réversible $\delta Q = T dS$	$I_Q = T^{\text{ext}} I_S$ $\delta Q = T^{\text{ext}} \delta S^{\text{éch}}$ $\delta S^{\text{créé}} > 0$	$\Sigma S = 0$ <u>pour</u> <u>réversible</u> $\Sigma S > 0$ dès la première <u>irréversibilité</u>
potentiel chimique $\mu_A$ $\mu_A = \left(\frac{\partial U}{\partial N_A}\right)_{S, V}$ $\Rightarrow$ éch. matière aussi: réactions chimiques	$N_A$	$I_{c, N}^{\text{rév}} = \mu_A \dot{N}_A = \mu_A I_A$	$\mu_A^{\text{ext}} \neq \mu_A^{\text{int}}$	$\Sigma A \neq 0$ : réactions toujours irréversibles.

## 9. Analyse de l'entropie créée

Exemple



2 blocs à  $T_1$  et  $T_2$  en contact

dans 1  $T$  homogène  $\Sigma S_1 = 0$

2  $T$  ---  $\Sigma S_2 = 0$

d'ensemble  $\Sigma S > 0$

$\Sigma S$  = entropie créée  
à l'interface

## Résumé

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

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.

$$\hookrightarrow T^{\text{ext}} \neq T ; p^{\text{ext}} \neq p^{\text{int}}$$

Sans déséquilibre, il n'y a pas d'échange : un processus \*parfaitement\* réversible n'existe donc pas, ce sera toujours une approximation.

Système fermé

transf. adiabatique  $\delta Q = 0 \Leftrightarrow \delta S^{ech} = 0$

isentropique  $S = cte \quad \dot{S} = 0 \quad dS = 0 \Rightarrow \delta S^{ech} - \delta S^{créé} = 0$

→ + réversible  $dS = 0$  et  $\delta S^{créé} = 0 \Rightarrow \delta S^{ech} = 0 \Rightarrow$  adiabatique

adiabatique irréversible possible et implique pas isentropique.

Critères d'irréversibilité - forces motrices différent macroscopiquement des forces résistantes  $[p^{ext} \neq p^{int} \dots]$

- Il existe des phénomènes dissipatifs (frottements)
- absence de coexistence d'états d'équilibre
- on ne peut pas ramener le système et l'environnement à l'état init
- la transformation par renversement du temps est impossible.

## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres

Prof. Cécile Hébert

2 mars 2025



- 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

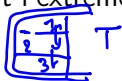
## 1. Introduction et outils mathématiques

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.



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...

$U$  extensive  $S, V, \{N_A\}$  aussi

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

$$\boxed{\begin{matrix} S, V \\ N_A, U \end{matrix}} + \boxed{\begin{matrix} S, V \\ N_A, U \end{matrix}} = \boxed{\begin{matrix} 2U, 2S \\ 2V, 2N_A \end{matrix}}$$

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


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

Par ailleurs, on peut exprimer toute fonction d'état en fonction d'autres. Par exemple, système fermé *sans réaction*  $N_A = \text{cte}$

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

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

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



Gas parfait  $u = N_c T$        $N = \text{cte}$        $pV = NRT \Rightarrow T = \frac{pV}{NR}$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T = 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} u(p, v) = N_c T = N_c \frac{pV}{NR} = \frac{c}{R} pV \\ \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_p = \frac{c}{R} p \end{array} \right.$$

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

$$u(V, S) \xrightarrow[V \rightarrow 2V]{S \rightarrow 2S} u \rightarrow 2u \quad u(2V, 2S) = 2u(V, S)$$

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

$$dg = \frac{\partial g}{\partial \lambda} d\lambda + \frac{\partial g}{\partial x} dx + \frac{\partial g}{\partial y} dy \quad \text{2 façons de calculer } \frac{\partial g}{\partial \lambda}$$

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

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

$$\frac{\partial g}{\partial \lambda} = \frac{\partial f[\lambda x, \lambda y]}{\partial (\lambda x)} x + \frac{\partial f[\lambda x, \lambda y]}{\partial (\lambda y)} y \quad (1)$$

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

$$\frac{\partial g}{\partial \lambda} = f(x, y) \quad (2)$$

$$(1) + (2) \quad f(x, y) = \frac{\partial f(\lambda x, \lambda y)}{\partial (\lambda x)} x + \frac{\partial f(\lambda x, \lambda y)}{\partial (\lambda y)} y$$

$\forall \lambda$  aussi si  $\lambda = 1$

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

Marche aussi  $f(x, y, z)$  et  $f(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \lambda f(x, y, z) \dots$

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

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

Soient  $x, y, z, t, \dots$  <sup>(variables)</sup> 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  $z$ .

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

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

(1) (2)

$\forall dx \neq 0 \quad dz \neq 0$

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

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

$$\underbrace{\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_{z,t} \cdot \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_{x,t}}_{=-1} \cdot \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_{y,t} + \underbrace{\left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_{y,t} \cdot \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_{y,t}}_1 = 0$$

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

$$u(S, V, \{N_A\}) \quad \dot{u} = T\dot{S} - p\dot{V} + \{\mu_A \dot{N}_A\} \times dt$$

$$du = Tds - pdv + \{\mu_A dN_A\}$$

Gibbs

$u, s, v, \{N_A\}$  Extensives  
 $\uparrow \quad \times \quad y \quad \uparrow$  transpa n° 2

$$u(2s, 2v, 2\{N_A\}) = 2u(s, v, \{N_A\})$$

$$u(s, v, \{N_A\}) = \underbrace{\left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_{v, \{N_A\}}}_T \cdot s + \underbrace{\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_{s, \{N_A\}}}_{-p} v + \left\{ \underbrace{\frac{\partial u}{\partial N_A}}_{\mu_A} N_A \right\}$$

$$u = Ts - pV + \sum \mu_A N_A \quad \text{Relation d'Euler.}$$

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

$$(\sum g)' = \sum g' + \sum g'$$

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

$$du = \underline{T}ds + s\underline{dT} - \underline{p}dv - v\underline{dp} + \sum \underline{\mu_A} dN_A + \sum N_A d\mu_A$$

$$du - \underbrace{[Tds - pdv + \sum \mu_A dN_A]}_{du} = SdT - Vdp + \sum N_A d\mu_A = 0$$

=0

Gibbs-Duhem.

## Résumé

### Gibbs

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

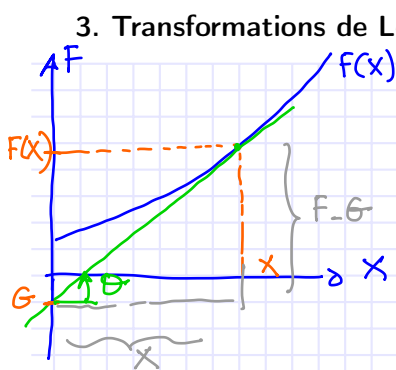
### Euler

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

### Gibbs-Duhem

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

## 3. Transformations de Legendre



$F(X)$  fonction <sup>d'état</sup> extensive de  $X$  extensive  
 $Y = \frac{\partial F}{\partial X}$  grandeur conjuguée de  $X$   
 $Y$  intensive

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

$$F-G = XY$$

$$G = F - XY$$

Définition  $G[Y]$  est la transformée de Legendre de  $F$  par rapport à  $X$



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

$G$  n'a pas d'information supplémentaire  
nécessaire de  $F$

$G$  extensive.

$Y$  variable d'état

$G$  fonction d'état de  $Y$  variable d'état  
extensive intensive.

## 4. Potentiels thermodynamiques

4.a Energie libre  $F$ 

$F$  est la transformée de Legendre de  $U(S, V, \{N_A\})$   
par rapport à  $S$ , entropie  
grandes conjuguées  $T$

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

$$F = U - TS$$

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

$$dF = dU - d(TS) = Tds - pdV + \sum \mu_A dN_A - Tds - SdT$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_A dN_A$$

$$dF = \left[ \frac{\partial F}{\partial T} \right]_{V, N_A} dT + \left[ \frac{\partial F}{\partial V} \right]_{T, \{N_A\}} dV + \left[ \frac{\partial F}{\partial N_A} \right]_{V, T} dN_A$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, \{N_A\}} = -S$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, \{N_A\}} = -p$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial N_A} \right|_{T, V} = \mu_A$$

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

$$F = U - TS$$

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

$$F = -pV + \sum \mu_A N_A$$

4.b Enthalpie  $H$ 

par définition  $H$  est la transmuée de dépendre de  $U$  par rapport à  $V$

$$U(S, V, \{N_A\}) \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, \{N_A\}} = -p \Rightarrow H = U - (-p)V = U + pV$$

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

$$dH = dU + d(pV) = TdS - \cancel{pdV} + \{ \mu_A dN_A \} + \cancel{p dV} + V dp$$

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

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

$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right\}_{p, \{N_A\}} = T \quad \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right\}_{S, \{N_A\}} = V \quad \left. \frac{\partial H}{\partial N_A} \right\}_{p, S} = \mu_A \dots$$

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

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

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

$$F = U - TS$$

$$H = U + pV$$

$$G = U - TS + pV$$

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

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

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

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

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

#### 4.c Enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs G

de transformée de dépendre de U par rapport à S et V

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N_A} = T ; \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N_A} = -p \Rightarrow G(T, p, N_A)$$

$$G = U - TS + pV$$

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

$$G = \{ \mu_A N_A \}$$

$$dG = dU + d(TS + pV) = \cancel{TdS - pdV} + \{ \mu_A dN_A \} - \cancel{TdS - SdT} + \cancel{pdV} + Vdp$$

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

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

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

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

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

## Résumé

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

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

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

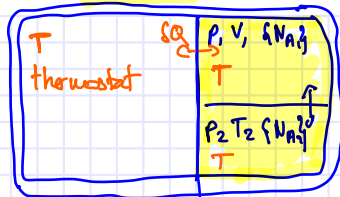
$$H = U + pV; \quad dH = TdS + Vdp + \{\mu_A dN_A\}$$

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  $V_{\text{tot}}$  constant

divisé en 2 sous systèmes fermés

paroi mobile

$$V = V_1 + V_2 = \text{cte}$$

$$N_1 = \text{cte} \quad N_2 = \text{cte}$$

initialement hors équilibre  $P_1 \neq P_2$ 

paroi rigide

Système (1) + (2)  $\delta W = 0$ sous système (1)  $F_1 = U_1 - TS_1$ 

$$(2) F_2 = U_2 - TS_2$$

$$T = T^{\text{ext}} = \text{cte} \quad I_Q \text{ à } T = T^{\text{ext}}$$

$$\delta C = 0 \quad \text{Mais } \delta Q \neq 0 \quad \dot{U} = I_Q \quad dU = \delta Q$$

$$F = F_1 + F_2 = U_1 + U_2 - T(S_1 + S_2)$$

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

$$I_S = \frac{I_Q}{T}$$

## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 5. Equilibres

$$\dot{F} = \underbrace{\dot{U}}_{\dot{I}_Q} - T(I_S + \Sigma_S) = \underbrace{\dot{I}_Q - T \frac{\dot{I}_Q}{T}}_{=0} - T \Sigma_S$$

$$\dot{F} = -T \Sigma_S$$

système (1) + (2)

système entier (1) + (2) + (thermostat) : isolé  $\Rightarrow S$  atteint un maximum  
 $\Sigma_S > 0$  à l'équilibre  $\Sigma_S = 0$

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

$F$  évolue vers un min.

Pour un système fermé maintenu  
à  $T$  et  $V$  constant l'évolution spontanée  
se fait vers un minimum de  $F$