dont les éléments différentiels sont

$$d\widetilde{U} = T\,dS + \zeta\,d\rho - \frac{1}{4\pi}\mathbf{D}\,d\mathbf{E},$$
$$d\widetilde{F} = -S\,dT + \zeta\,d\rho - \frac{1}{4\pi}\mathbf{D}\,d\mathbf{E}. \qquad (10,9)$$

D'où, en particulier,

$$\mathbf{D} = -4\pi\left(\frac{\partial\widetilde{U}}{\partial\mathbf{E}}\right)_{S,\,\rho} = -4\pi\left(\frac{\partial\widetilde{F}}{\partial\mathbf{E}}\right)_{T,\,\rho}. \qquad (10,10)$$

Soulignons que la relation entre les grandeurs thermodynamiques désignées par des lettres surmontées du signe $\sim$ et sans ce signe correspond justement à la relation qui a été introduite au § 5, pour l'énergie du champ électrostatique des conducteurs dans le vide. En effet, on peut transformer l'intégrale $\int \mathbf{ED}\,dV$ tout comme au début du § 3, en utilisant l'équation div $\mathbf{D} = 0$ dans le volume du diélectrique et la condition aux limites $D_n = 4\pi\sigma$ sur la surface des conducteurs:

$$\frac{1}{4\pi}\int \mathbf{ED}\,dV = -\frac{1}{4\pi}\int \operatorname{grad}\varphi\cdot\mathbf{D}\,dV = \frac{1}{4\pi}\sum_a \int \varphi_a D_n\,df = \sum_a \varphi_a e_a. \qquad (10,11)$$

D'où, pour l'énergie interne, par exemple, il vient

$$\widetilde{\mathscr{U}} = \mathscr{U} - \int \frac{\mathbf{ED}}{4\pi}\,dV = \mathscr{U} - \sum_a \varphi_a e_a, \qquad (10,12)$$

conformément à la définition (5,5).

Il est également utile de considérer les formules pour des variations infinitésimales de ces grandeurs, exprimées en fonction des charges et des potentiels des conducteurs (sources de champ). Ainsi, pour la variation de l'énergie libre (à température donnée), on a

$$(\delta\mathscr{F})_T = \delta R = \sum_a \varphi_a\delta e_a. \qquad (10,13)$$

Pour la variation de $\widetilde{\mathscr{F}}$, on trouve

$$(\delta\widetilde{\mathscr{F}})_T = (\delta\mathscr{F})_T - \delta\sum_a \varphi_a e_a = -\sum_a e_a\delta\varphi_a. \qquad (10,14)$$

On peut dire que les grandeurs n'ayant pas de signe $\sim$ sont les potentiels thermodynamiques par rapport aux charges des conducteurs, tandis que les grandeurs munies du signe $\sim$ ceux par rapport à leurs potentiels.

En thermodynamique (voir V, § 15) les divers potentiels thermodynamiques peuvent atteindre, à l'équilibre thermique, des valeurs minimales par rapport à diverses variations de l'état du corps. Pour formuler ces conditions d'équilibre dans un champ