

Les 3 principes de la Thermodynamique

1^{er} PRINCIPE :

Idée clef : Bilan d'énergie

Énoncé : Au cours de l'évolution d'un système fermé \mathcal{Y} , d'un état initial I à un état final F :

$$\Delta E = W + Q$$

Notations :

$$\Delta E = E_F - E_I$$

$$E = E_m + U$$

E : énergie totale de \mathcal{Y}

E_m : énergie mécanique de \mathcal{Y}

W : travail reçu par \mathcal{Y}

U : énergie interne de \mathcal{Y}

Q : transfert thermique reçu par \mathcal{Y}

2^{em} PRINCIPE :

Idée clef : Principe d'évolution

Énoncé : Pour tout système il existe une fonction d'état entropie S extensive telle que d'un état initial I à un état final F :

- si \mathcal{Y} isolé : l'entropie ne peut que croître et elle est maximale à l'équilibre : $\Delta S \geq 0$

- si \mathcal{Y} fermé : $\Delta S = S_e + S_c$

$$S_e = \int_I^F \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

$$S_c \geq 0$$

$$\begin{aligned} \text{-- TF r\u00e9v.:} \quad S_c &= 0 \\ \Delta S &= S_e \quad (\text{Text.} = T) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{-- TF irr\u00e9v.:} \quad S_c &> 0 \\ \Delta S &> S_e \end{aligned}$$

$$S \text{ connue} \Rightarrow \Delta S \quad \text{ou} \quad \Delta S = (\Delta S)_{\mathcal{C}_{\text{r\u00e9v.}}} = \int_{\mathcal{C}_{\text{r\u00e9v.}}^I}^F \frac{\delta Q_{\text{r\u00e9v.}}}{T_{\text{r\u00e9v.}}}$$

$$S_c = \Delta S - S_e$$

Notations : $\mathcal{C}_{\text{r\u00e9v.}}$: chemin r\u00e9versible virtuel, les \u00e9tats initiaux et finaux du syst\u00e8me \u00e9tant ceux de la TF r\u00e9elle.

$\delta Q_{\text{r\u00e9v.}}$, $T_{\text{r\u00e9v.}}$: grandeurs \u00e9valu\u00e9es sur le chemin r\u00e9v..

S_e : entropie \u00e9chang\u00e9e par \mathcal{J}

S_c : entropie cr\u00e9\u00e9e

- Remarques :
- Pour une \u00e9volution monotherme : $S_e = \int \frac{\delta Q}{T_S} = \frac{Q}{T_S}$
 - Isol\u00e9 : $S_e = 0$, $\Delta S = S_c \geq 0$
 - S : grandeur non conservative (a cause du terme de cr\u00e9ation).

Rem. : Conn\u00e2tre les 2 premiers principes pour des TF infinit\u00e9simales (d ou S!?).

3^{em} PRINCIPLE (PRINCIPLE DE NERNST):

Id\u00e9e de F : l'entropie est absolue, il n'existe pas de constante additive arbitraire.

Enonc\u00e9 : d'entropie d'un corps pur tend vers z\u00e9ro lorsque la temp\u00e9rature tend vers z\u00e9ro.

Amq : D\u00e9coule directement de l'entropie statistique. A temp\u00e9rature nulle seul le micro\u00e9tat de plus basse \u00e9nergie est occup\u00e9 (pensez au facteur de Boltzmann) d'o\u00f9 $\Omega = 1$ et $S = 0$.