

BASES DE LA THERMODYNAMIQUE.

Le corps pur se présente sous trois états physiques : solide, liquide, gazeux. Il est commode de regrouper ces états ainsi : état condensé (solide ou liquide quasi-incompressible) et état gazeux (compressible).

Il existe trois échelles d'étude : l'échelle macroscopiques (grandeurs mesurables), l'échelle microscopique (particules élémentaires en mouvement chaotique) et l'échelle mésoscopique (macroscopiquement petite mais microscopiquement grande) qui permet de définir les grandeurs macroscopiques localement comme des moyennes statistiques. Un système à l'équilibre tend à s'uniformiser.

Densité molaire :  $n^*(M) = \frac{dN}{dV} = \frac{N}{V} = \frac{n N_A}{V} = \frac{n}{V_m}$  si répartition uniforme de matière.

L'état d'un système thermodynamique est défini par ses propriétés mesurables instantanées, dits paramètres d'état, soit intensifs (non additifs type  $T, P, \rho$  locaux) soit extensifs (additifs).

La température est la propriété commune  $\theta$  de plusieurs corps en équilibre thermique, repérée par une grandeur thermométrique  $x = x_0 + \frac{x_{100} - x_0}{100} \theta = x_0 (1 + \alpha \theta)$  échelle affine centésimale. Le thermomètre à gaz aux faibles pressions conduit à l'échelle Celsius ( $t^\circ\text{C}$ )  
 $V = V_0 (1 + \alpha t)$  avec  $\alpha = (273,15)^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

On posera ultérieurement  $T(\text{K}) = t^\circ\text{C} + 273,15$ .

La pression est une grandeur scalaire définie en un point M d'un fluide :

$$d\vec{F}_{(M)} = P_{(M)} d\vec{S}_{(M)} = P_{(M)} dS_{(M)} \vec{n}_{\text{ext}}$$

Une étude expérimentale permet d'obtenir l'équation d'état d'un système en équilibre.

Dans le cas d'un gaz aux faibles pressions :

modèle du gaz parfait.  $PV = nRT$

avec  $R$  constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et  $T$  température absolue (K).

Quelques conséquences pour le gaz parfait :

$$PV = \frac{m}{M} RT = m \pi T \quad p = \frac{m}{V} = \frac{RT}{MP} \quad d = \frac{M}{29}$$

(constante massique  $\pi$ )      (masse volumique  $\rho$ )      (densité  $d$ ).

## APPROCHE MICROSCOPIQUE DU GAZ PARFAIT

### Hypothèse du chaos moléculaire

Trajectoire d'une molécule = marche au hasard en grandeur, direction et sens.

Hypothèse ergodique : pour toute grandeur locale, la valeur moyenne temporelle est indépendante du temps et confondue avec la moyenne spatiale statistique.

### Equilibre thermodynamique statistique :

- homogénéité de la densité moléculaire  $n^*$ .
- Distribution des vitesses stationnaire, homogène, isotrope.
- Vitesse caractéristique : vitesse quadratique moyenne  $v^*$ .  
 $v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$  et  $\langle \epsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m v^{*2}$ .

Modèle du gaz parfait monoatomique : molécules ponctuelles et sans interaction entre elles.

Pression cinétique : en moyennant tous les chocs moléculaires sur une paroi, on obtient :  

$$P = \frac{1}{3} n^* m v^{*2}$$

Température cinétique : c'est la grandeur régissant l'agitation thermique :

$$\langle \epsilon_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow T = \frac{m v^{*2}}{3 k_B} \quad (k_B : \text{cst de Boltzmann})$$

ou encore vitesse moyenne fonction croissante de T :  $v^* = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3 R T}{M}}$  avec  $R = k_B N_A$ .

Equation d'état du gpm (généralisable à tout G.P.)

$$P = n^* k_B T \Leftrightarrow PV = n R T$$

Energie interne du gpm : énergie cinétique microscopique.

$$U_{gpm} = N \langle \epsilon_c \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \Rightarrow \text{pour 1 mole : } U_m = \frac{3}{2} R T$$

Le gaz parfait polyatomique possède en outre des mouvements propres de rotation et vibration.

$$U_{gpp} \geq U_{gpm} \Leftrightarrow U \geq \frac{3}{2} R T$$

Néanmoins, pour tout gaz parfait,  $U$  n'est fonction que de T (loi de Joule).

Capacité thermique  $C_V$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \text{ en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On utilise essentiellement la capacité thermique molaire à volume constant.

$$\text{Pour un gpm : } C_{V,m} = \frac{3}{2} R$$

$$\text{Pour un gpp : } C_{V,m} \geq \frac{3}{2} R \quad (\text{variable avec } T)$$

## GAZ REELS - PHASE CONDENSÉE

Le gaz parfait correspond à la limite du gaz réel lorsque la pression tend vers zéro. Par exemple, dès que  $P > 1$  bar, le réseau d'isotherme ne correspond plus à des droites horizontales.

$$PV_m = RT + B(T)P$$

Le gaz réel de Van der Waals a pour équation d'état :

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad \text{soit} \quad \left(P + \frac{n^2 a}{V_m^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$b$  est le "covolume" ou "volume molaire propre".

$P_m = -\frac{n^2 a}{V^2}$  est la pression moléculaire ou interne (forces intermoléculaires attractives).

L'énergie interne correspond à  $\epsilon_{c,i} + \epsilon_{p,i}$  :

$$U_{vdW} = U_{gp(T)} - \frac{n^2 a}{V}, \quad \text{soit} \quad dU = n C_{v,m(T)} dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV$$

Les coefficients thermoélastiques d'un fluide sont :

- Dilatation isobare :  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$
- Compressibilité isotherme :  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

Pour un GP :  $\alpha = \frac{1}{T}$  et  $\chi_T = \frac{1}{P}$

Les phases condensées peuvent être supposées approximativement indilatables et incompressibles.

- Équation d'état :  $V = \text{cst} = V_0$
- Masse volumique :  $\rho = \text{cst} = \rho_0$
- Densité définie par rapport à l'eau :  $d = \frac{\rho}{\rho_0}$
- Énergie interne :  $dU \approx C dT = m c dT = n C_m dT$   
avec  $C$  capacité thermique du système, ne dépendant que de  $T$ .

## ELEMENTS DE STATIQUE DES FLUIDES

Un fluide est un milieu continu car ses propriétés locales varient continûment à l'échelle macroscopique. Pour un fluide au repos, toute particule mésoscopique de fluide a une vitesse nulle :  $\vec{v}_m = \vec{0}$ , VM (statique des fluides).

Elle est soumise à des forces volumiques (forces de pesanteur) et surfaciques (forces de pression). Pour le système particule ( $d\tau_M$ ):

$$d\vec{F}_v = \vec{F}_v d\tau_M = \rho_M \vec{g} d\tau_M \quad \text{et} \quad d\vec{F}_s = \vec{F}_s dS_M = -P_M d\vec{S}_M = -P_M dS \vec{n}_{\text{ext}}.$$

L'équation fondamentale de la statique des fluides pour un fluide en équilibre dans le champ de pesanteur s'écrit :

$$dP = -\rho g dz$$

Pour le fluide incompressible :

$$\rho = \text{cst} \Rightarrow P(z) - P(z_0) = -\rho g (z - z_0).$$

La mesure des pressions utilise cette relation (manomètre, baromètre).

Pour le fluide compressible : il faut choisir un modèle pour  $\rho$ . Dans l'atmosphère isotherme :

$$\rho(z) = \frac{M}{R T} P(z) \Rightarrow P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{M}{R T} g z\right)$$

Pour un gaz en équilibre en volume limité, la variation de pression est négligeable entre ses divers points. On parle désormais de pression uniforme du gaz.

Le terme  $\exp\left(-\frac{Mg}{RT} z\right) = \exp\left(-\frac{\epsilon_p(z)}{k_B T}\right)$  s'appelle le facteur de Boltzmann.

La probabilité pour qu'une molécule soit dans l'état d'énergie  $\epsilon_p(z)$  à la température  $T$  est

$$dP(z) = A \exp\left(-\frac{\epsilon_p(z)}{k_B T}\right) dz.$$

Forces pressantes : les fluides au repos exercent de telles forces sur les parois :

$$\vec{F} = \iint_S \rho g z \vec{n}_{\text{ext}} dS.$$

Théorème d'Archimède :

la résultante des forces pressantes exercées par un système fluide en équilibre sur la paroi  $S$  d'un corps immergé est égale et opposée au poids des fluides déplacés :

$$\text{Poussée d'Archimède : } \vec{\Pi}_A = -\vec{P}_{\text{fluides déplacés}}.$$

cela suppose que le système des fluides déplacés, remplacé par le corps immergé, était en équilibre.

Pour un corps immergé dans un seul fluide :

$$\vec{\Pi}_A = -\rho_0 V \vec{g}.$$



PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Un système subit une transformation s'il passe d'un état d'équilibre A à un autre état d'équilibre B. Si la transformation est infiniment lente, on suppose une suite continue d'états d'équilibre thermodynamique interne. Si en outre elle est renversible (mêmes états d'équilibre en sens inverse), elle est dite réversible (absence de phénomènes dissipatifs).

L'énergie totale d'un système thermodynamique est la somme des énergies cinétiques et potentielles d'origine microscopique ou macroscopique :

$$E = \underbrace{E_{c,i} + E_{p,i}}_{\text{micro}} + \underbrace{E_{c,e} + E_{p,e}}_{\text{macro}} = E_m + U.$$

L'énergie interne correspond à  $U = E_{c,i} + E_{p,i}$ .

Le premier principe traduit que l'énergie totale est conservative (c'est-à-dire constante en l'absence d'échanges d'énergie).

Pour un système macroscopiquement au repos :

$$\Delta E_A^B = \Delta U_A^B = (W + Q)_A^B$$

travail des forces non conservatives      transfert thermique

Pour une évolution élémentaire :  $dU = \delta W + \delta Q$ .

Pour un fluide, le travail des forces non conservatives se limite souvent au travail des forces de pression :

$$W = - \int_A^B P_e dV \quad (P_e: \text{pression extérieure}).$$

Si la transformation est infiniment lente et mécaniquement réversible :  $P_e = P_{\text{système}} = P$ ,  
 $\delta W = -P dV \Rightarrow W = - \int P dV$  avec  $f(P, V, T) = 0$ .

Le transfert thermique se déduit du premier principe :

$$Q = \Delta U - W$$

• transformation isochore :  $Q_V = \Delta U$  car  $W_V = 0$ .

• transformation monobare :  $Q_P = \Delta H$  avec  $H = U + PV$  (enthalpie).

Il peut exister un travail utile (autre que celui de forces de pression) noté  $W'$ .

$$\Delta U = W + W' + Q \Rightarrow \text{à } V \text{ constant : } \Delta U = W' + Q_V$$

$$\text{à } P \text{ constante : } \Delta H = W' + Q_P$$

Pour le gaz parfait, les capacités thermiques vérifient :

$$dU = n C_{V,m} dT$$

(1<sup>ère</sup> loi de Joule)

$$dH = n C_{P,m} dT$$

(2<sup>e</sup> loi de Joule)

$$C_P - C_V = R$$

(relation de Mayer)

$$\text{avec } \gamma = \frac{C_P}{C_V}, \quad C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

Pour une phase condensée ( $V \approx \text{cst}$ ) :  $dU \approx dH = C(T) dT$  avec  $C_P \approx C_V = C$

Car d'un changement de phase : enthalpie massique de changement d'état (ex-chaleur latente massique) :  $Q_P = \Delta H = m(h_2 - h_1) = m \Delta_{1 \rightarrow 2} h = m \ell_{1 \rightarrow 2}$

La calorimétrie permet de mesurer les capacités thermiques ou les enthalpies de changement d'état.

## BILANS ENERGETIQUES DES SYSTEMES GAZEUX

Transformations usuelles des gaz parfaits :

• transformations infiniment lentes et mécaniquement réversibles ( $P = P_0$ ) :

Isochore:  $W = 0$  et  $Q_V = \Delta U = \int_A^B n C_V dT$ .

Isobare:  $Q_P = \Delta H = \int_A^B n C_P dT$  et  $W = -P \Delta V = -nR \Delta T$

Isotherme:  $\Delta U = 0 \Rightarrow W = -Q = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A} = +nRT \ln \frac{P_B}{P_A}$ .

Adiabatique:  $Q = 0 \Rightarrow W = \Delta U = \frac{nR \Delta T}{\gamma - 1} = \frac{\Delta(PV)}{\gamma - 1}$

Lors d'une adiabatique infiniment lente, la loi de Laplace est vérifiée :

$$\delta Q = n C_V dT + P dV = 0 \Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{cte} \quad \text{ou} \quad PV^{\gamma} = \text{cte}$$

• transformations brutales :

$\Delta U$  et  $\Delta H$  sont indépendants du chemin suivi, tandis que  $Q$  et  $W$  sont à calculer sur le chemin réel.

$$W = - \int P_0 dV \quad \text{et} \quad Q = \Delta U - W.$$

Détentes dans les gaz :

• Détente de Joule Gay-Lussac : détente irréversible dans le vide à énergie interne constante.

Pour le gaz parfait :  $\Delta U = 0 \Leftrightarrow \Delta T = 0$  car  $U(T)$ .

Pour le gaz réel :  $\Delta U = 0 \Leftrightarrow$  léger refroidissement car  $U(T, V)$ .

• Détente de Joule Kelvin : détente irréversible à travers une paroi poreuse (écoulement adiabatique en régime stationnaire), isenthalpique.

Pour le gaz parfait :  $\Delta H = 0 \Leftrightarrow \Delta T = 0$  car  $H(T)$ .

Pour le gaz réel :  $\Delta H = 0 \Leftrightarrow$  variation de  $T$  car  $H(T, P)$ .

Premier principe industriel : systèmes ouverts (écoulement)

$$\Delta \left( h + \frac{1}{2} c^2 + gz \right) = w' + q \quad (\text{unité de masse})$$

↑ enthalpie massique
↑ vitesse d'écoulement
↑ altitude
↑ travail utile machine
← transfert thermique machine

Quelques exemples classiques :

•  $c$  négligeable,  $z = \text{cte} \Rightarrow \Delta h = w' + q$  : compresseurs, et détente de Joule Kelvin ( $w' = q = 0 \Rightarrow \Delta h = 0$ ).

•  $z = \text{cte}$  seulement, et  $q = 0 \Rightarrow w' = \Delta \left( h + \frac{1}{2} c^2 \right)$  : turbine.

SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE.

Le second principe distingue les transformations réversibles (infinitement lentes et non dissipatives) des transformations irréversibles (existence de phénomènes dissipatifs).

L'entropie est une fonction d'état extensive introduite pour caractériser l'évolution d'un système fermé et thermiquement isolé (adiabatique).

$$\Delta S \geq 0 \quad \begin{cases} \Delta S > 0 & \text{adiabatique irréversible} \\ \Delta S = 0 & \text{adiabatique réversible.} \end{cases}$$

Système fermé (composition fixe) en évolution quelconque :

• Identités thermodynamiques (définissant l'entropie) :

$$dU = TdS - PdV \quad \text{ou} \quad dH = TdS + VdP$$

Cela revient à écrire :

$$dS = \frac{\delta Q_{REV}}{T}$$

Variation d'entropie :  $\Delta S_A^B \geq_{rev} \int_A^B \frac{\delta Q}{T_e} \leftarrow \begin{array}{l} \text{grandeur d'échange} \\ \text{source du contact.} \end{array}$

Bilan entropique :  $\Delta S = S_e + S_c$  avec  $S_e = \int \frac{\delta Q}{T_e}$  et  $S_c \geq 0$ .  
(échange) (création)

sous forme différentielle :  $dS = \delta S_e + \delta S_c$  avec  $\delta S_c \geq 0$ .

Cas du gaz parfait

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV = n \frac{R}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S_A^B = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T_B V_B^{\gamma-1}}{T_A V_A^{\gamma-1}}$$

adiabatique réversible (isentropique)  $\Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{cst}$  (loi de Laplace).

Cas d'une phase condensée :

$$dS = C \frac{dT}{T} \\ \Rightarrow \Delta S_A^B = C \ln \frac{T_B}{T_A} \quad (\text{avec } C \text{ constant}).$$

Cas d'un système ouvert (écoulement)

$$\Delta S = \frac{q}{T_e} + S_c \quad (\text{unité de masse transférée}).$$

Transition de phase

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{n \Delta H_m}{T}$$

Les transformations réversibles peuvent être étudiées en diagrammes entropiques (T, S) ou (H, S).

## ENTROPIE STATISTIQUE

Il faut distinguer les paramètres macroscopiques d'un gaz ( $P, V, T$ ) des paramètres microscopiques ( $x, y, z$ , quantités de mouvement  $mv_x, mv_y, mv_z$ ) de chaque molécule de ce gaz définissant l'espace des phases.

Pour un macroétat choisi ( $P, V, T$  fixés), il existe  $\Omega$  microétats ( $\Omega$  est le nombre de complexions), c'est-à-dire  $\Omega$  répartitions des molécules dans des microvolumes de l'espace des phases (nombre affolant !!!)

Démarche probabiliste de Boltzmann:

- Tous les microétats sont équiprobables
- Le macroétat le plus stable (équilibre) correspond à  $\Omega$  maximal.
- L'entropie est une mesure de l'état de désorganisation interne du système :  

$$S = k_B \ln \Omega$$
- Toute évolution spontanée d'un système fermé, isolé thermiquement, se fait avec  $\Delta S = S_c \geq 0$ , soit une augmentation du désordre microscopique.

Troisième principe de la Thermodynamique

C'est le principe de limite thermique de Nernst.

Pour tout corps pur au zéro absolu :  $S_{(0K, P)} = 0$

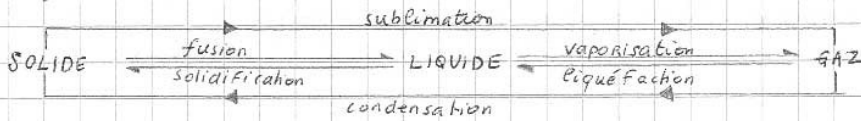
Le cristal parfait, pour  $T = 0K$ , est l'état d'ordre absolu.

Remarquons que  $C_{p,m}$  et  $C_{v,m} \rightarrow 0$  quand  $T \rightarrow 0$



# TRANSITIONS DE PHASES DU CORPS PUR.

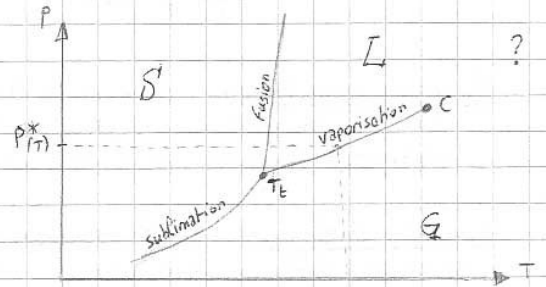
Divers changement d'état (ou transitions de phase).



Tout équilibre sous deux phases du corps pur est monovariant :  $P = f(T)$ .

## Diagramme d'équilibre du corps pur

- $T_E$  est le point triple, C est le point critique
- La courbe de fusion est quasi verticale (pente positive, sauf eau, antimoine et rares exceptions)
- Lors de la vaporisation d'un liquide, la pression d'équilibre  $P^*(T)$  s'appelle la "pression de vapeur saturante". C'est la pression maximale d'existence de la vapeur sèche à T fixée.

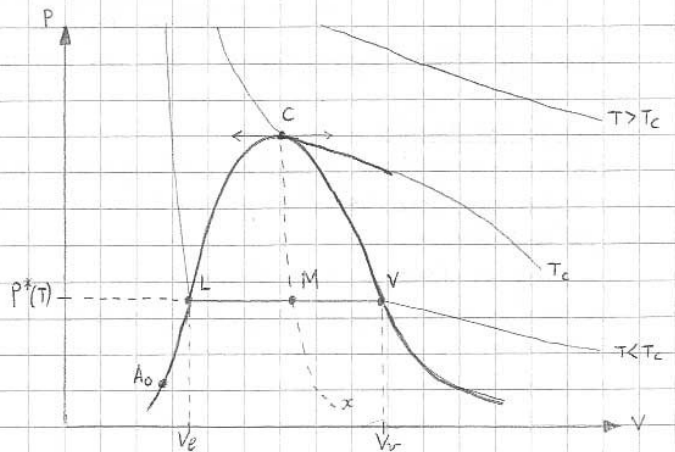


## Etude thermodynamique d'une transition de phase.

- Enthalpie massique :  
 $A_{\text{phase 1}} \rightleftharpoons A_{\text{phase 2}} \quad \Delta_{1 \rightarrow 2} h = h_2 - h_1$  (dépend de T)  
 soit l'énergie thermique à fournir pour faire passer réversiblement l'unité de masse du corps pur de la phase 1 à la phase 2 à T fixée à  $P^*(T)$  fixée.
- Energie interne massique de transition de phase :  
 $\Delta_{1 \rightarrow 2} u = u_2 - u_1 = \Delta_{1 \rightarrow 2} h - P^*(v_2 - v_1)$
- Entropie massique :  
 $\Delta_{1 \rightarrow 2} s = s_2 - s_1 = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} h}{T}$

## Diagramme de Clapeyron (P, v volume massique).

- Si  $T > T_c$  : domaine du fluide homogène.
- Si  $T < T_c$  : palier de liquéfaction LV observé lors de la compression isotherme du gaz.
- L'ensemble des points L et V définit la courbe de saturation sous laquelle se trouve le domaine biphasé L/V.
- Pour un point M, on définit  $x_v = x = \frac{m_v}{m}$  comme teneur massique en vapeur.



Théorème des moments :  $x_v \overline{MV} = x_l \overline{LM}$  ou  $x_v = \frac{\overline{LM}}{\overline{LV}}$

## Fonctions d'état d'un mélange diphasé

- On les obtient d'après les tables (grandeurs massiques) :  
 $u = x u_v + (1-x) u_l \quad h = x h_v + (1-x) h_l \quad s = x s_v + (1-x) s_l$
- ou sur des graphes  $P = f(v)$  ou  $T = f(s)$  ou  $h = f(s)$ .
- On les modélise en utilisant le modèle du G.P. pour la vapeur et du liquide incompressible et inextensible pour le liquide ( $c_p$  : capacité thermique massique du liquide saturant), en prenant une référence en  $A_0$  ( $T_0, x=0$ )  
 $u(T, x) = u_0 + c_p (T - T_0) + x (\Delta_{\text{vap}} h - \frac{RT}{M})$   
 $h(T, x) = h_0 + c_p (T - T_0) + x \Delta_{\text{vap}} h$   
 $s(T, x) = s_0 + c_p \ln \frac{T}{T_0} + x \frac{\Delta_{\text{vap}} h}{T}$

## MACHINES THERMIQUES

Une machine thermique est un dispositif dans lequel un agent thermique (un fluide) subit une transformation cyclique, permettant une conversion continue d'énergie :

- moteur thermique ( $W < 0$ )
- récepteur thermique ( $W > 0$ ).

Bilans énergétique et entropique

Sur un cycle :  $\Delta U = W + \sum_i Q_i = 0$  ;  $\Delta S = 0 = S_e + S_c$   
 donc  $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$  (relation de Clausius).

Machines monothermes (une seule source thermique ou thermostat).

- Un cycle monotherme moteur est impossible (2nd principe selon Kelvin).
- Récepteur monotherme : radiateur électrique ( $|Q| = W$ ).

Machines dithermes. (Échange avec deux thermostats).

- Le moteur ditherme nécessite que l'agent thermique prélève de l'énergie thermique à la source chaude ( $T_1$ ), produise du travail et restitue de l'énergie thermique à la source froide ( $T_2$ ) : c'est le principe de Carnot ( $W < 0$  avec  $Q_1 > 0$  et  $Q_2 < 0$ ).

Rendement (théorème de Carnot) :

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \begin{matrix} \text{IRREV} \\ \leq \\ \text{REV} \end{matrix} 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

La valeur maximale de  $\eta$  (associé au cycle de Carnot, 2 isothermes + 2 adiabatiques) est  $\eta_{\text{REV}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

- Le récepteur ditherme correspond au cycle inverse du moteur ditherme de Carnot.

Réfrigérateur :  $e_f = \frac{Q_2}{W} \left\{ \begin{array}{l} \leftarrow \text{utile (pris à la source froide)} \\ \leftarrow \text{dépensé} \end{array} \right. \quad e_f \begin{matrix} \text{IRREV} \\ \leq \\ \text{REV} \end{matrix} \frac{T_2}{T_1 - T_2}$

Pompe à chaleur :  $e_t = -\frac{Q_1}{W} \left\{ \begin{array}{l} \leftarrow \text{utile (pris à la source chaude)} \\ \leftarrow \text{dépensé} \end{array} \right. \quad e_t \leq \frac{T_1}{T_1 - T_2}$

Les efficacités frigorifiques  $e_f$  ou thermique  $e_t$  sont supérieures à 1.

Machines réelles.

Étude : modéliser l'évolution du système en coordonnées  $P, V$  puis appliquer les lois de la thermodynamique pour calculer  $\eta$  ou  $e$ .

Le système :

- un gaz (moteur à explosion)
- un mélange liquide-vapeur (machine à vapeur).