

Thermodynamique

CHAPITRE 01 : GENERALITES SUR LA THERMODYNAMIQUE

I.1 Introduction

D'origine grec, le mot thermodynamique est composé de deux parties : «thermo» qui veut dire chaleur et «dynamique» qui signifie travail ou mouvement. Le mot composé veut dire mouvement produit à partir de la chaleur. La thermodynamique est apparue en tant que science à partir du XVIII^e siècle avec la création de la machine à vapeur. Son but est d'étudier les différentes formes d'énergies et les possibilités de conversion entre elles : énergie thermique ↔ énergie mécanique, chimique,....etc. La thermodynamique compte plusieurs branches, à savoir :

- Thermodynamique classique (considère les systèmes sous leurs aspects macroscopiques en utilisant des grandeurs mesurables telles que la pression P, la température T et le volume V)
- Thermodynamique chimique (étude des chaleurs des réactions et des propriétés thermodynamiques des équilibres chimiques)
- Thermodynamique statistique (considère les systèmes sous leurs aspects microscopiques et s'appuie sur la mécanique statistique)
- Thermodynamique technique (application de la thermodynamique à l'étude des machines thermiques, frigorifiques ...etc)

I.2 Système thermodynamique

Un système est une quantité de matière (solide, liquide ou gaz) séparée du milieu extérieur par une surface appelée frontière à travers laquelle se fait un échange d'énergie (chaleur Q, travail W) et de matière.

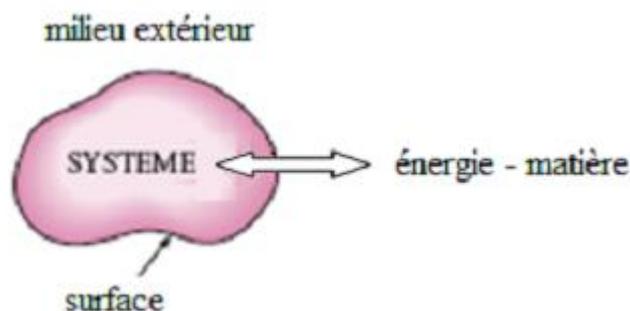


figure.1

La nature de la surface (ou frontière) du système thermodynamique sert de base à la classification des différents systèmes :

- **Système ouvert** : échange d'énergie (sous forme de travail W ou de chaleur Q) et de matière avec le milieu extérieur. (exp : organisme vivante)
- **Système fermé** : échange d'énergie seulement avec le milieu l'extérieur. (exp :Chaleur chimique fermé)

- **Système isolé** : aucun échange d'énergie ni de matière avec le milieu extérieur. (exp : thermos, univers)
- **Système adiabatique** : aucun n'échange de chaleur avec l'extérieur (surface imperméable à la chaleur)

1.3 Etat d'un système

L'état d'un système est défini par les valeurs d'un certain nombre de grandeurs physiques mesurables dites variables (ou paramètres) d'état. Exp : volume, pression, température, viscosité,...etc.

1.3.1 Variables d'état

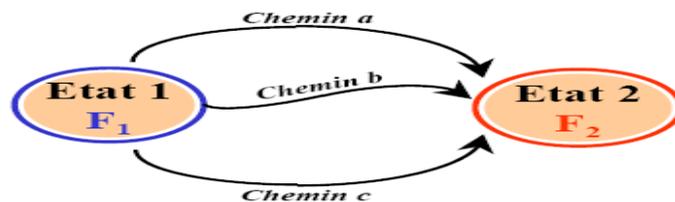
Les variables qui définissent l'état d'un système peuvent être classées en deux catégories :

- **Variables intensives** : ce sont des grandeurs indépendantes de la quantité de matière (ne sont pas additives) et définies ponctuellement, exp : la pression (P, [kPa]), la température (T, [K]), la masse volumique (ρ , [kg/m³]), potentiel chimique (μ , [kJ/kmol]),...etc.

- **Variables extensives** : ce sont des grandeurs proportionnelles à la quantité de matière (sont additives), exp : la masse (m, [kg]), le volume (V, [m³]), le nombre de mole (n, [kmol]),...etc. Par exemple, supposons deux systèmes identiques placés ensemble. Il est clair que les variables extensives (m, V et n) vont doubler alors que les variables intensives (P, T et ρ) ne vont pas changer.

1.3.2 Fonctions d'état

Fonction F dont la variation au cours d'une transformation ne dépend que des états initial et final et non du chemin suivi. Exemple : P, V, T ...



$$\Delta F = F_{\text{état final}} - F_{\text{état initial}}$$

figure.2

$$\Delta F = F_2 - F_1 \text{ quel que soit le chemin suivi : a, b, ou c.}$$

ΔF est indépendant de la manière dont la transformation est effectuée d'une manière réversible ou irréversible.

Remarques :

- si F est une fonction d'état (H; U; S) dF

$$\int_1^2 dF = F_2 - F_1 = \Delta F$$

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U$$

dF est une différentielle totale exacte

- si F n'est pas une fonction d'état (W; Q) δF

• Le travail W et la chaleur Q dépendent du chemin suivi; donc ce ne sont pas des fonctions d'état.

$$\int_1^2 \delta W = W \quad \text{et non pas : } W_2 - W_1 \text{ ou } \Delta W$$

$$\int_1^2 \delta Q = Q \quad \text{et non pas : } Q_2 - Q_1 \text{ ou } \Delta Q$$

δW (ou δQ) est appelé différentielle inexacte

1.4 Equilibre thermodynamique

Un système est en équilibre thermodynamique lorsque toutes ses variables d'état intensives demeurent uniformes (identiques en tout point du système) et constantes dans le temps.

L'équilibre thermodynamique résulte de la conjonction de trois équilibres : thermique, mécanique et chimique.

• Equilibre thermique (égalité des températures) : la température, en tout point du système, uniforme et constante.

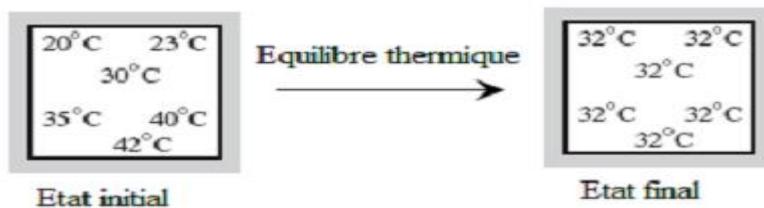


Figure 2 : Equilibre thermique d'un système

• Equilibre mécanique (égalité des pressions) : la pression, en tout point du système, uniforme et constante.

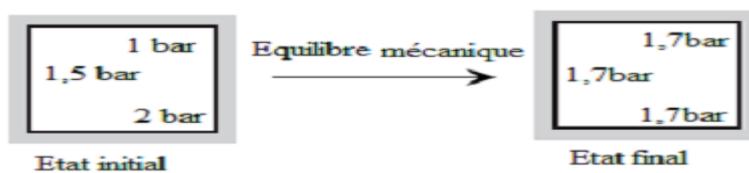


Figure 3 : Equilibre mécanique d'un système

Equilibre chimique (égalité du potentiel chimique) : la composition chimique du système uniforme et constante.

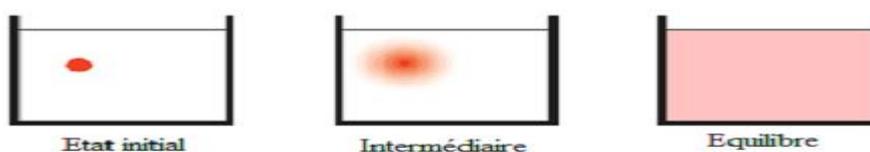


Figure 4 : Equilibre chimique après diffusion de l'encre dans l'eau

1.5 Transformation thermodynamique

C'est le passage d'un état d'équilibre initial (1) à un état d'équilibre final (2) au cours duquel au moins une variable d'état est modifiée.

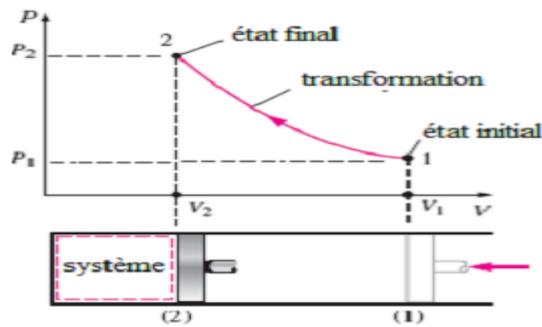


Figure 5 : Représentation graphique d'une transformation thermodynamique

1.5.1 Transformation irréversible

Si au cours d'une transformation, qui fait passer le système d'un état d'équilibre (1) à un état d'équilibre (2), les états successifs intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre, la transformation est dite irréversible. Notons que toutes les transformations réelles sont irréversibles.

1.5.2 Transformation quasi-statique

C'est une transformation qui fait passer un système d'un état d'équilibre à un autre par une succession d'états d'équilibres. De telles transformations ne peuvent avoir lieu que de manière infiniment lente (puisque l'état d'équilibre doit être réalisé à tout moment).

1.5.3 Transformation réversible

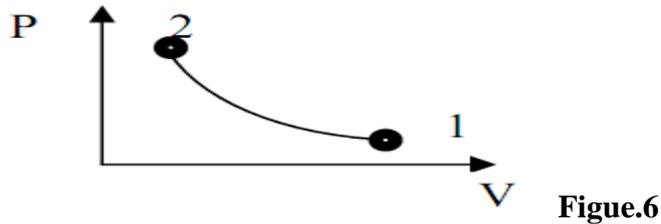
Une transformation réversible est une transformation quasi-statique qui peut évoluer en sens inverse (transformation inversable) et passe exactement par les mêmes états d'équilibre intermédiaires aussi bien pour le système que pour le milieu extérieur. Dans la pratique, une transformation peut approcher la réversibilité si elle est effectuée aussi lentement que possible et si les frottements sont négligeables, et si les écarts de température (comme tous les gradients des variables intensives) restent faibles

1.5.4. Transformations particulières

- Transformations **isochores** : $V = \text{constante}$, $\Delta V = 0$; transformation à volume constant tout au long du chemin suivi..
- Transformations **isobares** : $P = \text{constante}$, $\Delta P = 0$; transformation à pression constante tout au long du chemin suivi.
- Transformations **isothermes** : $T = \text{constante}$, $\Delta T = 0$; transformations au cours desquelles la température reste constante.
- Transformation **adiabatiques** : $Q = 0$, transformations au cours desquelles il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur.

• Transformations ouvertes

Une transformation ouverte est une transformation où l'état final du système est différent de l'état initial (figure 1).



• Transformations fermées

Une transformation fermée est une transformation où l'état final du système est identique à l'état initial (figure 2).

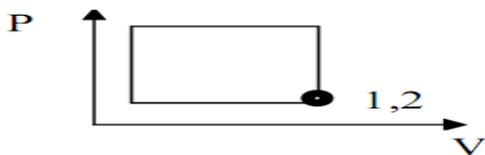


Figure.7

Ces transformations peuvent être réalisées de façon réversible comme de façon irréversible.

Les transformations isotherme, isochore, isobare et adiabatique peuvent être représentées sur le diagramme de CLAPEYRON (P, V).

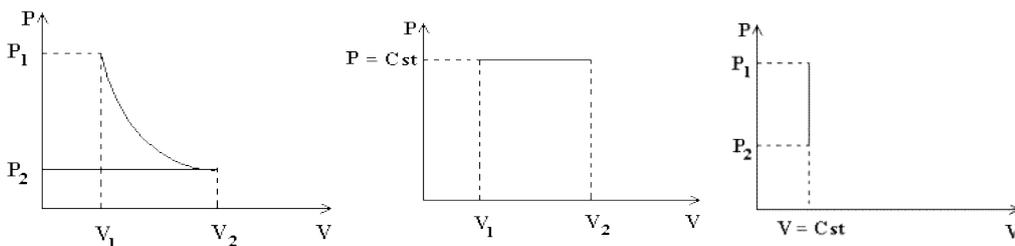


Figure 8. Diagramme de CLAPEYRON (P, V).

I.6. Notion de cycle thermodynamique

Un cycle thermodynamique est suite de transformations ouvertes. Ou bien le système subit, une série de transformations, qui le ramène à son état initial (figure 9).

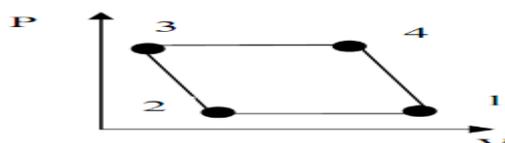


Figure.9

I.7. Etat de la matière

Tous les corps peuvent se présenter, selon les conditions de température et de pression sous l'une des trois états suivants : solide, liquide ou gaz. Le passage d'un état à un autre constitue un changement d'état physique ou changement de phase.

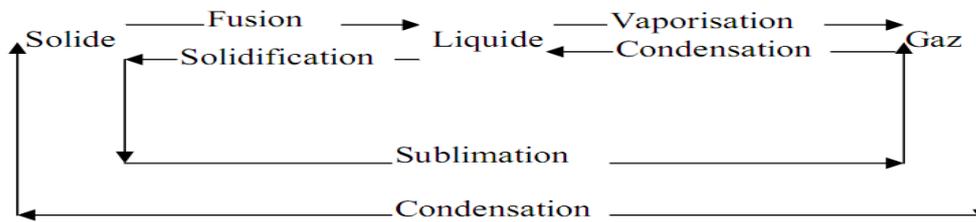


Figure 10. Etats de la matière

Remarque : les chaleurs assurant ce changement de phase sont appelées : chaleurs latente. Exemple: chaleur latente de fusion (L_f).

I.8. Gaz Parfait

Le gaz parfait est un modèle théorique basé sur les hypothèses suivantes :

- Il n'existe pas d'interaction entre les molécules (molécules éloignées) ;
- Les molécules sont assimilées à des masses ponctuelles ;
- Les chocs entre les molécules ou contre les parois du récipient sont parfaitement élastiques.

Le comportement du gaz parfait est décrit par la relation : $PV = nRT$; P : pression du gaz ; V : volume occupé par le gaz ; n : nombre de mole de gaz ; T : température en Kelvin ; R : constante = $0.082 \text{ l.atm.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1.987 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

I.8. 1. Lois essentielles des gaz parfaits

a) **Loi de Boyle-Mariotte** : (loi de compressibilité des gaz)

A la température constante, pour une masse donnée, le produit $P.V$ reste constant. $P.V = \text{cte}$ Quand le gaz est pris entre 2 états, l'équation s'écrit sous la forme : $P_1.V_1 = P_2.V_2$

Un tracé de la pression en fonction du volume à température constante: $P = nRT/V$ s'appelle un isotherme et possède l'allure d'une hyperbole, puisque c'est une fonction de la forme $f(x) = \text{constante}/x$.

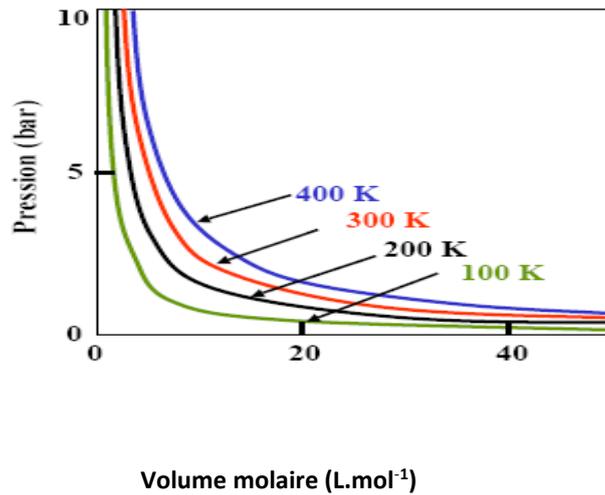


Figure 11

Cette relation constitue l'équation caractéristique d'une transformation isotherme d'un gaz parfait.

b) Loi de Guy Lussac : (dilatation des gaz à pression constante)

Pour des pressions suffisamment faibles, ce comportement est observé pour tous les gaz. Le volume est directement proportionnel à la température T , c'est-à-dire : $V/T = \text{Constante}$

Nous pouvons donc écrire : $V_1/T_1 = V_2/T_2 = \text{Cst}$

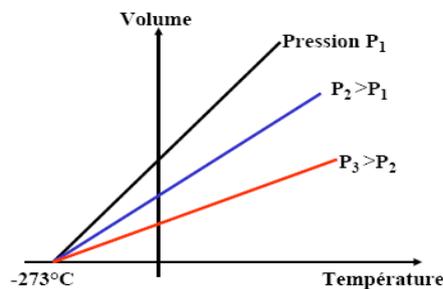


Figure 12

c) Loi de Charles Amontons (variation de la pression à volume constant)

A volume constant, la pression d'une masse invariable de gaz est proportionnelle à sa température absolue.

$P = \text{Cst} \cdot T$ ou $P/T = \text{Cst}$

Là aussi, nous pouvons écrire : $P_1/T_1 = P_2/T_2 = \text{Cst}$

I.9. Gaz réels

Les lois des gaz parfaits ne s'appliquent pas en toute rigueur aux gaz réels. L'élévation de la pression et l'abaissement de la température augmentent la concentration des molécules de gaz et diminuent leur distance relative. Ce qui augmente les écarts de valeurs entre les propriétés des gaz parfaits et des gaz réels.

Pour tenir compte de ce phénomène, une nouvelle relation entre P, V et T est établie, tenant compte des volumes petits volumes (P augmente ou T diminue implique a/V^2 et b augmentent).

Où a et b indiquent respectivement l'**attraction des molécules** et le **volume propre des molécules et leur répulsion mutuelle**.

La relation pour n moles de gaz réel est la relation de Van Der Waals :

$$\left(P + n^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

I.10. Loi des mélanges :

Pression partielle.

Soit un mélange de plusieurs gaz, contenu dans un volume V, placé à une température T et soumis à une pression P. On note n_i le nombre de moles du gaz i .

Définition :

La pression partielle du constituant i du mélange, P_i , est la pression qu'exercerait le gaz i s'il était seul dans le récipient.

Loi de Dalton :

Dans le cas de gaz parfaits, la pression totale exercée par un mélange est égale à la somme des pressions partielles des constituants. C'est la **loi de Dalton**, qui est une conséquence de l'équation de gaz parfaits, pour laquelle l'état d'un gaz ne dépend que du nombre de molécules, et non de leur nature chimique :

$$P_1 = \frac{n_1 RT}{V} ; P_2 = \frac{n_2 RT}{V} ; P_{totale} = \frac{n_{totale} RT}{V} = \frac{(n_1 + n_2) RT}{V} = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} = P_1 + P_2$$

$$P_{totale} = P_1 + P_2$$

Dans le cas d'un mélange de plus de deux gaz parfaits où χ_i est la fraction molaire du constituant i du mélange :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} \quad P_{tot} = \sum_i P_i = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = \frac{RT}{V} \sum_i n_i$$

$$\frac{P_i}{P_{tot}} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \chi_i \quad \text{d'où} \quad P_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} P_{tot} \Rightarrow P_i = \chi_i P_{tot} \quad \text{avec } \chi_i < 1 \text{ et } \sum \chi_i = 1$$

I.10.2. Coefficient de compressibilité isotherme

La propriété de tout corps de varier en pression si son volume varie, est appelée **compressibilité**.

Si le volume V varie avec la température constante, la compressibilité se caractérise par un **coefficient de compressibilité isotherme** χ traduisant la variation relative du volume entraînant une variation de pression d'une unité.

$$\chi = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T, \text{ dV entraîne dP}$$

Pour un gaz parfait, $d(PV) = d(nRT)$ c'est-à-dire: $VdP + PdV = 0$, ($nRT = Cte$) Alors:

$$\chi = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T = -\frac{1}{P}$$

Le signe $-$ indique que l'augmentation du volume s'accompagne d'une diminution de la pression.

Ainsi l'augmentation de P entraîne une diminution de χ .

I.10.3. Coefficient de dilatation volumétrique à pression constante

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P \text{ et pour un gaz parfait: } \alpha = 1/T$$

I.11. La calorimétrie

La calorimétrie est science qui s'occupe des mesures des quantités de chaleur. Elle repose sur le principe de l'égalité des échanges de chaleur : lorsque deux corps n'échangent que de la chaleur, la quantité de chaleur gagnée par l'un est égale à celle perdue par l'autre (en valeur absolue).

Pour ces mesures, on utilise un appareil : le calorimètre. C'est une enceinte que l'on peut considérer comme thermiquement isolante.

Dans le calorimètre de Berthelot, l'expérience est faite à l'intérieur d'un récipient appelé vase calorimétrique qui contient le liquide calorimétrique. Ce vase est placé dans une enceinte isolante.

Un deuxième type de calorimètre est le calorimètre Dewar : le récipient est à double paroi de verre, entre lesquelles un vide est fait. Les bouteilles thermos constituent l'application domestique du vase Dewar.

Principe de calorimétrie

- Mettre en contact avec l'eau du calorimètre le système à étudier (corps, réaction);
- On relève la différence de température de l'eau après équilibre ΔT ;
- Mesurer Q échangée entre le système et l'eau du calorimètre et ses accessoires (agitateur, vase,..etc) : $Q = m_0 C_0 \Delta T + c \Delta t$, avec : m_0 et C_0 sont respectivement la masse et la chaleur massique de l'eau du calorimètre, C : est la capacité calorifique du calorimètre avec ses accessoires, Q : peut être une chaleur absorbée ou cédée selon que le système étudié dégage de la chaleur ou en absorbe. On aura toujours :

$$Q_{\text{cédée}} = -Q_{\text{absorbée}} \Rightarrow Q_{\text{cédée}} + Q_{\text{absorbée}} = 0, \quad \text{d'une manière générale: } \sum_1^n Q_i = 0$$

Méthode des mélanges :

Dans un calorimètre de Berthelot, de valeur en eau μ , on verse une masse m d'eau, le tout étant à la température T_i .

On y met alors le corps dont on veut déterminer la chaleur massique c' , sa température étant T_i' et sa masse m' .

On attend que l'équilibre se fasse, c'est-à-dire que les températures des deux corps soient égales : on la notera T_f .

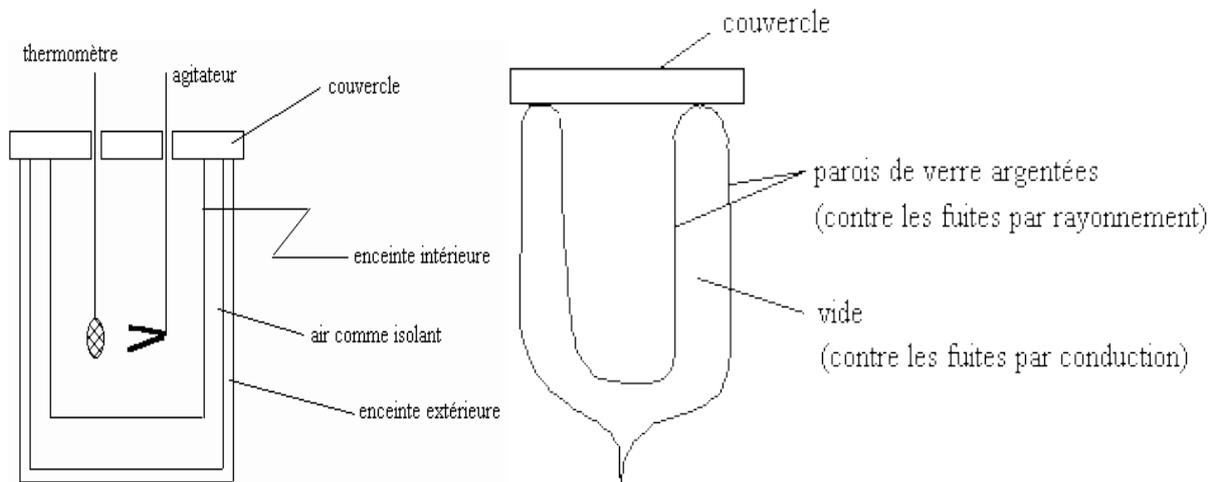
On aura donc :

$$- m'.c'(T_f - T_i') = (m + \mu)c_e(T_f - T_i)$$

Méthode électrique :

On plonge le corps dans le liquide calorimétrique. Tout est à la température T_i .
On fait passer pendant un certain temps t un courant d'intensité I , sous une tension U . En fin d'expérience, la température de l'ensemble est égale à T_f . On a :

$$U.I.t = (m.c_e + \mu.c_e + m'.c')(T_f - T_i)$$



Calorimètre de Berthelot

Le vase Dewar

Figure 13. Types de calorimètres

I.12. Notion de Pression

Pression et échelle de pression

C'est la mesure de la force exercée par unité de surface d'un système ($P=F/S$). Elle est due aux collisions (chocs) des molécules avec les surfaces du système. En thermodynamique, on utilise différents types de pressions :

- Pression atmosphérique (P_{atm}): pression du milieu ambiant mesurée à l'aide d'un baromètre (Fig1)

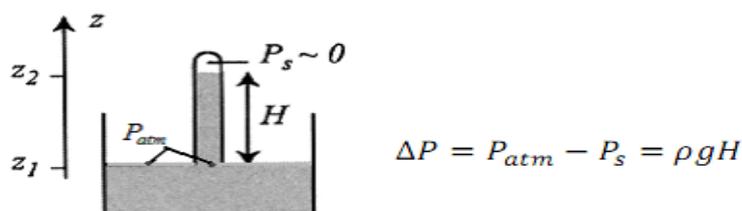


Figure 14. Principe du baromètre à mercure

- Pression absolue (P_{abs}): toute pression mesurée à partir du 0 bar (le vide)
- Pression effective (P_{eff}) : c'est l'écart entre la pression absolue et atmosphérique, mesuré à l'aide d'un manomètre.

$$P_{eff} = P_{abs} - P_{atm}$$

- Pression du vide (P_{vide}): c'est l'écart entre la pression atmosphérique et la pression absolue, mesuré à l'aide d'un indicateur de vide.

$$P_{vide} = P_{atm} - P_{abs}$$

. L'unité SI de la pression est le pascal, abréviation (Pa) :

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ kg/ms}^2 \quad , \quad 1 \text{ Pa} = 10^{-5} \text{ bar}, 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

I.13. Notion de température

La température est liée à la sensation du chaud et du froid, elle traduit le degré d'agitation des molécules.

Les molécules dans l'enceinte se déplacent de façon totalement aléatoire avec des vitesses V_i . On définit la température T par la relation : $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} kT$, avec ; m : masse ; K : constante de Boltzman $\rightarrow K = R/N$, R : constante de gaz parfaits ; N : nombre d'Avogadro. $K = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$, $R = 8.32 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $N = 6.023 \cdot 10^{23}$ atomes. Cette relation définit l'échelle de température absolue T en Kelvin : **$T(\text{K}) = \theta(\text{C}^\circ = \text{degré Celsius}) + 273.15$.**

Principe de zéro de la thermodynamique.

Deux corps en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre entre eux. Ce principe permet de définir le concept de température.

Echelle de température

Pour construire une échelle de température il faut nécessairement :

- une relation liant la température à la grandeur thermométrique x
- des points fixes constituant des repères thermométriques.

Température centésimale – température absolue.

a- Echelle centésimale :

Le degré thermométrique est la centième partie de la distance entre le terme de la glace fondante et celui de

l'eau bouillante sous la pression atmosphériques normale.

soit :

- 2 points fixes: 0° glace fondante et 100° eau bouillante

- 1 relation linéaire $\theta = a x + b$. on peut écrire :

pour $\theta = 0$, $a x_0 + b = 0$ pour $\theta = 100$, $a x_{100} + b = 100$

$a = 100 / (x_{100} - x_0)$ et $b = -100 x_0 / (x_{100} - x_0)$

donc :

$$\theta = 100 \frac{x - x_0}{x_{100} - x_0}$$

- **l'échelle Celsius**

l'échelle Celsius est une échelle centésimale construite sur un phénomène thermométrique particulier qui est la variation de pression d'un gaz parfait à volume constant. On note les degrés Celsius $^\circ\text{C}$ et on leur attribue le symbole θ .

- **L'échelle Farenheit**

L'échelle Farenheit a pour points fixes : 32°F pour la glace fondante / 212°F pour l'eau bouillante.

Important : les deux échelles n'ont pas de réalité physique et ne mesurent pas la température, elles la repèrent.

En effet, si l'on compare ces deux échelles :

$$\theta_f = 0^\circ\text{C} = 32^\circ\text{F} \text{ (glace fondante)}$$

$$\theta_e = 100^\circ\text{C} = 212^\circ\text{F} \text{ (eau bouillante)}$$

- **Echelles absolues:**

Les échelles absolues permettent une mesure des températures. Elles ont une réalité physique et représentent l'énergie d'agitation des molécules:

-Echelle Kelvin :

Cette échelle considère que la limite inférieure d'agitation des molécules se situe à $-273,15^{\circ}\text{C}$ soit 0 K . On note les températures dans l'échelle Kelvin K , on utilise le symbole T

On a la relation suivante:

$$T\text{ K(Kelvin)} = \theta\text{ }^{\circ}\text{C(Celsius)} + 273.15 \quad T = \theta + 273.15$$

Les thermomètres

- **Le Thermomètre à " gaz parfait "**

Ce sont les thermomètres de référence. Ils représentent un appareillage important et une technologie poussée pour faire les corrections nécessaires. On fait travailler le " gaz parfait " à volume constant et on étudie ses variations de pression. Le lecteur intéressé pourra se reporter à des ouvrages spécialisés.

- **Les thermomètres à dilatation de liquide**

Le mercure est le plus performant car :

- il peut être obtenu très pur par distillation
- il ne mouille pas le verre
- il est liquide dans un domaine étendu de température, de -39°C à 360°C
- sa conductivité thermique est très bonne, par suite il se met rapidement en équilibre thermique avec le corps en contact
- sa capacité calorifique est faible ($0,5\text{ cal/cm}^3 \cdot ^{\circ}\text{C}$) est à peu près égale à celle du verre.

Les thermomètres à liquide comprennent un réservoir dont le volume n'excède pas 1 cm^3 soudé à une tige capillaire de diamètre intérieur de quelques dixièmes de millimètre. La paroi est mince pour permettre l'établissement rapide de l'équilibre thermique.

Avec une bonne approximation, on peut considérer que le volume V du liquide dans le thermomètre varie avec la température suivant la relation : $V = V_0(1 + \alpha t)$

Pour le mercure dans le verre, on prend pour α la valeur moyenne $1/6300$.

Au-dessous de -39°C , on utilise l'éthanol jusqu'à -80°C , le toluène jusqu'à -90°C , le pentane jusqu'à -200°C .

Au-dessus de 500°C , le gallium permet d'atteindre 1000°C .

- **Les thermomètres à tension de vapeur saturante**

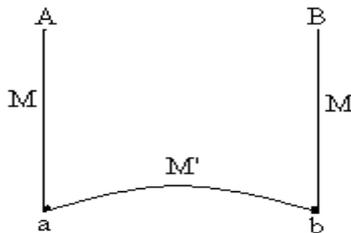
La vapeur d'un corps en équilibre avec son liquide est dite saturante. Sa pression P_s n'est fonction que de la température. Parmi les diverses expressions utilisées pour représenter P_s , on adopte souvent

$$\ln p_s = A - \frac{B}{T} + C \log T$$

celle du type

Ces thermomètres sont utilisés aux basses températures avec des gaz comme O_2 , N_2 , H_2 et He pour lesquels les variations de P_s avec T sont considérables.

- **Les thermocouples**



Trois fils constitués de deux métaux ou alliages différents M et M' sont soudés (ou en contact) en a et b où règnent des températures t_a et t_b . Il apparaît en A et B une force électromotrice e fonction de l'écart de températures.

Des relations de type $e = A(t_a - t_b) + B(t_a - t_b)^2$ sont utilisées pour déterminer l'écart de température.

Leur domaine d'utilisation varie entre -180 et 2500 °C.

- **Les thermomètres à résistance**

On utilise le fait que la résistance électrique d'un fil métallique dépend de la température. On mesure sa résistance par exemple par la méthode du pont de Wheastone. La température est le plus souvent

définie par des relations du type $R = R_0 (1 + At + Bt^2)$.

Les métaux utilisés sont principalement, le platine pour des températures comprises entre -183 et 630 °C, le cuivre pour des températures inférieures à 150 °C, le nickel pour des températures comprises entre 0 et 150 °C.

- **Les thermistances**

La résistance d'un échantillon semi-conducteur est très sensible à la température. On utilise des thermistances pour mesurer de très faibles variations de température suivant des relations de type

$$R = R_0 \exp \left[\alpha \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

- **Les thermomètres à quartz**

La fréquence de résonance d'un quartz piézoélectrique varie avec la température. Le domaine d'utilisation est entre -200 et 600 °C.

- **Les pyromètres optiques**

Ils sont utilisés aux températures très élevées. Leur fonctionnement fait appel aux lois du rayonnement thermique.