Cours N°1 : Rappels de thermodynamique et diffusion.

I. Rappels de thermodynamique

A. Les systèmes

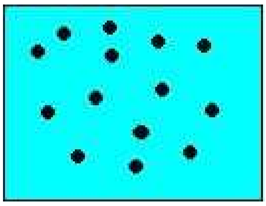
Un système est un milieu discontinu (généralement compartimenté) bien défini par rapport à l'extérieur. Les molécules qu'il contient sont constamment en mouvement désordonné complexe et imprévisible.

Un ensemble de molécule caractérise un **état macroscopique** (comme le compartiment plasmatique par exemple).

Le système évolue vers l'**état stable** le plus probable (ou état stationnaire). On parle d'homéostasie lorsque l'état stable est atteint : il y a alors autant d'entrée que de sortie.

Un système évolue, par mouvement brownien, du naturel au désordre de façon irréversible et spontanée.

Si l'on étudie un système à n molécules, on va remarquer des échanges, qui sont fonctions des caractéristiques du système.



ECHANGES	**Système isolé**	**Système ouvert**	**Système adiabatique**
Chaleur Q	0	$\neq 0$	0
Travail W	0	$\neq 0$	$\neq 0$
Matière n	0	$\neq 0$	$\neq 0$

Un système biologique est un système ouvert.

Chaque système est défini par des variables d'état (variables macroscopiques) qui sont $\mathbf{n_i}$, $\mathbf{p_i}$, $\mathbf{T_i}$, $\mathbf{V_i}$, pour des solutions diluées.

L'équilibre thermodynamique est obtenu lorsque les variables d'état ont des valeurs constantes. L'équation d'état du système (variables d'état non indépendantes) est alors :

$$f(\mathbf{n_i}, \mathbf{p_i}, \mathbf{T_i}, \mathbf{V_i}) = 0$$

Les variables constantes en biologie sont :

- P (isobare)
- V (isochore)
- T (isotherme)

B. Energie interne U

L'énergie interne est la somme de toutes les énergies cinétiques (agitation moléculaire) et potentielles (interaction entre les particules) des particules constituant le système. L'énergie interne est une **fonction d'état**.

Tout échange de chaleur (Q) et de travail (W), que ce soit par liaisons, vibration, rotation ou translation des molécules, change l'énergie interne.

Premier principe : $\boxed{dU = dW + dQ}$

Ce principe respecte le principe de conservation de l'énergie d'un système isolé.

C. Enthalpie H

L'enthalpie H est également une **fonction d'état**.

On part de : $W_i = PV$

Donc $dW_i = VdP + PdV$ (avec $VdP = 0$ à **pression constante**).

Lors d'un travail contre le système, on a : $dW_{ext} = - PdV$

On a la relation : $\boxed{H = U + PV}$

Donc $dH = dU + PdV$ or $dU = dW_{ext} + dQ$

Donc $dH = dW_{ext} + dQ + PdV$ et l'on vient de voir que $dW_{ext} = - PdV$

D'où $dH = dQ - PdV + PdV$

Donc $\boxed{dH = dQ}$ **<u>(à pression constante)</u>**

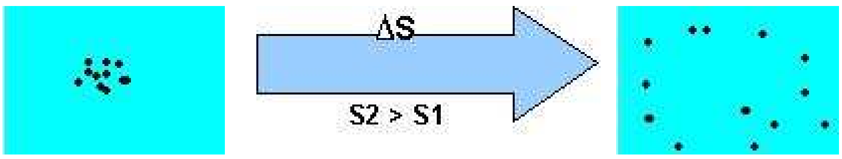
A l'intérieur du système :

- Pour les réactions **consommant** de la chaleur Q (**endothermiques**), on a $\mathbf{\Delta H_p \geq 0}$.
- Pour les réactions **dissipant** de la chaleur Q (**exothermiques**), on a $\mathbf{\Delta H_p \leq 0}$.

D. Entropie S

L'entropie S correspond à la mesure du désordre.

S1 *S2*



Système 1 *Système 2*

Le système 1 ordonné évolue spontanément vers le système 2, qui a un plus grand état de désordre. Ce processus est **<u>IRREVERSIBLE</u>**.

L'entropie S augmente si le système tend vers l'équilibre.

On a : $S_1 = k \log(W_1)$ et $S_2 = k \log(W_2)$ avec k = constante de Boltzmann

Si $W_1 = 1$, $S_1 = 0$. Quand W augmente, S augmente, et S sera à son maximum à l'équilibre.

ΔS est proportionnel à **ΔQ** consommée par le système.

On a ainsi la relation : $\boxed{dS = \dfrac{dQ}{T}}$

A l'équilibre, $dS = 0$.

$dU = dQ + dW$

$dU = TdS = dW$

Pour ordonner une structure, il faut fournir de l'énergie. L'entropie totale de l'univers va toujours en augmentant (**<u>3ème principe</u>**).

E. Energie libre G

L'énergie libre G est donnée par la relation : $\boxed{G = H - TS}$

Lors d'une réaction chimique spontanée qui dégage de l'énergie, l'enthalpie H diminue et l'entropie S augmente.

On remplaçant H par U + PV, on obtient :

$G = U + PV - TS$

Si la réaction est à température constante, on a $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Si on passe donc **SPONTANEMENT** d'un système 1 caractérisé par H_1 G_1 S_1, à un système 2 caractérisé par H_2 G_2 S_2, on aura : $\mathbf{H_2 < H_1}$; $\mathbf{S_2 > S_1}$; $\mathbf{G_2 < G_1}$.

Pour parler de spontanéité, il suffit donc de montrer que l'enthalpie libre G diminue, soit $\Delta G < 0$.

En partant de 3 relations :

- $G = H - TS$; d'où $dG = dH - TdS - SdT$
- $H = U + PV$; d'où $dH = dU + PdV + VdP$
- $dU = dW_{ext} + dQ = - PdV + dQ$ (à **pression constante**)

On arrive à :

$dU + PdV = dQ$

Puis, dans la relation $dG = dH - TdS - SdT$; on remplace dH, et on obtient :

$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$

Or on vient de voir que $dU + PdV = dQ$, lui-même équivalent à TdS (puisque $dS = dQ/T$), donc on peut simplifier :

$dG = VdP - SdT$

Si le système est à **température constante**, on aura : $\boxed{dG = VdP}$

On peut donc affirmer que **la variation de l'énergie libre est équivalente à la variation de pression, à température constante**.

Pour un gaz parfait : PV = nRT ; d'où $V = \frac{nRT}{P}$

En reprenant dG = VdP et en replaçant l'expression de V, on a : $dG = nRT\frac{dP}{P}$

Après intégration, on a donc : $\boxed{\boldsymbol{G = G_0 + nRT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}}$; avec G_0 la pression atmosphérique.

[Généralement, P_0 est égal à 1, et donc on laisse juste ln(P)]

L'énergie libre molaire est donnée par la relation : $\boldsymbol{g = g_0 + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}$

L'énergie libre d'un mélange équivaut à la somme des énergies libres de ses constituants.
En remplaçant la pression totale P_{totale} par la pression partielle P_i, on a :

G = $\sum n_i g_i$; avec $\mathbf{g_i = g_0 + RT \ln(P_i)}$; avec $P_i = \frac{n_i}{n}\frac{P}{P_0}$

F. Le potentiel chimique µ

On peut généraliser une solution diluée comme un gaz parfait, en faisant une homologie entre les molécules de soluté et les molécules de gaz.

Pour cela, on remplace la pression partielle P_i par la molarité $C_i = \frac{n_i}{V}$; avec V le volume total de la solution (soluté i + solvant).

$g_i = g_{i0} + RT\ln(C_i)$; avec g_{i0} concentration de référence C_0. *(Il est d'usage de prendre C_o = 1 mol.L^{-1}, donc on peut le négliger aussi.)*

G (P ; T) = $\sum n_i g_i$ (C_i ; P ; T)

L'énergie libre s'écrit donc : dG = SdT + VdP + $\sum_i$ (µ ; dn_i)

$$\boxed{\boldsymbol{\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln(C_i)}}$$

L'énergie libre molaire est le potentiel chimique. Elle s'exprime en J.mol^{-1}

G. Phénomène de transport. Lois générales en fonction du temps

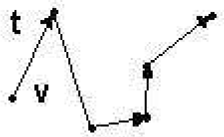
L'évolution spontanée d'un système se fait dans le sens d'un plus grand désordre, c'est-à-dire vers une augmentation de l'entropie S.
Le système évolue du déséquilibre à l'équilibre de façon **irréversible**.

$\Delta S > 0$ sachant que $dS = \frac{dQ}{T}$

Le processus spontané est plus ou moins lent. Il y a production d'énergie. Il est possible que le système absorbe cette énergie par réaction chimique.
Par exemple, l'énergie potentielle gravitationnelle se transforme en énergie cinétique (chute libre d'un objet) pour tendre vers l'équilibre. $mgh \text{ se transforme en } E_c = \frac{1}{2} m v^2$
De plus, il peut aussi y avoir un transfert spontané de chaleur (par convection) du système le plus chaud au système le plus froid pour tendre vers l'égalisation des températures.

Diffusion

- La diffusion se fait par agitation thermique.



$\bar{l} = \bar{v} \tau$; avec $\bar{l}$ le libre parcours moyen
et $\bar{v}$ la vitesse quadratique moyenne.

Il se produit des chocs successifs par mouvement aléatoire des particules. La vitesse est environ de 400 m.s^{-1} et la fréquence des chocs est d'environ 10^9. Il n'y a pas de mémoire antérieure.

- Si on considère deux systèmes gazeux juxtaposés, avec le système 2 plus chaud, les molécules de gaz les plus chaudes auront :

- Une énergie cinétique plus grande : $\overline{E_c} = \frac{3kT}{2}$
- Une vitesse $\bar{v}$ plus grande.
- Un libre parcours moyen $\bar{l}$ plus grand.
- Le coefficient de diffusion $D_{1 \to 2} = \frac{1}{3} \bar{l} \bar{v}$ est plus grand que $D_{2 \to 1}$.

On a la relation : $\boxed{P = \frac{2}{3} n \frac{E_c}{V}}$

- Pour l'homogénéisation et l'équilibre, le gradient de température $\frac{\partial T}{\partial x}$ est l'élément moteur.

Le « flux » de chaleur est donné par :

$$\boxed{\frac{1}{S}\frac{\partial Q}{\partial t} = -K\frac{\partial T}{\partial x}}$$

(On met un « **-** » car on descend dans l'échelle des températures.)

J est le débit de calories ou la fonction de transfert de chaleur.
K est la conductivité thermique en $W.m^{-}1.K^{-1}$.
S est la surface de transfert.

- Si l'on met du sucre (un carré) dans une tasse de café, les molécules de sucre se frayent un chemin parmi les molécules d'eau et arrive au fond de la tasse. Le sucre fond et diffuse du bas de la tasse par le haut par mouvement brownien pour tendre vers l'**homogénéité**.

$$\boxed{\frac{1}{S}\frac{\partial n}{\partial t} = -K\frac{\partial C}{\partial x}}$$

D'après cette relation, il y a transport de matière et le système tend vers l'équilibre. On peut laisser faire la diffusion naturelle d'origine brownienne ou accélérer l'homogénéisation en agitant la solution avec une cuillère.

Le flux ϕ est donné par la relation :

$$\boxed{\boldsymbol{\phi = \frac{\partial n}{\partial t}\frac{1}{S}}}$$

$\frac{\partial n}{\partial t}$ est le débit molaire et S est la surface de transfert.

- Le transport de charges électriques correspond au déplacement des électrons dans un conducteur. Il est donné par la relation :

$$\boxed{J_e = \frac{dq}{dt}}$$

J_e est le débit ou le transfert électrique.

Les électrons vont à une vitesse d'environ 4×10^{-2} $m.s^{-1}$, ont un libre parcours moyens d'environ 20 Å et le temps entre deux chocs successifs est d'environ 2×10^{-14} s

Il faut introduire la notion de **mobilité électrique u**, donné par la relation :

$$\boxed{u = ZFJ}$$

Le flux d'électrons $\frac{J_e}{S}$ est la densité de courant. Il peut aussi s'écrire $\sigma \overline{E}$ avec σ la conductivité et $\overline{E}$ le gradient de potentiel, équivalent à $\frac{-dV}{dx}$

On peut donc écrire :

$$\boxed{\frac{1}{S}\frac{\partial q}{\partial t}=\frac{-\partial V}{\partial x}}$$

- **Quelques lois générales de transport** :

– Le flux ϕ est donné par la relation $\boxed{\phi=\frac{J}{S}}$

– Le flux de **particules** est équivalent à **D x gradient de concentration** ; avec D le coefficient de diffusion en $m^2.s^{-1}$
– Le flux de « **quantité de mouvement** » est équivalent à **η x gradient de vitesse** ; avec η la viscosité en $kg.m^{-1}.s^{-1}$
– Le flux de **chaleur** est équivalent à **K x gradient de température** ; avec K la conductivité thermique en $W.m^{-1}.K^{-1}$
– Le flux de **charges** est équivalent à **σ x gradient de potentiel** ; avec σ la conductivité électrique en $\Omega^{-1}.m^{-1}$

- **Quelques constantes** :

– **Constante de Boltzmann k** = $1,38 \times 10^{-23}$ $J.K^{-1}$
– **Constante de Faraday F** = 96500 $C.mol^{-1}$
– **Constante d'Avogadro N_0** = $6,02 \times 10^{23}$ mol^{-1}
– **Constante des gaz parfaits R** = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$
– **Constante de l'électron e** = $1,6 \times 10^{-19}$ C

$$R = N_0 \times k = 6,02 \times 10^{23} \times 1,38 \times 10^{-23} = 8,314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$$

$$F = N_0 \times e = 6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19} = 96486 \approx 96500\ C.mol^{-1}$$

$$N_0=\frac{R}{k}=\frac{F}{e} \qquad k=\frac{R}{N_0}=\frac{R x e}{F}$$

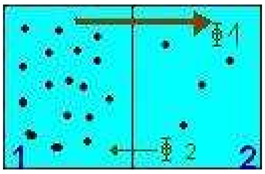
- **Transport de molécules biologiques** :

– La **diffusion** est le transport de **soluté**. Elle est dépendante du **gradient de concentration** $\frac{\Delta C}{\Delta x}$ et du **coefficient de diffusion D** donné par $\boxed{D=\frac{kT}{f}}$ et $D x \sqrt[3]{M}=constante$
– La **dialyse** est une diffusion de **soluté** à travers une **membrane perméable** (pores).
– La **filtration** correspond à une diffusion de **soluté et solvant** à travers un pore, mais du à un **gradient de pression** $\frac{\Delta P}{\Delta x}$
– L'**osmose** est une diffusion de **solvant** à travers une membrane.
– Le **transfert électrique** correspond à une diffusion des **ions** à travers un conducteur.

II. La diffusion

A. Diffusion gazeuse

La diffusion gazeuse est un **transport passif** des molécules, dû à l'agitation thermique, dans un même compartiment ou d'un compartiment à un autre sous l'effet des **différences de concentration**. Un système tend naturellement vers l'équilibre pour l'homogénéisation. L'entropie augmente d'après le 2ème principe de la thermodynamique.



Considérons le magnifique système suivant. Le compartiment 1 est plus concentré que le compartiment 2.

$$\boxed{J_1 = J_{1\to 2} = K_T C_1 = \frac{dn_1}{dt}}$$ et $$\boxed{J_2 = J_{2\to 1} = K_T C_2 = \frac{dn_2}{dt}}$$

K_T dépend de :

- La porosité de la membrane.
- La nature du gaz (taille, charge des molécules).
- La température.

$$\Delta J = J_1 - J_2 = K_T (C_1 - C_2)$$

Le transfert de matière par diffusion se fait toujours dans le **<u>sens contraire du gradient</u>** [le « gradient » va **du moins concentré au plus concentré**, ainsi, dire que la diffusion se fait dans le sens contraire du gradient signifie que **les particules de soluté vont <u>du compartiment le plus concentré au moins concentré</u>**.]

Ainsi, le débit s'écrit :

$$\boxed{\Delta \boldsymbol{J} = \frac{\partial \boldsymbol{n}}{\partial \boldsymbol{t}} = -K_T \frac{\partial C}{\partial x}}$$

Avec $\frac{\partial C}{\partial x}$: le gradient de concentration.

[Il y a un « - » car le gradient est négatif. Or le débit est forcément positif, donc le « - » permet d'avoir ce débit positif. Pour vos calculs, prenez un gradient positif en faisant la plus grosse concentration moins la plus petite, et enlevez le « - », mais lors d'un QCM, si l'on vous propose des formules littérales, n'oubliez pas le « - ».]

On peut trouver une autre relation du débit en partant de la loi des gaz parfaits : PV = nRT

$$P = \frac{n}{V} RT$$

Or $C=\frac{n}{V}$

Donc $P=CRT$; où RT est constant à température constante.

$\Delta J = K_T (C_1 - C_2)$

$$\Delta J=\frac{K_T}{RT}(P_1-P_2)$$

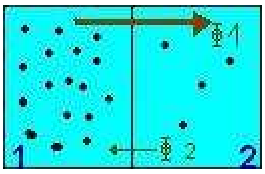
On simplifie la constante $\frac{K_T}{RT}$ par k.

Le débit s'écrit donc :

$$\Delta J=\frac{\partial n}{\partial t}=k\,\Delta P_{1\rightarrow 2}$$

[Il n'y a pas de moins ici car le ΔP est positif]

B. Diffusion d'un soluté dans un solvant



Si on considère ce même système. On a :

$$\mu_1 = \mu_0 + RT\ln(C_1)$$
$$\mu_2 = \mu_0 + RT\ln(C_2)$$

$$\mu_1 > \mu_2$$

Le système aura tendance à tendre vers l'équilibre et à égaliser les potentiels chimiques μ qui vont tendre vers un potentiel chimique moyen $\overline{\mu}$. Ainsi, l'entropie S va augmenter, et l'énergie libre G ainsi que l'enthalpie H vont diminuer.

On peut faire une homologie entre la diffusion d'un soluté dans un solvant et le déplacement de charges. Pour ce même système, on a $V_1 > V_2$. Le flux électrique au travers d'une surface S est :

$$\vec{\Phi}=\frac{\vec{i}}{S}=\frac{1}{S}\frac{dq}{dt}=\sigma\, x\, \vec{E}$$

Avec i l'intensité, où $i=z\frac{dq}{dt}$ et σ la conductivité électrique, où $\sigma=\frac{1}{\rho}$ avec ρ la résistivité.

On définit la conductance L du soluté comme la facilité de déplacement des N molécules ($N = N_0$ x n) de soluté dans le solvant de concentration C.

$$\boxed{\boldsymbol{L = \frac{C}{N_0 f}}}$$

avec C : la concentration molaire
f : le coefficient de friction
N_0 : le nombre d'Avogadro
L : la conductance

Il y a donc un homologie :

$$\phi = \frac{J}{S} = \frac{1}{S}\frac{dq}{dt} = -\sigma\frac{\partial V}{\partial x}$$

$$\phi = \frac{J}{S} = \frac{1}{S}\frac{dn}{dt} = -L\frac{\partial \mu}{\partial x}$$

Si on part de : $\mu = \mu_0 + RT\ln(C)$, on a :

$$\frac{\partial \mu}{\partial C} = 0 + \frac{RT\,\partial\ln(C)}{\partial C}$$

Si on refait un peu de physique, et qu'on intègre $\partial\ln(C)$, on trouve $\frac{\partial C}{C}$

Donc $\frac{\partial \mu}{\partial C} = \frac{RT}{C}\frac{\partial C}{\partial C} = \frac{RT}{C}$

D'où $\phi = -L\frac{\partial \mu}{\partial x} = -L\frac{\partial \mu}{\partial C}\frac{\partial C}{\partial x} = -L\frac{RT}{C}\frac{\partial C}{\partial x}$

On pose $\boxed{D = -L\frac{RT}{C}}$; D étant la constante de diffusion.

$\boxed{\phi = -D\frac{\partial C}{\partial x}}$ Et $J = \phi\, x\, S$

D'où $\boxed{\boldsymbol{J = -D\, x\, S\,\frac{\partial C}{\partial x}}}$ C'est la **LOI DE FICK**.

En partant de $D = -L\frac{RT}{C}$ et en intégrant $L = \frac{C}{N_0 f}$; on trouve :

$D = \frac{RT}{N_0 f}$; Or on sait que la constante de Boltzmann $k = \frac{R}{N_0}$

On trouve donc :

$$\boxed{D=\frac{kT}{f}}$$

C'est la **RELATION D'EINSTEIN**.

D augmente avec la température ou lorsque le coefficient de friction diminue. Le coefficient de friction f dépend de la taille des molécules et de la viscosité de la solution. Il est donné par la relation :

$$\boxed{f=6\ x\,\pi\ x\,\eta\ x\,r}$$

C'est la **LOI DE STOKES** pour une molécule sphérique.

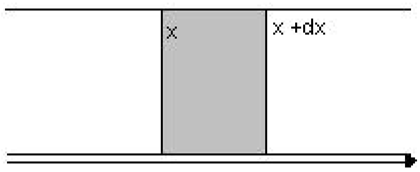
On peut écrire $\boxed{D=\frac{kT}{6\,x\,\pi\ x\,\eta\ x\,r}}$

De plus, le coefficient de diffusion est lié au libre parcours moyen $\bar{l}$ des molécules de soluté :

$$D=\frac{\bar{l}^2}{2\bar{t}}$$

Le coefficient de diffusion D s'exprime en $\mathbf{m^2.s^{-1}}$

On peut rappeler que $\boxed{D\ x\sqrt[3]{M}=constante}$



Au cours du phénomène de diffusion, la quantité est dans un volume S.dx et est égal à ce qui entre moins ce qui sort (loi de conservation)

Ce qui rentre : $-D(\frac{\partial C}{\partial x})_{x,t}\ S.dt$

Ce qui sort : $-D(\frac{\partial C}{\partial x})_{x+dx,t}\ S.dt$

Ce qui reste : $\frac{\partial C}{\partial x}\,dt\,S.dx$

$$-D(\frac{\partial C}{\partial x})_{x,t}\ S.dt\ =\ +D(\frac{\partial C}{\partial x})_{x+dx,t}\ S.dt\ +\ \frac{\partial C}{\partial x}\,dt\,S.dx$$

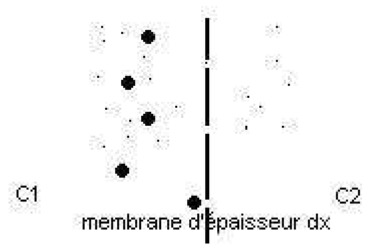
Il existe une **2ème LOI DE FICK** :

$$\boxed{D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}=\frac{\partial C}{\partial t}}$$

Il y a une variation temporelle et spatiale de la concentration (cette loi permet de calculer la concentration en n'importe quel point à n'importe quel moment).

C. La dialyse

1. Le phénomène



La diffusion à travers une membrane (dite dialysante) est la dialyse. La membrane laisse passer les petites molécules et retient les grosses. La diffusion est caractérisée par la formule :

$$\boxed{J=\frac{dn}{dt}=\frac{-D}{\Delta x}(C_2-C_1)}$$

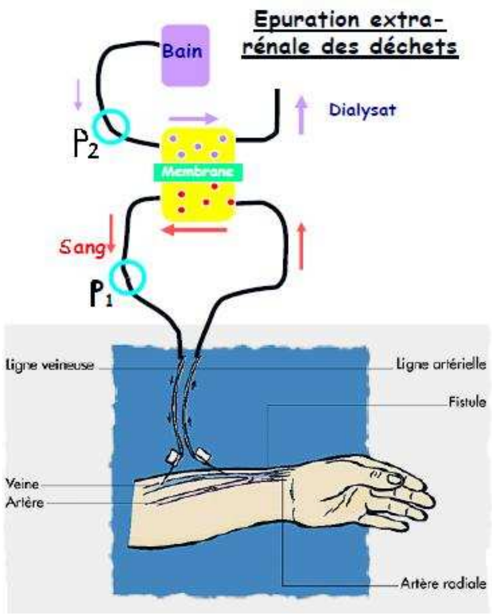
Avec $\frac{D}{\Delta x}$ la perméabilité diffusive de la membrane et Δx l'épaisseur de la membrane. La perméabilité dépend donc de la **diffusibilité d'un soluté** particulier et de l'**épaisseur de la membrane**.

2. La dialyse péritonéale

On réalise des dialyses pour les personnes ayant une déficience au niveau de leurs échanges membranaires. Pour ceci, on introduit du dialysat [liquide dont la composition est déterminée par des spécialistes] dans la cavité péritonéale, à travers le péritoine donc (qui est une membrane). Les déchets à éliminer sont transférés du sang vers le dialysat. On récupère ensuite le dialysat.

Cette méthode comporte néanmoins certaines limites. Il a y peu de sélectivité pour la masse moléculaire, ce qui fait qu'il y aura des pertes protéiques à compenser mais aussi que le sujet est plus exposé aux infections.

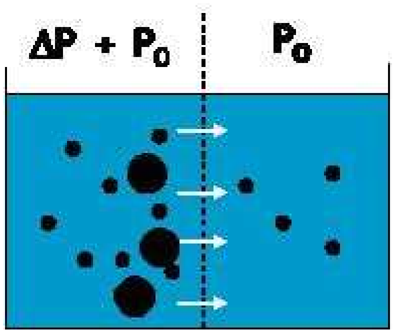
3. Le rein artificiel



On réalise une épuration extra-rénale des déchets. La membrane laisse passer les petites molécules comme l'urée et retient les plus grosses comme les protéines.
Les deux solutions ont la même quantité d'électrolytes pour éviter les échanges, mais la quantité de protéines présente dans le sang augmente la pression dans celui-ci et de l'eau passe la membrane par osmose (gradient de pression). La pompe P2 permet de donner plus de pression au dialysat et permet donc d'empêcher du liquide humain de sortir.

D. La filtration

La filtration est une diffusion à travers une membrane sous l'effet d'une différence de pression. Cette migration est limitée par le diamètre des pores.
On appelle ultrafiltration le tamisage à l'échelle moléculaire.



P_0 est la pression atmosphérique, de 1 bar.

Le débit de solvant $\frac{dV}{dt}$ vérifie la **LOI DE POISEUILLE** ci-dessous :

$$\boxed{\frac{dV}{dt}=\frac{-\pi \, \Delta P \, r^4}{8 \eta l} n}$$

n étant le nombre de pores et η la viscosité

On peut écrire aussi $J=\frac{dV}{dt}=-K_f \, x \, \Delta P$

K_f est la perméabilité hydraulique et $\boxed{K_f=\frac{\pi \, x \, r^4}{8 \eta l} n}$

Pour le soluté, on parle de coefficient de tamisage ou de **transmittance** T tel que :

$$\boxed{C=T \, C_0}$$

Si T = 1 : le soluté traverse la membrane comme le solvant.

Pour l'hémofiltration, il faut retenir qu'on induit une différence de pression de part et d'autre de la membrane, pour permettre une filtration sanguine. On réinjecte de l'eau et des électrolytes au patient,

► *Pour ce cours, il n'est pas utile de tout connaître par cœur. Il faut retenir les formules encadrées, surtout en thermodynamique, parce que vous reverrez le reste dans les cours à venir.*