



Les mélanges du froid

JEAN-MICHEL COURTY • ÉDOUARD KIERLIK

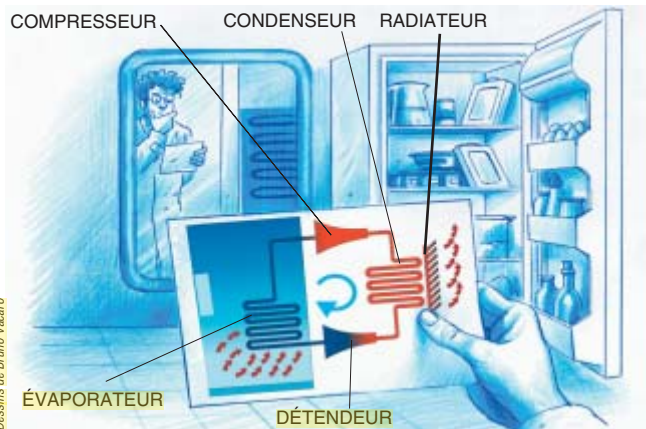
Nos réfrigérateurs fonctionnent bien grâce à des mélanges de bonne composition qui se liquéfient ou se solidifient comme des corps purs.

La transformation d'un solide en liquide (liquéfaction) et d'un liquide en vapeur (vaporisation) absorbe de la chaleur. Cette chaleur «latente» est prise à l'environnement, ce qui le refroidit. Quand on exploite cette propriété pour produire et conserver du froid, les produits changeant d'état doivent être faciles à obtenir, bon marché et inoffensifs ; en outre, les températures des changements d'états doivent être voisines de celles utilisées en réfrigération. Aucun corps pur ne vérifie tous ces critères et les frigoristes obtiennent un meilleur compromis avec des mélanges binaires particuliers : les azéotropes et les eutectiques.

Dans une chaîne frigorifique, un fluide réfrigérant extrait la chaleur d'une enceinte et l'évacue vers l'extérieur. D'abord liquide, le fluide est partiellement vaporisé dans le détendeur, puis parvient dans l'évaporateur, où il achève de changer d'état. Il absorbe ainsi la chaleur de l'enceinte. Comprimé, il est ensuite introduit à haute pression dans le condenseur, où il cède sa chaleur à un radiateur, avant de redevenir liquide. Puis le cycle reprend.

Un réfrigérateur met donc à profit la chaleur latente du fluide réfrigérant : la quantité de chaleur nécessaire pour le vaporiser. Ainsi l'ammoniac (NH_3) bout à -33°C sous une atmosphère. La chaleur latente de vaporisation d'un gramme d'ammoniac est de 1 300 joules, beaucoup plus grande que la «chaleur sensible» échangée lors de variation de température sans modification de l'état physique : il suffit ainsi de 130 joules pour abaisser de près de 60 degrés (de 25°C à -33°C) la température d'un gramme d'ammoniac gazeux.

Un bon fluide réfrigérant doit passer de liquide à vapeur à une pression supérieure à la pression atmosphérique et à une température inférieure à 0°C . Il doit aussi être stable chimiquement, non inflammable, non corrosif... et bon marché. Finalement, il ne doit pas être toxique.



Dans un réfrigérateur, la vaporisation d'un fluide absorbe la chaleur interne. Devenu gazeux, ce fluide est transporté à l'extérieur, où il cède sa chaleur avant de subir une compression et une condensation.

L'ammoniac est un corps pur doté des propriétés physiques appropriées ; toutefois son usage a été progressivement banni de nombreux systèmes, car il est toxique. Un autre corps pur, le dichlorodifluorométhane (CCl_2F_2) serait un liquide réfrigérant idéal, s'il ne faisait partie des «CFC» qui détruisent la couche d'ozone. Après l'interdiction des CFC en 1989, les frigoristes ont recherché une alternative. Comme aucun corps pur ne correspondait à leur «cahier des charges», ils se sont tournés vers les mélanges à deux composants.

DISTILLATEURS À LA RESCOURSSE

L'évaporation d'un mélange binaire est un phénomène plus complexe que celle d'un corps pur, car les deux composants ont des volatilités différentes. Les distillateurs exploitent cette différence pour distiller des «alcools forts». L'éthanol (l'alcool!) est plus volatil que l'eau. Sous la pression atmosphérique, il bout à $78,4^\circ\text{C}$, température nettement inférieure à 100°C . Pour cette raison, la vapeur qui surmonte un mélange alcoolique porté à ébullition, du vin par exemple, est enrichie en alcool.

Les distillateurs, après qu'ils ont récolté et malaxé leurs fruits, laissent fermenter plusieurs semaines le moût obtenu. Le jus qu'il en tire ensuite contient environ cinq pour cent d'éthanol, mais produit une vapeur «à 40 pour cent», c'est-à-dire huit fois plus riche en alcool que le liquide distillé. Cette proportion décroît ensuite à mesure que le jus s'appauvrit en alcool. Dans le même temps, sa température d'ébullition augmente en se rapprochant de celle de l'eau, 100°C . Quand la distillation commence, la température d'ébullition est de 90°C (5 pour cent d'alcool dans le jus). Le distillateur arrête l'ébullition quand la température d'ébullition vaut 95°C , car la proportion d'alcool dans la vapeur produite chute sous 20 pour cent (2,5 pour cent d'alcool dans le jus).



La distillation d'un jus alcoolique produit un nouveau mélange plus concentré en alcool. Le même phénomène se produit dans les circuits de réfrigération quand on y introduit un mélange mal proportionné.



Les plaques eutectiques du commerce sont des bouteilles aplaties emplies d'une saumure inoffensive et de concentration bien choisie.

L'AZÉOTROPE, IMITATION DE CORPS PUR

Précieux pour le distillateur, ce mécanisme est gênant pour le frigoriste. L'évaporateur fonctionne comme un alambic et «distille» le mélange binaire qui sert de fluide de refroidissement. Ce dernier s'y appauvrit en celui de ses composants le plus volatil. La composition du fluide réfrigérant varie d'un point à l'autre du circuit, ce qui modifie les températures de fonctionnement. En outre, des échanges gazeux intempestifs tendent à rétablir un mélange de proportion uniforme dans le circuit. Le rendement thermique est dégradé.

Ces désordres sont évités si l'on utilise certains mélanges binaires qui, comme un corps pur, ont une température d'ébullition constante. Les proportions d'un tel mélange binaire nommé azéotrope (du grec *zein* pour bouillir) sont précisément définies. Là encore, le cas du mélange d'eau et d'éthanol est éclairant : pour obtenir un alcool à 55 degrés, les distillateurs pratiquent une seconde distillation à partir du distillat de la première. En général, ils s'arrêtent là, trouvant sans doute la «boisson d'homme» obtenue assez virile. Dans les distilleries qui produisent de l'alcool à usage médical à partir des lies et d'autres résidus de la vinification, on enchaîne au contraire les distillations pour faire monter le degré d'alcool dans le distillat. Toutefois, aussi nombreux que soient les cycles, le mélange obtenu ne dépasse pas 95 pour cent d'alcool.

Pourquoi ? À cette concentration précise, la vapeur de distillation contient autant d'alcool que le mélange alcoolique distillé. La distillation ne modifiant plus les proportions du mélange, celui-ci bout à température constante comme un corps pur : il est azéotrope ! Dans le cas du mélange binaire azéotrope eau/éthanol, la température d'ébullition du liquide vaut 78,15 °C.

Les frigoristes utilisent les azéotropes, car ils garantissent une composition uniforme dans tout le circuit de refroidissement et ont une température de changement de phase fixe. Ils ont obtenu de nombreux fluides de refroidissement intéressants avec des hydrofluorocarbures ou «HFC», inoffensifs pour la couche d'ozone. Très utilisé dans les enceintes frigorifiques, l'«AZ-50» est un azéotrope obtenu à partir des hydrofluorocarbures C_2HF_5 et $C_2H_3F_3$ mélangés à parité. Il bout vers -47 °C sous une atmosphère.

GARDER AU FROID

Le froid produit, les frigoristes cherchent à le conserver. Leur objectif est de maintenir constante la température de l'enceinte frigorifique, sans pour autant faire fonctionner le système de réfrigération en permanence. À nouveau, la solution consiste à exploiter un changement d'état. Toutefois, pour gagner de la place (un gaz en occupe trop), les frigoristes exploitent la transition solide/liquide, plutôt que la transition liquide/gaz. La glace est efficace pour maintenir un espace à 0 °C. Sa chaleur latente de

liquéfaction est de 333 joules par gramme ce qui est considérable par rapport à nombre d'autres solides. Ainsi, tant qu'il subsiste de la glace dans l'enceinte, la chaleur qui y pénètre sert à la fondre et non pas à élever la température. Pour maintenir les enceintes frigorifiques aux températures de congélation, les frigoristes ont besoin de solides qui se liquéfient au-dessous de -18 °C. Une fois de plus, ils utilisent des mélanges.

L'eau salée semble être un bon candidat, car sa température de congélation est inférieure à 0 °C. Pourtant, elle n'est pas optimale, car elle ne gèle pas comme un corps pur : quand on congèle de l'eau de mer par exemple, on obtient des cristaux de glace pure flottant dans une saumure plus concentrée en sel. À mesure que la congélation progresse, la concentration saline augmente et la température diminue. À l'inverse, la température d'une «saumure congelée» augmente lors de sa fusion. Un tel mélange ne saurait maintenir une enceinte frigorifique à une température constante !

CONCENTRATION LIMITE

Remarquons que lors de la congélation d'eau salée, les deux phases en présence sont de compositions différentes et que, comme dans une distillation, la température évolue tout au long du processus. Quels mélanges jouent pour la congélation le rôle des azéotropes dans la distillation ? Ce sont les eutectiques (du grec *eutektos* pour «qui fond facilement»), des mélanges qui gèlent tels des corps purs. Comme eux, les eutectiques gardent une température et une composition constante pendant le changement d'état. Le plus connu des eutectiques est une saumure qui contient 22,4 pour cent de chlorure de sodium (NaCl) en masse et gèle à -21,6 °C. À cette forte concentration, elle prend en masse, donnant une «glace salée» de même composition que le liquide, et non plus une glace pure. On obtient des eutectiques dotés de températures de congélation variées à partir d'eau et de sels divers. Une solution contenant 19,5 pour cent de chlorure de potassium gèle par exemple vers -10 °C.

Pour notre part, nous connaissons les eutectiques sous le terme plus familier de «plaque eutectique». Les plus courantes ont la forme de bouteilles aplaties, dont on solidifie le contenu au congélateur avant de les emporter en pique-nique au fond de la glacière. Quant à eux, les professionnels du froid utilisent des plaques eutectiques dans leurs chambres frigorifiques afin d'espacer les périodes de fonctionnement du circuit de refroidissement. Grâce à elles, la température de la chambre reste constante tant que subsiste de l'eutectique solide à fondre. Quand ce n'est plus le cas, le système de réfrigération s'enclenche. Curiosités de laboratoire aux noms barbares, azéotropes et eutectiques font aujourd'hui partie de la vie quotidienne.

Yves ROCARD, *Thermodynamique*, 2^e édition, Masson, Paris, 1967.

Découpages articulés

JEAN-PAUL DELAHAYE

De nouvelles constructions géométriques posent la question : peut-on passer d'un polygone quelconque à un autre par un découpage articulé ?

Dans certains domaines mathématiques, les démonstrations sont ce que l'on nomme des « ânes qui trottent » : une fois l'énoncé formulé, une méthode s'impose qui amène doucement et sûrement la solution (les élèves moyens adorent et les bons s'ennuient). À l'opposé, d'autres domaines demandent imagination et créativité et aucune garantie de réussite ne peut être donnée. Les découpages géométriques minimaux appartiennent à ce second genre.

Les découpages géométriques permettent de passer d'un polygone à un autre de même aire en découpant le premier selon un nombre fini de pièces polygonales qui, correctement agencées, recomposent le second. Les mathématiciens Williams Wallace, Farkas Bolay et P. Gerwien (respectivement en 1831, 1832 et 1833) ont démontré indépendamment que cette redistribution est toujours possible et la démonstration du théorème est constructive, c'est-à-dire permet, dans chaque cas particulier, de construire un découpage. Partant, par exemple d'un triangle équilatéral avec pour objectif un carré de même aire, vous arriverez en suivant la méthode de la démonstration à un découpage du triangle en cinq pièces se redisant en carré. Il se trouve que le même découpage peut se faire avec seulement quatre pièces comme le proposa Henry Dudeney (1857-

1930) en 1902, aidé par C. McElroy un lecteur de sa rubrique d'énigmes mathématiques.

Comme aucun découpage du triangle en carré utilisant moins de quatre pièces n'a été proposé (on n'a cependant pas prouvé qu'un découpage à trois pièces était impossible), le record pour ce problème est donc 4. Des records analogues ont été établis pour de nombreux autres couples de polygones et sont recensés soit dans le classique livre de Harry Lindgren (1912-1992) intitulé *Recreational Problems in Geometric Dissection and How to Solve Them* (Dover Publication, 1972), soit dans le premier livre de Greg Frederickson *Dissection Plane and Fancy* (Cambridge Univ. Press, 1997).

La recherche de ces solutions minimales est difficile et d'une grande subtilité (mais, paradoxalement, les solutions sont compréhensibles par tous d'un seul coup d'œil). L'imagination créatrice est fortement sollicitée lors de la recherche. Cet art minimal des mathématiciens demande du génie, ce qui n'est peut-être pas, à notre avis, le cas de l'art minimal (aussi appelé minimalisme) auquel s'adonnent les peintres des tableaux monochromatiques (Yves Klein par exemple) et les sculpteurs proposant des « œuvres » réduites parfois à de simples demi-sphères (Max Bill).

1. LA TABLE DE JOOP VAN DER VAART est un découpage articulé du triangle équilatéral en carré. Cette table, et une tirelire originale Amro, sont visibles sur le site : <http://www.cs.purdue.edu/homes/gnf/book2/Booknews2/jooppic.html>. Sur le schéma du haut, on a représenté la méthode de Lindgren utilisant des frises pour trouver le découpage.

TABLES TRANSFORMABLES

La dissection pour passer du triangle équilatéral au carré est remarquable, car elle possède une propriété inattendue : certains coins des quatre pièces de la dissection peuvent être liés par des charnières, le tout formant une sorte de collier à quatre grosses perles polygonales. L'assemblage articulé se plie en carré ou en triangle selon la façon dont on fait jouer les articulations, dans un sens ou dans un autre.

Cette merveilleuse propriété a suggéré à Joop Van Der Vaart la construction d'une table qui selon le nombre de vos invités permet de les asseoir autour d'un carré ou autour d'un triangle équilatéral. De petites difficultés pratiques subsistent quant à la disposition des pieds représentés sur la photographie ci-contre. Une

