

IDÉES DE PHYSIQUE

Les chauffeuses chimiques

La solidification retardée d'un liquide offre un moyen de stocker de la chaleur et de la restituer au moment voulu.

Jean-Michel COURTY et Édouard KIERLIK

La neige tombe, les mains commencent à s'engourdir et le refuge est encore loin. Le randonneur sort alors de son sac à dos une pochette en plastique, remplie d'un liquide transparent, et appuie sur un petit disque métallique placé à l'intérieur : le liquide commence à se solidifier tout en dégageant une douce chaleur. Le nom de « chauffeuse chimique » donné à ce dispositif évoque une réaction chimique. Pourtant, son fonctionnement met en jeu un phénomène purement physique – la surfusion –, qui permet de stocker de l'énergie sous forme thermique et de la restituer quand on le souhaite.

Stocker de la chaleur dans un mur

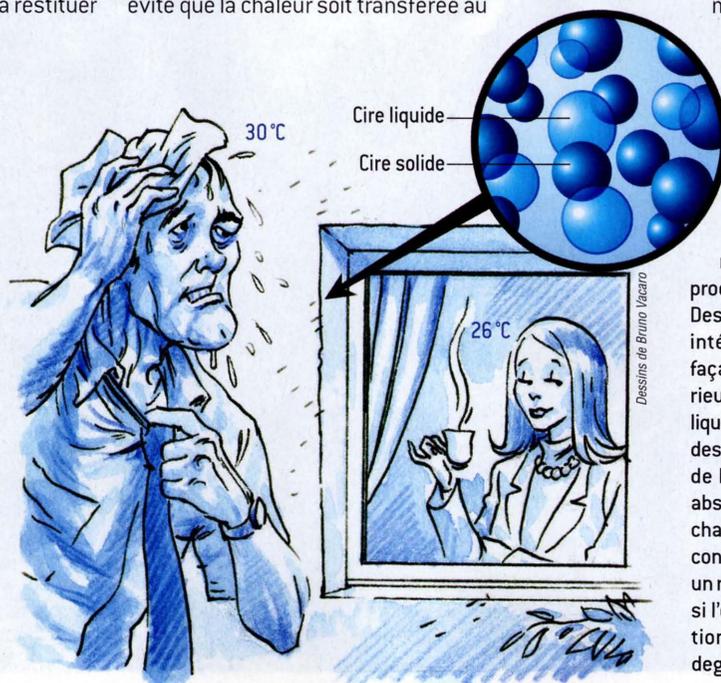
Lors d'un changement de phase, par exemple la fusion d'un solide en liquide, la température reste constante, mais des quantités considérables d'énergie sont mises en jeu. Ainsi, la chaleur latente de fusion de la glace, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour faire fondre (à 0 °C) un kilogramme de glace, représente près de 0,1 kilowattheure, soit assez pour porter à ébullition un litre d'eau initialement à tempéra-

ture ambiante. La fusion est une transformation réversible : toute la chaleur cédée au matériau pour le faire fondre est restituée lors de la solidification. Il s'agit donc là d'une forme de stockage d'énergie bien adaptée lorsqu'on a affaire à des comportements thermiques cycliques.

La Société BASF commercialise ainsi *Micronal*, une cire enrobée dans des microcapsules de polymère que l'on peut incorporer dans des matériaux de construction. Quand sa température atteint 26 °C, la cire fond jusqu'à se liquéfier et absorbe de la chaleur à température constante, ce qui évite que la chaleur soit transférée au

bâtiment (voir la figure 1). L'été, on peut ainsi avoir trois à quatre degrés de moins par rapport à un bâtiment ordinaire. La nuit, il suffit que la température extérieure passe sous les 26 °C pour que la cire recristallise et soit prête pour une nouvelle journée.

Dans certaines conditions, il arrive que, porté à une température inférieure à celle de solidification, le liquide... reste liquide : ce phénomène de retard à la solidification est aussi nommé surfusion. On en a un exemple avec les pluies verglaçantes. Alors qu'il fait moins de 0 °C, les gouttelettes d'eau demeurent liquides, jusqu'au moment de l'impact sur le sol glacé où elles se transforment instantanément en glace. De tels retards sont en



1. UNE CIRE qui se liquéfie à 26 °C est à la base de matériaux de construction procurant du confort thermique. Des microcapsules de cire sont intégrées aux matériaux de la façade. Si la température extérieure dépasse 26 °C, la cire se liquéfie dans une partie au moins des microcapsules. La transition de l'état solide à l'état liquide absorbe une quantité notable de chaleur et se fait à température constante. On peut ainsi amortir un réchauffement temporaire et, si l'on compare à une construction usuelle, gagner quelques degrés de fraîcheur.

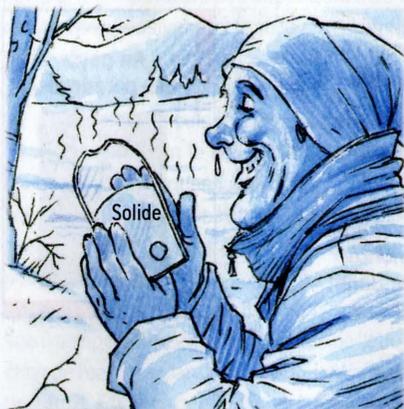
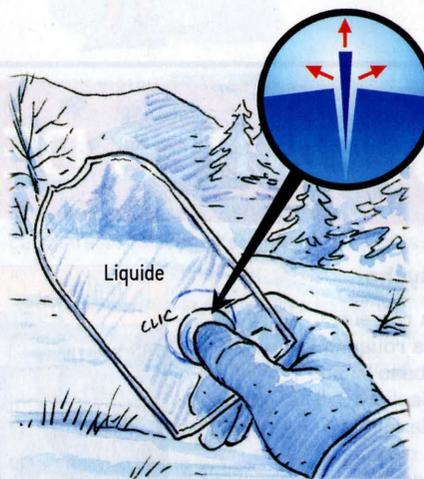
général des nuisances dans les applications, car, le plus souvent, le changement de phase a lieu de façon intempestive. L'eau pure peut ainsi rester liquide jusqu'à -39°C , mais le moindre contact avec un corps solide la fait geler.

Ce phénomène peut cependant être retourné à notre avantage s'il est contrôlé. On se débarrasse alors de la contrainte physique qui impose qu'à pression donnée, le changement d'état ait lieu à une température bien précise. Certains matériaux sont particulièrement adaptés. On sait depuis plus d'un siècle qu'une solution d'acétate de sodium (CH_3COONa) reste liquide bien au-dessous de la température de solidification (54°C pour une solution à 20 pour cent) si on la prépare dans un récipient propre et si on la refroidit lentement. C'est cette propriété qu'exploitent les chauffeuses chimiques, avec lesquelles on traite les hypothermies, atténue les douleurs musculaires, réchauffe des boissons, etc.

Une solidification retardée

Une chauffeuse est constituée d'une enveloppe souple de plastique qui contient une solution aqueuse à 20 pour cent d'acétate de sodium. En appuyant sur une pastille métallique placée à l'intérieur, on déclenche la solidification de la solution, ce qui libère de l'ordre de 40 kilojoules (de quoi faire gagner 20 degrés à un demi-litre d'eau). La solidification s'amorce à partir de la pastille et restitue l'énergie qu'il a fallu fournir au matériau pour le faire fondre. Localement, la solution s'échauffe jusqu'à la température normale de solidification (54°C) et, au bout de quelques secondes, il s'est formé une structure solide poreuse contenant encore du liquide. Ce liquide se solidifie ensuite progressivement à mesure que la chauffeuse cède de la chaleur à l'extérieur.

Après utilisation, on peut régénérer la chauffeuse en faisant fondre le solide obtenu, par exemple dans un bain d'eau bouillante. On laisse alors le matériau doucement refroidir : sans perturbation exté-



rieure, il peut rester liquide jusqu'à une température de -120°C !

Comment s'explique un tel retard à la solidification ? La réponse réside dans les mécanismes de croissance des solides à l'échelle moléculaire. Grâce à leurs collisions, les molécules forment des agrégats qui peuvent croître ou au contraire fondre en taille au cours du temps. Au-dessus de la température de solidification, il ne se forme aucun agrégat ayant la structure du solide. Au-dessous, il s'en forme, mais ceux-ci disparaissent s'ils ne dépassent pas une taille critique, au-delà de laquelle ils continuent à croître indéfiniment. Si la température n'est pas assez basse, aucun germe de solide n'atteint la taille critique et le matériau reste liquide. En revanche, si l'on ajoute un agrégat solide assez gros dans le fluide, ce dernier se solidifie immédiatement.

Des germes solides éjectés

Pour provoquer de façon certaine la solidification, il faut donc favoriser la création d'un germe. Pour ce faire, le plus simple est de perturber le milieu en y créant une surpression. Avec de l'eau surfondue, il suffit de froter un agitateur : les ondes sonores du grincement suffisent à déclencher la solidification. Avec l'acétate de sodium cependant, rien n'y fait (il faudrait une surpression de l'ordre de 5 000 atmosphères à 20°C) ; tant mieux, car cela permet de stocker des chauffeuses sans craindre que leur liquide cristallise au moindre choc ou bruit.

Comment alors déclencher la solidification de l'acétate de sodium ? La solution

2. LA CHAUFFERETTE CONTIENT une solution d'acétate de sodium en surfusion (c'est-à-dire un liquide plus froid que sa température nominale de solidification, qui est de 54°C) et un disque métallique incurvé gravé de petites marques. Les craquelures du disque contiennent de petits morceaux solides d'acétate de sodium, qui constituent des germes de solidification (*en haut*). En appuyant sur le disque, celui-ci se déforme et des germes sont éjectés dans le liquide environnant (*au milieu*). Le liquide se solidifie alors à partir des germes ; cette solidification retardée dégage de la chaleur (*en bas*).

LES AUTEURS



Jean-Michel COURTY
et Édouard KIERLIK
sont professeurs de physique
à l'Université Pierre
et Marie Curie, à Paris.

✓ BIBLIOGRAPHIE

M. A. Rogerson et S. S. S. Cardoso,
*Solidification in heat packs -
I. Nucleation rate ; II. Role of
cavitation ; III. Metallic Trigger,*
*American Institute of Chemical
Engineers Journal*, vol. 49,
pp. 505-529, 2003.

réside dans le petit disque métallique incurvé placé dans la chaufferette. Ce n'est pas le clic brutal, créé en appuyant dessus, qui provoque la solidification.

L'explication est ailleurs. Le disque, de deux centimètres de diamètre, est flexible et gravé de nombreuses indentations. Dans les craquelures microscopiques de sa surface, des germes solides d'acétate de sodium peuvent se loger. Comme l'ouverture de ces craquelures est très petite, le contact des germes avec le liquide est limité et n'induit pas sa solidification. Parfois, la taille du germe entier dépasse la valeur critique. Or une déformation du disque a pour effet d'éjecter dans la solution de nombreux germes, dont certains sont alors assez grands pour amorcer la solidification [voir la figure 2].

Par ailleurs, au fond d'une craquelure, les conditions sont telles que le germe solide reste stable, même à température élevée. Par conséquent, lors de la régénération de la chaufferette, il reste toujours de l'acétate de sodium solide au fond des interstices. Si on élimine tout germe solide, par exemple en lavant avec soin le disque, celui-ci est désactivé : sa flexion ne provoque plus de solidification. Si, ensuite, on solidifie la chaufferette par un autre moyen, le disque est réactivé, car de nouveaux germes apparaissent au sein des interstices. Les chaufferettes chimiques sont ainsi des dispositifs robustes : d'une part, leur liquide est insensible aux perturbations mécaniques et ne se solidifie que lorsqu'on y ajoute des germes ; d'autre part, cet ajout est facile à contrôler. ■