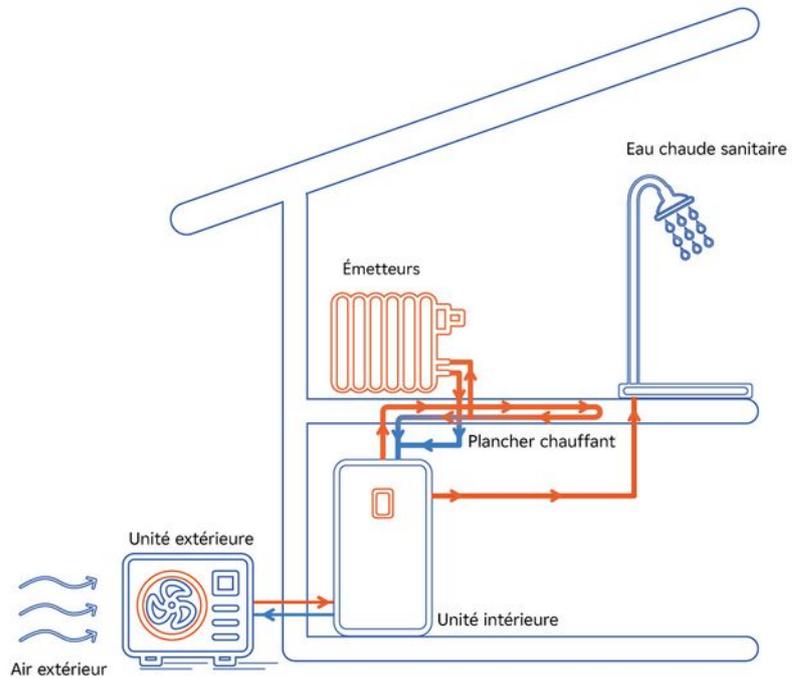


CHAPITRE 7 : CHANGEMENTS D'ÉTATS DE LA MATIÈRE

Les pompes à chaleur utilisent des fluides frigorigènes pour absorber de l'énergie thermique à l'extérieur et la libérer dans une habitation, une piscine, une voiture électrique ...

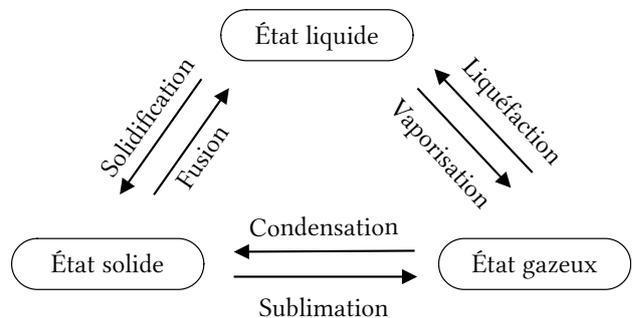
Dans ces installations les fluides frigorigènes circulent en circuit fermé et subissent des changements de pression et de température ce qui conduit à des changements d'état et des échanges d'énergie.



Comment de tels changements d'états sont possibles et quelles sont les énergies en jeu ?

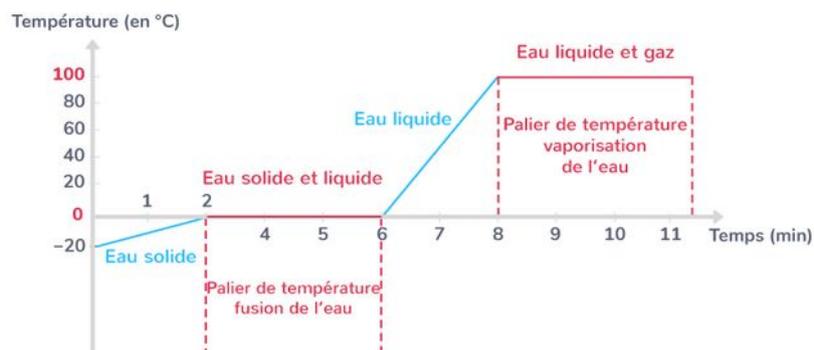
1 États de la matière à l'échelle macroscopique

L'état physique d'un corps pur dépend de sa pression et de sa température. On distingue 3 états physiques de la matière : solide, liquide, gaz (=vapeur). Il est possible de passer de l'un à l'autre grâce à 6 changements d'états.



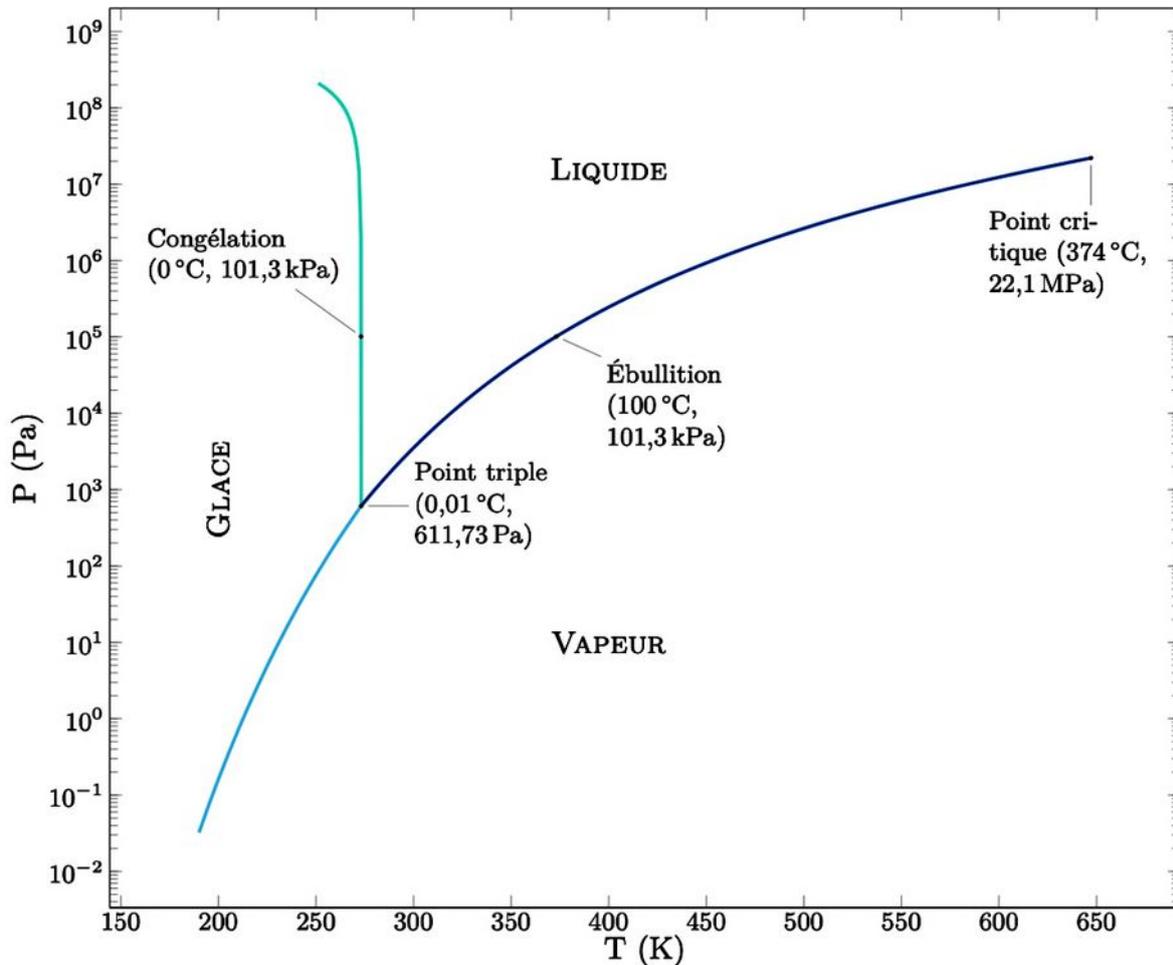
Le changement d'état d'un corps pur se fait à une température constante qui ne dépend que de la pression. On parle de palier de température.

Exemple : courbe de température d'un glaçon lorsqu'on le réchauffe



Les domaines correspondant aux 3 changements d'état et frontière appelées **courbes de changement d'état** peuvent être représentés sur un diagramme de la « pression en fonction de la température » $P=(T)$ aussi appelé **diagramme d'état** ou de phase.

Exemple : diagramme de phase de l'eau pure.



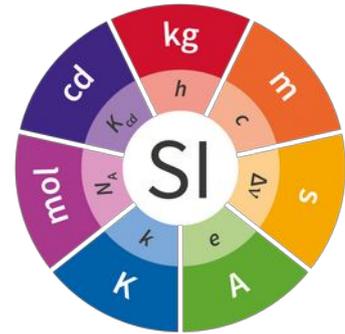
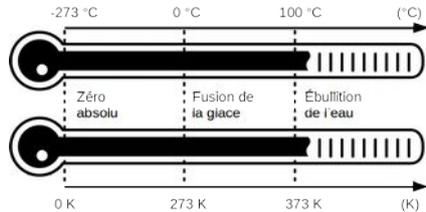
Sur le diagramme de phase, un point de coordonnée (P,T) peut se situer :

- **Dans un domaine** délimité par les courbes de changement d'état.
→ Dans ce cas le corps pur se trouve sous **1 seul état**.
- **Sur une courbe** de changement d'état.
→ Dans ce cas le corps pur se trouve sous **2 états qui coexistent**.
- **Sur le point triple**.
→ Dans ce cas le corps pur se trouve sous **3 états qui coexistent**.

À propos des axes :

- L'axe des abscisses (horizontal) est généralement gradué en Kelvin (K) ou degrés Celsius °C.

L'échelle des Kelvin correspond à l'échelle des degrés Celsius dont l'origine est décalée de + 273 : $T(K) = T(^{\circ}C) + 273$



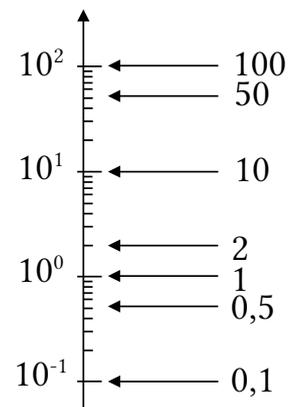
Les 7 unités de base du système international d'unité

L'unité du système international (USI) pour les températures est le Kelvin.

- L'axe des ordonnées (vertical) est généralement gradué en Pascal Pa, MégaPascal MPa, bar ou atmosphère atm.

1 bar = 10⁵ Pa 1MPa = 10⁶ Pa 1 atm = 101 325 Pa ~ 1 bar

Pour pouvoir faire apparaître les pressions les plus élevées sans « écraser » les pressions les plus faibles, l'axe des ordonnées utilise souvent une échelle logarithmique. Le passage d'une graduation principale à l'autre se fait en multipliant par un facteur 10, les graduations secondaires ne sont plus régulièrement espacées.



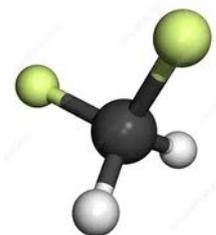
L'unité du système international (USI) pour les pressions est le Pascal.

Application 1 : Le R410a est un fluide frigorigène composé à 50 % de difluorométhane et à 50 % de pentafluoroéthane. Il a longtemps été utilisé dans les pompes à chaleurs. Cependant son potentiel de réchauffement global (PRG) est 2088 fois supérieur à celui du dioxyde de carbone.

Une bonne alternative est le R32 (100 % Difluorométhane) avec un PRG de 675.

Ces 2 gaz seront ensuite interdits à partir de 2025 et 2030 (règlement F-gaz européen).

On donne ci-dessous une partie des diagrammes de phase du R410a (à gauche) et du R32 (à droite).



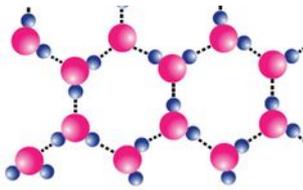
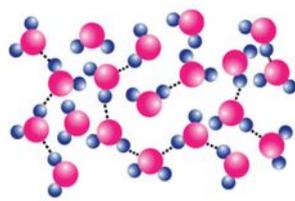
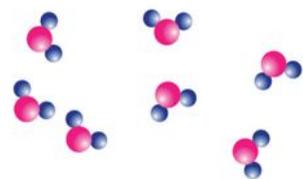
Molécule de difluorométhane

★ Vidéo : Un liquide qui gèle et qui bout en même temps ?

★ Vidéo : Ni liquide ni gaz, le fluide supercritique.



2 Interprétation des changements d'états

État physique	Solide	Liquide	Gaz
Structure macroscopique	 Compact	 Compact	 Dispersé
Structure microscopique (... = liaisons intermoléculaires)	 Ordonnée	 Désordonné	 Désordonné
Liaisons et agitation	Liaisons intermoléculaires très nombreuses. Faible agitation thermique des molécules.	Liaisons intermoléculaires nombreuses mais forte agitation thermique des molécules	Liaisons intermoléculaires inexistantes et très forte agitation thermique des molécules.

Il faut distinguer :

- les **liaisons intramoléculaires** entre les atomes aux seins des molécules.
- les **liaisons intermoléculaires**, plus faibles, entre les molécules.

Lors d'un changement d'état physique, aucune liaison intramoléculaire n'est rompue.

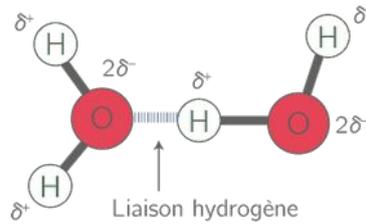
Exemple : la liaison hydrogène, une liaison intermoléculaire

Au sein des molécules certains **atomes** (N, O, F, Cl, Br) sont dits **électronégatifs**. Ils sont tous situés en haut à droite du tableau périodique. Ces atomes ont tendance à attirer vers eux les électrons, de charge négative, qui composent les liaisons qu'ils forment avec les autres atomes.

Ils acquièrent donc une **charge partielle négative δ^-** au détriment des éventuels **atomes d'hydrogène H** avec lesquels ils partagent une liaison qui se retrouvent **chargés partiellement positivement δ^+** .

Les charges partielles δ^- (de N, O, F...) et δ^+ (de H) s'attirent : on parle de liaison hydrogène.

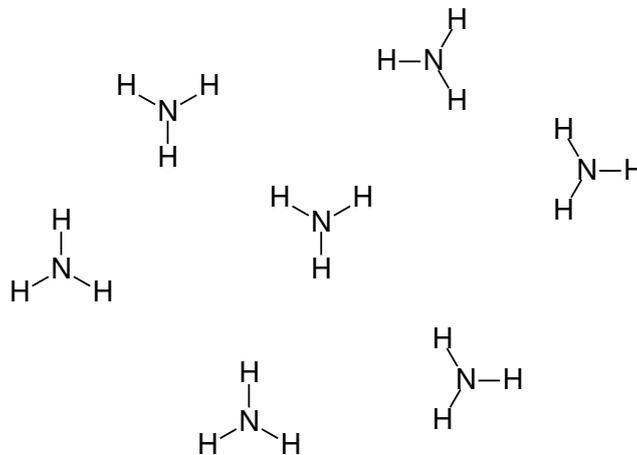
Schématisme d'une liaison hydrogène entre 2 molécules d'eau :



Application 2 : Le fluide R717 est en réalité de l'ammoniac NH_3 . Utilisé dès les années 1850 comme fluide frigorigère il a été délaissé en raison des risques qu'il présente (voir pictogrammes ci-dessous).



Cependant, avec un PRG de 0, il fait figure d'alternative aux fluides fluorés et chlorés qui possèdent des PRG bien supérieurs. On donne ci-dessous la représentation de plusieurs molécules d'ammoniac.



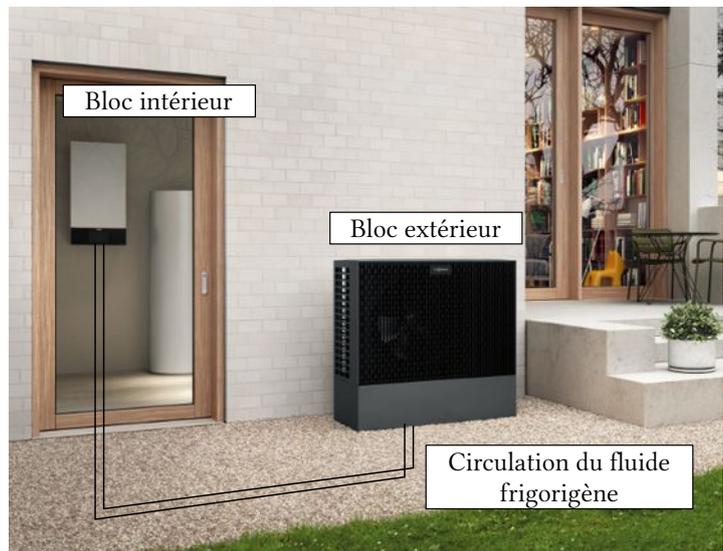
1. Quelles sont les significations des pictogrammes associés à l'ammoniac ?
2. Représente, en pointillés, des liaisons hydrogène entre les molécules d'ammoniac ci-dessus.
3. Lors de la vaporisation de l'ammoniac, toutes les liaisons N-H sont-elles brisées ?

Pour passer d'un état ordonné à un état plus désordonné, il faut rompre des liaisons intermoléculaires. Cela consomme de l'énergie thermique. C'est le cas de la vaporisation, fusion et sublimation. On parle de transformations **endothermiques** (=qui absorbe de l'énergie).

À l'inverse le passage d'un état désordonné à un état ordonné libère de l'énergie thermique. C'est le cas de la liquéfaction, solidification et condensation. On parle de transformations **exothermiques** (= qui libère de l'énergie).

Application 3 : Les pompes à chaleur air-eau « split » sont composés de 2 blocs. Un bloc extérieur chargé de puiser de l'énergie thermique dans l'air extérieur et un bloc intérieur chargé de restituer cette énergie à l'eau de chauffage.

Entre les 2, un fluide frigorigène circule en boucle et se trouve à l'état vapeur et/ou liquide suivant sa position dans le circuit.



1. Quel changement d'état le fluide doit-il subir dans le bloc extérieur ? Et dans le bloc intérieur ?
2. Lorsque les températures extérieures descendent en dessous de 5 °C du givre peut se former sur le bloc extérieur de la pompe à chaleur. Comment l'expliquer ?

★ Vidéo : résumé de cours en vidéo + compléments sur les fluides supercritiques

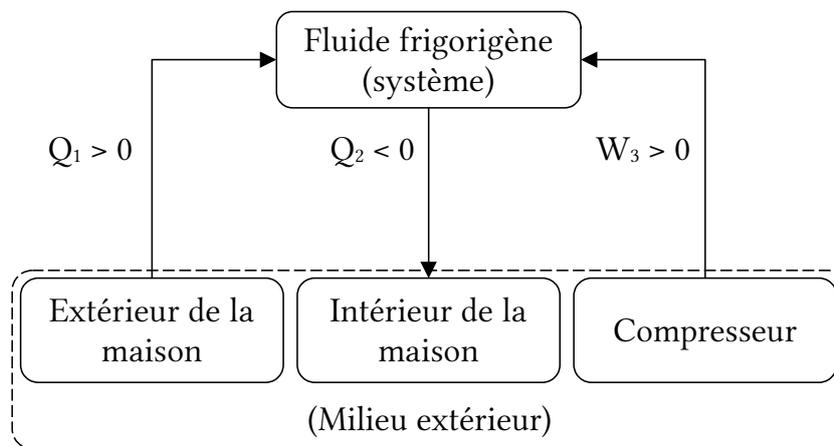


3 Échange d'énergie lors d'un changement de température ou d'état

En thermodynamique l'objet étudié est appelé **système thermodynamiques**. Les **échanges d'énergies** entre le système et le **milieu extérieur** peuvent être :

- **positif** : le système **gagne** de l'énergie
- **négatif** : le système **perd** de l'énergie

Exemple : Signes des échanges d'énergies thermique (Q) et mécanique (W) avec le fluide frigorigène dans une pompe à chaleur



3.1 Changement de température sans changement d'état

Considérons un système thermodynamique qui subit une **variation de température sans changement d'état**. On peut écrire :

$$Q = m \times c_m \times (\theta_f - \theta_i)$$

- Q est l'énergie échangée par le système (en J)
- m est la masse du système (en g)
- c_m est la capacité thermique massique du système (en $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$).
C'est l'énergie qu'il faut fournir à 1 g du système pour augmenter sa température de 1 °C.
- $\theta_{\text{finale}} - \theta_{\text{initiale}}$ est la variation de température du système (en °C)

Remarque : Étant donné qu'une variation de température de 1 °C est équivalente à une variation de 1 K. Dans la relation précédente, les températures peuvent être exprimées en K. La capacité thermique massique peut être convertie des $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ aux $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ de manière transparente (même valeur).

3.2 Changement d'état sans changement de température

Considérons un système thermodynamique constitué d'un corps pur qui **change d'état sans subir de changement de température**. Il échange une énergie Q_{ce} avec l'extérieur. On peut écrire :

$$Q_{ce} = m \times L_{ce}$$

- Q_{ce} est l'énergie échangée par le système lorsqu'il change d'état (en J)
- m est la masse du système (en g)
- L_{ce} est l'énergie massique de changement d'état (en $J \cdot g^{-1}$).

C'est l'énergie libérée ou absorbée par 1 g du système lorsqu'il change d'état.

Lorsqu'un changement est **endothermique**, son **énergie massique de changement d'état** est **positive**. Lorsqu'il est **exothermique**, son **énergie massique de changement d'état** est **négative**.

Exemple : Pour vaporiser de l'eau, il faut lui fournir de l'énergie. L'énergie massique de vaporisation de l'eau, à une pression de 1 bar, vaut $L_{vap} = 2\,264 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. Pour la liquéfier il faut que l'eau perde de l'énergie. L'énergie massique de liquéfaction de l'eau vaut $L_{liq} = -2\,264 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.

De même $L_{fus} = -L_{sol} = 334 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.

Application 4 : La norme NF EN 14511 définit les conditions d'essais pour mesurer les performances d'une pompe à chaleur. Elle stipule que les fabricants doivent communiquer les performances de chauffage en



Unité extérieure

- 1 Évaporateur à lamelles ondulées pour augmenter l'efficacité
- 2 Ventilateur modulant à courant continu à économie d'énergie
- 3 Compresseur à double piston rotatif
- 4 Échangeur de chaleur intermédiaire
- 5 Condenseur

régime A7/W35, DT 5K soit une température de l'air extérieur de $7 \text{ }^\circ\text{C}$, une température de départ de l'eau de chauffage de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ et un retour d'eau de chauffage de $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dans ce régime, le modèle illustré ci-dessus est capable de réchauffer l'eau du circuit de chauffage avec un débit de 700 L/h (soit 700 kg/h) en consommant une puissance électrique de $P_{elec} = 890 \text{ W}$.

Elle utilise le R290 (propane) comme fluide frigorigène. Son énergie massique de liquéfaction est de $L_{vap} = -315 \text{ kJ/kg}$ (à $35 \text{ }^\circ\text{C}$)

1. Calcule l'énergie thermique cédée à l'eau de chauffage en 1 h en régime A7/W35, DT 5K. Déduis en la puissance P_{th} de cette pompe à chaleur dans ce régime.

