

Point triple de l'azote

Matthieu Schaller et Xavier Buffat

matthieu.schaller@epfl.ch

xavier.buffat@epfl.ch

24 octobre 2007

Table des matières

1	Introduction	2
2	Méthode	2
2.1	Matériel à disposition	2
2.2	Mesure du point triple	2
2.3	Entrée d'azote froid	3
3	Résultats	3
3.1	Mesure du point triple	3
3.1.1	Sans brassage du dewar	3
3.1.2	Avec brassage du dewar	5
4	Discussion	5
4.1	Point triple	5
4.2	Introduction d'azote	7
4.3	Température minimale	7
5	Conclusion	8

1 Introduction

De nos jours, on sait que les états de la matière ne sont pas limités à trois. Toutefois, seules trois de ses phases peuvent coexister dans un équilibre thermique. En effet, en reportant dans un diagramme de phase, l'évolution de la pression en fonction de la température en observant une matière dont deux phases coexistent, on observe trois courbes ayant visiblement un seul point d'intersection. Ces trois courbes sont les courbes de sublimation, de fusion et d'évaporation. En effet, ces courbes délimitent les conditions sous lesquelles la matière se trouve dans un des états. Ainsi, l'intersection correspond aux conditions auxquelles les phases gazeuse, liquide et solide coexistent, c'est ce qu'on appelle le point triple.

L'azote se solidifie à environ -195.8°C , Ainsi on peut supposer que le point triple se trouve à une température environnante, voir plus basse. On peut parcourir les courbes du diagramme de phase en variant la pression dans une enceinte à volume constant contenant de l'azote liquide et en déduire la valeur du point triple de l'azote, qui est le but de cette expérience.

2 Méthode

2.1 Matériel à disposition

Afin d'avoir une enceinte à volume constant thermalisée au maximum, on utilisera un dewar étanche, contenant un mélangeur, un thermomètre à résistance platine, un manomètre et étant relié à une pompe à palettes et à un réservoir d'azote externe.

2.2 Mesure du point triple

On met de l'azote liquide dans le dewar, puis on diminue la pression dans le dewar en actionnant la pompe à palettes. Le liquide s'évapore en surface afin de maintenir la pression vapeur normale, et donc perd de l'énergie, donc de la chaleur. À une pression de 10 Torr , la phase liquide de l'azote disparaît complètement au profit du solide. En laissant le système à l'air ambiant, il se réchauffe gentiment, ce qui permet d'observer l'évolution de la température et de la pression. On relève simultanément la température et la pression à plusieurs reprises et, en reportant ces valeurs dans un diagramme pression-température, on obtient le diagramme de phase. Dans une deuxième expérience, on enclenche un mélangeur dès la disparition de la phase solide, afin d'obtenir une température plus homogène dans le dewar.

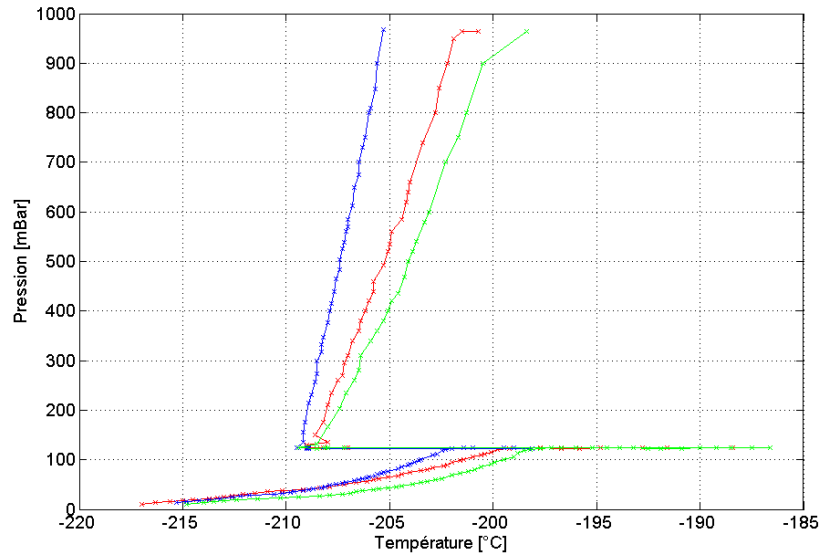


FIG. 1: *évolution de la température et de la pression sans mélange dans le dewar*

2.3 Entrée d'azote froid

Après avoir pompé dans le dewar jusqu'à une pression de 10 Torr, on ouvre une vanne le reliant au réservoir d'azote externe afin de rétablir la pression atmosphérique dans le dewar et on observe le comportement du système.

3 Résultats

3.1 Mesure du point triple

3.1.1 Sans brassage du dewar

La figure 1 représente trois mesures sans utilisation du mélangeur. On constate que les trois mesures diverge pour des pressions haute, mais coincide parfaitement lors de la discontinuité à ~ 125 mbar. Cette horizontale correspond à une variation de la température à pression constante. C'est à ce moment la que l'on constate l'apparition d'azote liquide dans le dewar. Toutefois, la température sur cette horizontale est imprécise car le thermalisation entre le thermomètre et le solide est difficile, la mesure de la température est meilleur lorsque le niveau de liquide atteint le thermomètre. Ains le point

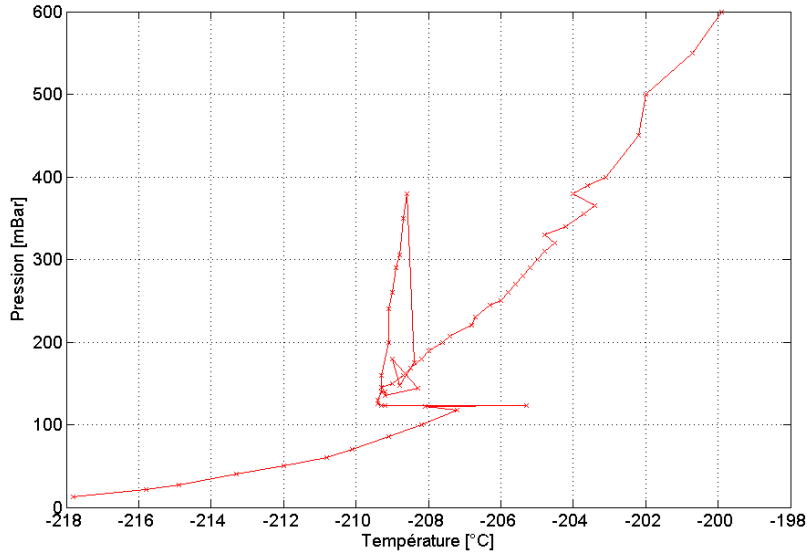


FIG. 2: évolution de la température et de la pression avec mélange dans le dewar

triple se trouve au coude de la courbe qui est un point commun à toute les mesures et qui correspond à une température de -208 ± 2 °C et une pression de 205 ± 4 mbar. La valeur tabulée est de -210 °C et 128.68 mbar. Cette mesure permet aussi de calculer la température minimale que peu atteindre le système. En effet, on sait que :

$$T_{min} = \left(\frac{1}{T_0} - \frac{R}{L_s} \text{Log} \frac{P_{min}}{P_0} \right)^{-1} \quad (1)$$

ou R est la constante des gaz parfait, P_0 la pression atmosphérique, T_0 la température d'ébullition à pression atmosphérique et L_s est donné par l'expression :

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} \approx \frac{dp}{dT} = \frac{L_s \cdot p}{R \cdot T^2} \quad (2)$$

Ainsi en considérant le point 40 mbar et -209 °C, on tire L_s de l'équation 2 et on obtient, en utilisant l'équation 1, une température minimum de -244.5 ± 10 °C, se qui approche bien à la réalité, car la température minimum obtenue est de -217 °C.

3.1.2 Avec brassage du dewar

L'allure de la courbe est la même que sans le brassage dans un premier temps, puisque la première partie de l'expérience est la même. Toutefois, en démarrant le mélangeur, on constate une chute de la pression à température quasi constante, qui correspond à un retour sur la courbe proche du point triple. La courbe obtenue ensuite est différente de la première car le liquide est en équilibre avec le gaz, et donc cette courbe correspond à la courbe fusion du diagramme de phase.

4 Discussion

4.1 Point triple

Les valeurs que nous avons obtenus pour le point triples sont tout à fait acceptables si on les compare aux valeurs officiellement tabulées. On remarque par contre que les courbes du diagramme TP ne se superposent pas bien, il y a donc de grosses incertitudes dans les mesures qui sont effectuées. On peut invoquer plusieurs causes à ces erreurs.

En premier lieu, il faut penser à la mesure de la température. Le TP précédent nous a en effet montré que les appareils de mesure étaient certes précis mais en tout cas pas infaillible. Il y a donc une incertitude sur la valeur mesurée. De plus, un thermomètre ne mesure que sa propre température ; il faut donc qu'il se thermalise avec le système. La thermalisation n'est pas instantanée, il y a donc un certain retard entre la température réelle du milieu et celle que l'on mesure, de plus en phase solide la thermalisation est plus difficile car le contact est plus réduit entre la sonde et l'azote. Il faut encore ajouter à cela que la température n'est certainement pas uniforme dans tout le dewar. L'utilisation d'un mélangeur améliore ce point, mais en phase solide, on ne peut rien faire. Toujours sur la mesure de la température, on peut ajouter le fait que la sonde est une résistance et qu'elle dissipe donc un peu d'énergie thermique. Même si cela est faible il y a une petite influence car l'énergie interne du système est également faible.

La deuxième cause d'incertitude est la mesure de pression. La pression n'est pas forcément uniforme dans tout le récipient et la valeur obtenue est seulement locale. L'instrument a aussi une certaine inertie qui nuit à la coordination des mesures surtout si elles s'enchaînent rapidement.

Une autre grosse source d'incertitude est le manque d'isolation du système. En effet les bouchons ne sont pas forcément complètement isolants, il peut donc y avoir des échanges de matières avec l'extérieure. De plus en ajoutant de l'azote entre les séries de mesure, de l'air entre dans le système. Comme

l'air contient de l'eau, celle-ci condense et se solidifie même lorsqu'on descend la température ; il n'y a donc pas que de l'azote dans le récipient. En partant dès le départ avec une grande quantité d'azote et en utilisant de meilleurs bouchons, ce point pourrait être certainement amélioré.

Le système n'est pas non plus isolé contre les échanges thermiques. Par les parois, les sondes ou le mélangeur, une partie de l'énergie thermique peut sortir ou entrer et donc accélérer ou ralentir les processus. A nouveau une meilleure isolation permettrait un meilleur résultat.

Finalement, il y a les erreurs dues aux expérimentateurs. Il est difficile de noter toutes les valeurs surtout dans les changements rapides, la valeur est d'autant moins précise. L'utilisation d'un traceur XY améliorerait grandement ce point. Nous n'avons pas non plus calibré les instruments (C'était déjà fait), nous ne savons donc pas dans quelle mesure l'erreur systématique qui peut en découler est grande.

Toutes ces incertitudes expliquent donc pourquoi nos courbes sur le diagramme des phases ne sont pas superposées.

Nous avons en particulier constaté que nos mesures faisaient un saut. Dans un premier temps la température augmentait avec la pression, puis la pression stagnait aux alentours de 125 *mbar* avant que la pression ne fasse tout d'un coup un saut de 25 ° vers le bas. Après le saut apparaissait la phase liquide. Une explication possible de ce phénomène est que la transition de phase ne se fait pas instantanément. En effet pour amorcer la transition de phase, il faut un déclencheur, une sorte d'étincelle qui permet juste de faire le saut d'énergie nécessaire à la fusion. Une fois qu'une perturbation a été créée quelque part, elle se propage et permet à tout le système de fondre. Comme il n'y a pas ou très peu de perturbation dans le système, la température augmentait, ce qui diminuait la « hauteur » du saut d'énergie à effectuer jusqu'à ce qu'il entre dans le domaine des fluctuations naturelles des petites perturbations. Il s'ensuit alors une réaction en chaîne très rapide dans le système qui fait fondre une bonne partie de l'azote. On est alors au point triple, point de référence très important puisque c'est à partir de celui de l'eau qu'est défini l'unité de température du système SI, le ° *K*.

Lors de la dernière mesure effectuée, nous avons légèrement modifié le protocole. Nous avons mis en marche l'agitateur dès que la fusion de la phase solide le permettait. Cela afin d'uniformiser au maximum la température dans l'enceinte. Cette agitation a permis de retourner au point triple. Cela a aussi fait disparaître la phase solide. Nous nous sommes ensuite déplacé sur la courbe d'ébullition de l'azote. L'agitation a donc permis un changement de phase, ou en tout cas a influencé l'évolution du système. L'explication de ce phénomène

est assez difficile à donner. Pourquoi le fait de mélanger a-t'il permis la fusion de la phase solide ? Cela est certainement dû à l'apport d'énergie depuis la phase gazeuse qui se retrouve plongée dans le liquide par le brassage. D'autre part le mélange permet de casser les blocs d'azote en plus petit morceaux ce qui augmente l'interface entre les deux phases et diminue le temps qu'il faut pour réaliser la réaction. C'est sûrement une combinaison de ces 2 effets qui cause ce retour au point triple. Le fait de se déplacer sur la courbe de fusion, s'explique ensuite simplement par l'absence de phase solide, on ne peut donc qu'être sur cette courbe.

De manière générale nos résultats ont été corrects, cela montre donc que les courbes théoriques des transitions de phase sont correctes. Les principes physiques qui sont derrière, (thermodynamique,...) donnent donc des résultats vérifiables par l'expérience.

4.2 Introduction d'azote

Il n'y a pas grand chose à discuter sur cette expérience. Les effets observés s'expliquant facilement par le fait que l'on introduit une grande quantité d'azote « chaud ». Cette introduction fait aussi monter la pression dans le Dewar, ce qui implique que l'on quitte la zone du diagramme TP où le solide peut exister pour passer dans une zone qui impose la co-existence de la phase liquide et la phase gazeuse.

4.3 Température minimale

Le calcul de la température minimale atteignable nous a donné une valeur minimale de $13.7 \text{ }^\circ K$ soit $-259.5 \text{ }^\circ C$. Cette valeur est bien plus basse que le minimum que nous avons atteint durant l'expérience. Elle est même étonnamment basse si on considère le matériel somme toute courant dans un laboratoire de physique que nous avons utilisé. Il est intéressant de se demander si on pourrait descendre plus bas avec un meilleur matériel. En effet une pompe à palette, on ne peut pas descendre en-dessous de $5 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$ alors qu'avec une pompe à diffusion ou moléculaire, on peut facilement descendre sous les 10^{-6} Torr , ce qui nous amènerait aux environs de $8.5 \text{ }^\circ K$. On peut alors observer qu'il faut une grande diminution de la pression pour une petite diminution de la température. Cela est dû au fait que la température dépend logarithmiquement de la pression. On ne peut donc pas atteindre le zéro absolu, en tout cas pas de cette manière.

5 Conclusion

Ces expériences nous ont permis d'aborder la notion un peu abstraite de point triple. Normalement le point triple des substances est difficilement atteignables. Nous avons également pu améliorer nos connaissances en matière de cryogénie et de technique du vide ; deux techniques très couramment utilisées en laboratoire. Finalement, nous avons pu voir que les incertitudes mesurées dans le précédent TP sur les mesures de température, ne jouaient ici qu'un petit rôle, car les thermodynamiques sont bien plus incertains que les appareils. C'est aussi cette incertitude et imprécision qui rend parfois les phénomènes difficiles à aborder.