Surfusion de l'acide acétique

Préparation à l'Agrégation de Physique

Introduction et objectifs

Lors d'une transition de phase, un système peut rester temporairement dans un état qui n'est pas l'état thermodynamiquement le plus stable. La **surfusion** désigne ici le retard de la solidification d'un liquide refroidi en dessous de sa température de fusion. L'acide acétique (acide éthanoïque) est choisi comme exemple : sa température de fusion à pression atmosphérique est voisine de 16,6 °C.

On observe d'abord la persistance de l'acide acétique à l'état liquide sous cette température, puis on provoque la nucléation par une perturbation mécanique. On étalonne le capteur de tension, on convertit l'acquisition en température et on exploite le palier associé à la solidification.

Objectifs expérimentaux :
- mettre en évidence un état liquide métastable sous T_f et mesurer le degré de surfusion ;
- étalonner le capteur tension–température ;
- mesurer la température de fusion à partir du palier observé ;
- discuter les incertitudes et le rôle de la nucléation.

I. Rappels théoriques

Surfusion et nucléation

À une température inférieure à la température d'équilibre solide–liquide, la phase solide est thermodynamiquement favorisée. Cependant, la formation d'un germe solide nécessite de franchir une barrière de nucléation : tant qu'aucun germe de taille suffisante n'apparaît, le liquide demeure dans un état métastable. Une perturbation, telle que le grattage de la paroi, fournit des sites favorables et déclenche une solidification rapide.

La température de fusion T_f est la température d'équilibre entre les phases liquide et solide. La solidification, très rapide, libère de la chaleur latente que le tube n'a pas le temps d'évacuer : le système, quasi adiabatique à cette échelle de temps, remonte vers T_f (*recalescence*) et y reste tant que les deux phases coexistent, ce qui explique le palier. Un bilan enthalpique donne la fraction de liquide qui se solidifie pendant la remontée :

$$x \simeq \frac{c_p\,\Delta T_{\text{surf}}}{\Delta_{\text{fus}}H} \approx \frac{123 \times 12{,}5}{11\,700} \approx 0{,}13,$$

avec $c_p \approx 123\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_{\text{fus}}H \approx 11{,}7\,\text{kJ mol}^{-1}$ (valeurs de la littérature, utilisées comme ordres de grandeur). Environ 13 % de l'échantillon cristallise donc pendant la remontée ; le reste se solidifie ensuite lentement, au rythme des échanges thermiques avec le bain et l'air ambiant. La valeur de référence est $T_f \simeq 16{,}6\,°\text{C}$.

Étalonnage du capteur

On ajuste une loi affine entre la tension V délivrée par le capteur lors de l'étalonnage et la température T :

$$T = aV + b.$$

Les incertitudes instrumentales retenues sont $u_V = 0{,}01\,\text{V}$ et $u_T = 0{,}1\,°\text{C}$. La propagation est réalisée par une méthode de Monte-Carlo : à chaque tirage, les valeurs V et T sont tirées selon des lois normales

centrées sur les mesures, puis une régression affine est effectuée. Après $N = 100$ tirages, la moyenne et l'écart-type des paramètres sont retenus.

II. Dispositif expérimental et protocole

Matériel

— acide éthanoïque glacial (pur) dans un tube à essai ;
— thermomètre électronique relié à une carte d'acquisition ;
— potence et support ;
— bain de glace ;
— logiciel d'acquisition LatisPro.

Protocole

1. Introduire l'acide éthanoïque glacial dans un tube à essai et maintenir le tube avec une potence.
2. Plonger le thermomètre dans l'acide et le relier à la carte d'acquisition. Recouvrir le tube d'un morceau de ruban adhésif.
3. Lancer l'acquisition de la température en fonction du temps.
4. Immerger le tube dans un bain de glace jusqu'à atteindre une température nettement inférieure à T_f (cible : environ $5\,°\text{C}$).
5. Gratter légèrement la paroi avec le thermomètre pour introduire une perturbation. La solidification est alors observée comme un phénomène rapide, accompagné d'un retour vers la température de fusion.

III. Étalonnage du capteur

Les points d'étalonnage sont donnés ci-dessous (tensions en volts, températures en degrés Celsius).

V (V)	3,540	3,220	2,660	2,520	2,230	2,120	1,755	1,410	1,049	0,700	0,313	−0,042
T (°C)	0,1	4,6	12,2	14,3	18,4	19,9	25,0	30,0	35,0	40,0	45,5	50,5

Les 100 tirages Monte-Carlo (graine fixée à 0 pour que le calcul soit reproductible) donnent

$$a = -14{,}086 \pm 0{,}042\ °\text{C}\,\text{V}^{-1}, \qquad b = 49{,}828 \pm 0{,}087\ °\text{C}.$$

Les paramètres a et b sont fortement anticorrélés (coefficient de corrélation voisin de $-0{,}86$) : leurs incertitudes ne doivent pas être combinées comme si elles étaient indépendantes. On en tient compte à la section VI.

Convention de signe. La tension U enregistrée par LatisPro lors de l'expérience est de signe opposé à la tension V de l'étalonnage ($U = -V$). La conversion appliquée aux mesures est donc

$$T = -a\,U + b = 14{,}086\,U + 49{,}828 \quad (\text{avec } U \text{ en V et } T \text{ en } °\text{C}).$$

Vérification : pour la première mesure, $U_0 = -1{,}935\,\text{V}$ donne $T_0 = 22{,}57\,°\text{C}$, valeur cohérente avec la température ambiante.

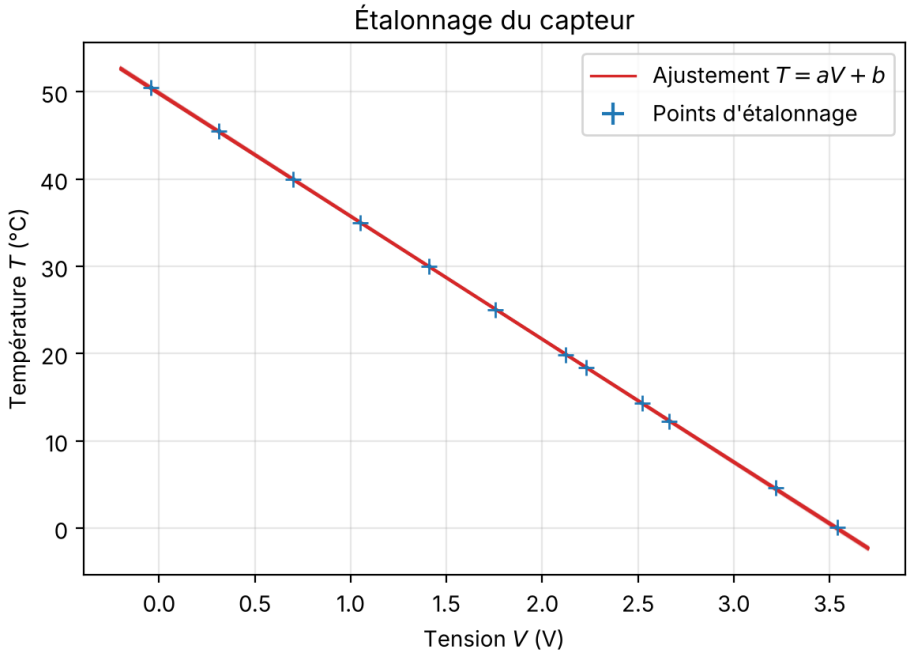

FIGURE 1 – Étalonnage du capteur : points mesurés (barres d'incertitude), ajustement affine et 100 réalisations Monte-Carlo (traits rouges clairs).

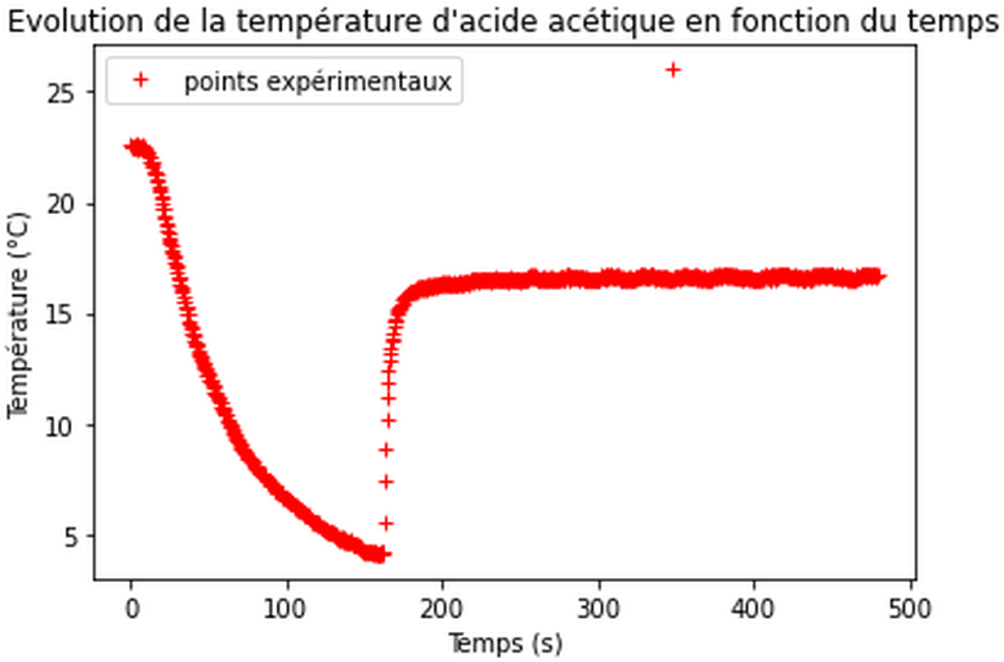

FIGURE 2 – Évolution de la température convertie pendant l'expérience. Le point isolé vers 26 °C à $t = 347{,}04$ s est aberrant (voir texte).

IV. Acquisition et résultats

La tension mesurée est convertie en température puis représentée en fonction du temps (figure 2).

Le fichier `Surfusion.csv` contient 1000 points, de $t_0 = 0\,\text{s}$ à $t_{\text{fin}} = 479{,}52\,\text{s}$, avec un pas d'échantillonnage constant $\Delta t = 0{,}48\,\text{s}$. La température initiale convertie est $T_0 = 22{,}57\,^\circ\text{C}$.

- **Surfusion.** La température décroît jusqu'à un minimum $T_{\min} = 4{,}10\,^\circ\text{C}$ atteint à $t = 155{,}52\,\text{s}$: le liquide reste donc métastable sous T_f. Le degré de surfusion vaut $\Delta T_{\text{surf}} = T_f - T_{\min} = 16{,}6 - 4{,}10 \simeq 12{,}5\,^\circ\text{C}$.
- **Recalescence.** Après le grattage, la température remonte en quelques dizaines de secondes (de 4 à environ 16 °C entre $t \approx 160\,\text{s}$ et $t \approx 200\,\text{s}$) puis se stabilise : c'est le palier de solidification.
- **Point aberrant.** Le maximum numérique de la série, 26,0 °C à $t = 347{,}04\,\text{s}$, est un point isolé, sans lien avec la recalescence : il est environ 9 °C au-dessus du palier voisin et n'a pas de signification physique (parasite de mesure). Il ne doit pas être interprété comme la température de recalescence, qui est la température du palier, voisine de T_f.

V. Détermination de la température de fusion

Pour isoler le palier, on conserve les données à partir de l'indice 500, soit $t \geq 240\,\text{s}$:

$$t_1 = t[500:], \qquad T_1 = T[500:] \qquad (500 \text{ points}).$$

Une régression affine $T_1 = \alpha\, t_1 + \beta$ est réalisée avec $u_t = 0{,}1\,\text{s}$ et $u_T = 0{,}1\,^\circ\text{C}$ par 100 tirages Monte-Carlo (graine 0). Elle donne une pente moyenne $\alpha = 3{,}641 \times 10^{-4}\,^\circ\text{C}\,\text{s}^{-1}$ (soit une dérive de seulement 0,09 °C sur les 240 s du palier) et une ordonnée à l'origine $\beta = 16{,}500\,^\circ\text{C}$, d'écart-type Monte-Carlo 0,022 °C.

Choix de l'estimateur. L'ordonnée à l'origine β est l'extrapolation de la droite à $t = 0$, c'est-à-dire 240 à 480 s en dehors de la zone de mesure, où le système n'était pas à l'équilibre. Comme la pente n'est pas rigoureusement nulle, cette extrapolation est biaisée d'environ $\alpha\,\bar{t} \approx 0{,}13\,^\circ\text{C}$ par rapport à la température du palier ($\bar{t} = 359{,}76\,\text{s}$ est la date moyenne de la fenêtre). La température du palier est mieux estimée par la valeur de la droite en $\bar{t}$:

$$T_{f,\text{mes}} = \alpha\,\bar{t} + \beta = 16{,}500 + 3{,}641 \times 10^{-4} \times 359{,}76 \simeq 16{,}63\,^\circ\text{C}.$$

Les incertitudes de cette valeur sont discutées à la section VI ; elle conduit à

$$\boxed{T_{f,\,\text{mes}} = 16{,}63 \pm 0{,}06\,^\circ\text{C}}.$$

VI. Analyse des incertitudes et discussion

Bilan des incertitudes

- **Étalonnage (dominante).** La régression d'étalonnage fournit a et b corrélés. Propagée à la température du palier ($T \approx 16{,}6\,^\circ\text{C}$, soit $V \approx 2{,}36\,\text{V}$), cette incertitude est $u_{\text{cal}} \simeq 0{,}056\,^\circ\text{C}$ (calcul Monte-Carlo en tirant conjointement a et b). Elle est commune à tous les points du palier : elle ne diminue pas quand on moyenne.
- **Statistique de la régression du palier.** $u_{\text{stat}}(\beta) = 0{,}022\,^\circ\text{C}$ pour l'ordonnée à l'origine ; elle est plus faible à la date moyenne $\bar{t}$, où l'ajustement est le mieux contraint.
- **Temps.** Avec $u_t = 0{,}1\,\text{s}$ et une pente de $3{,}6 \times 10^{-4}\,^\circ\text{C}\,\text{s}^{-1}$, la contribution est de l'ordre de $4 \times 10^{-5}\,^\circ\text{C}$: négligeable.
- **Limite de la méthode Monte-Carlo.** Avec $N = 100$ tirages, l'écart-type est lui-même connu à environ 7 % ($\approx 1/\sqrt{2(N-1)}$) : ses derniers chiffres ne sont pas significatifs, d'où l'intérêt de fixer la graine et de prendre $N \geq 10^4$ pour un résultat définitif.

L'incertitude totale est $u(T_f) = \sqrt{u_{\text{stat}}^2 + u_{\text{cal}}^2} \approx 0{,}06\,^\circ\text{C}$, dominée par l'étalonnage.

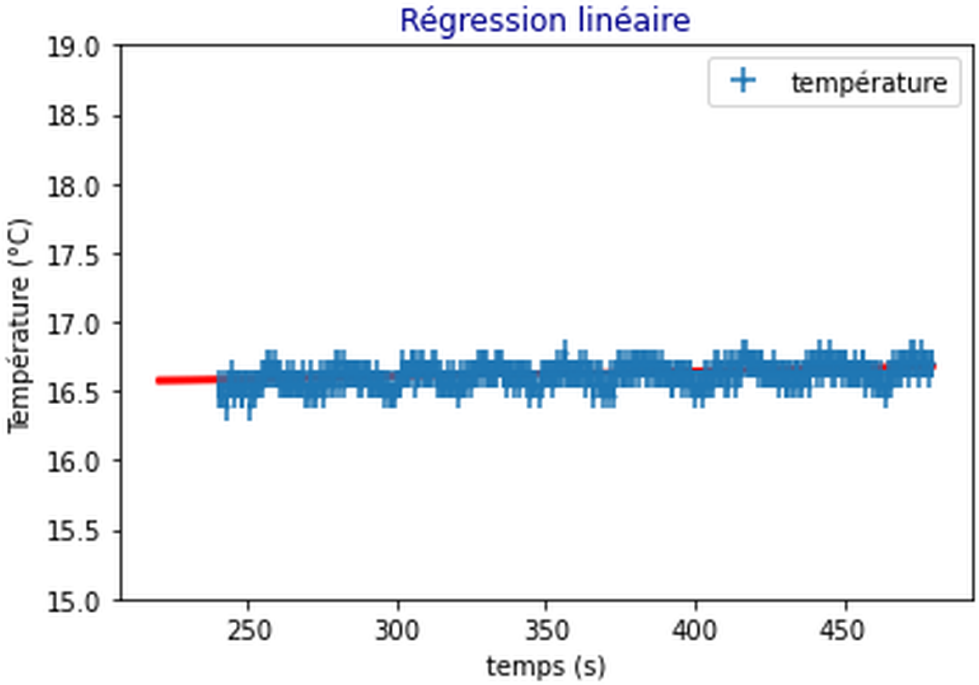

FIGURE 3 – Régression linéaire du palier ($t \geq t[500] = 240\,\text{s}$) avec les réalisations Monte-Carlo. L'axe vertical tronqué ne montre pas le point aberrant à 26 °C.

Comparaison à la valeur de référence

Estimateur	Valeur (°C)	u (°C)	Écart à 16,6 (°C)	$\lvert\text{écart}\rvert/u$
Ordonnée à l'origine ($t = 0$), statistique seule	16,50	0,022	−0,10	4,5
Ordonnée à l'origine ($t = 0$), avec étalonnage	16,50	0,060	−0,10	1,6
Valeur du palier en $\bar{t}$, avec étalonnage	16,63	0,06	+0,03	0,5

Avec la seule incertitude statistique, l'ordonnée à l'origine serait incompatible avec 16,6 °C (écart de 4,5 écarts-types) : cette incertitude est sous-estimée, car elle ignore l'étalonnage. Une fois celui-ci inclus, les deux estimateurs sont compatibles avec la valeur de référence ($|\text{écart}|/u < 2$). L'estimateur retenu, la valeur du palier en $\bar{t}$, est le plus pertinent et donne l'accord le plus net : $16{,}63 \pm 0{,}06$ °C pour 16,6 °C.

Limites et sources d'erreur systématique

— La fenêtre d'exploitation (indices 500 à 999) contient le point aberrant de $t = 347{,}04$ s. D'après une estimation simple, il biaise la moyenne de la fenêtre d'environ +0,02 °C, soit moins que l'incertitude, mais une exploitation définitive doit l'exclure avant la régression.
— La légère dérive du palier (+0,09 °C sur 240 s) s'explique par les échanges thermiques avec l'air ambiant, plus chaud que T_f : le palier n'est pas parfaitement horizontal.
— Des traces d'impuretés (eau absorbée) abaissent la température de fusion ; l'acide « glacial » n'est jamais rigoureusement pur. Le temps de réponse et le contact thermique du capteur peuvent aussi biaiser la lecture pendant la remontée rapide, mais pas sur le palier.

Interprétation physique

La solidification démarre autour de la zone perturbée : les défauts de paroi et le grattage favorisent la nucléation. La viscosité et la géométrie moléculaire peuvent ralentir l'organisation du liquide en solide et favoriser l'existence d'un état métastable. Le retard analogue lors de la fusion (surchauffe d'un solide)

n'est pas observé dans ce montage : la fusion s'amorce en général à la surface du solide, sans barrière de nucléation comparable.

Conclusion

Le montage met en évidence la surfusion de l'acide acétique : le liquide peut rester sous sa température de fusion tant qu'aucune perturbation ne déclenche la nucléation. Ici, le liquide a été refroidi jusqu'à $T_{\min} = 4{,}10\,^\circ\mathrm{C}$, soit un degré de surfusion d'environ $12{,}5\,^\circ\mathrm{C}$; le grattage a provoqué une solidification rapide et un retour vers un palier de température.

L'étalonnage sur 12 points donne $a = -14{,}086 \pm 0{,}042\,^\circ\mathrm{C\,V^{-1}}$ et $b = 49{,}828 \pm 0{,}087\,^\circ\mathrm{C}$ (paramètres corrélés), avec la convention $U = -V$ entre acquisition et étalonnage. L'exploitation des 500 derniers points, après prise en compte de l'incertitude d'étalonnage, fournit

$$T_{f,\,\mathrm{mes}} = 16{,}63 \pm 0{,}06\,^\circ\mathrm{C},$$

en accord avec la valeur de référence $16{,}6\,^\circ\mathrm{C}$. Le point isolé à $26{,}0\,^\circ\mathrm{C}$ ($t = 347{,}04\,\mathrm{s}$) est un artefact de mesure et non la recalescence ; il devrait être retiré lors d'une exploitation définitive.

Je n'espère pas, mais des coquilles peuvent se glisser dans ce document...