

M P O 5 : Transitions de phase.

• Rapports des jurys:

- * Le montage doit être quantitatif.
- * La notion de chaleur latente doit apparaître
↳ notamment par des mesures calorimétriques.

• Bibliographie:

- * Quaranta, Thermodynamique et applications II
- * Papon, Leblond et Meijer, Physique des transitions de phases
- * DGLR, Thermodynamique.

• Plan:

I.) Transition du 1^{er} ordre:

- 1) Transition liquide - gaz.
- 2) Transition liquide - solide.
- 3) Transformation allotropique.

II.) Illustrations d'autres transitions de phase

- 1) Métastabilité et retard à la transition.
- 2) Température et opalescence critique.
- 3) Transition ferro - magnétique.

Introduction:

Dans la vie quotidienne, on est souvent amené à observer les différents états (solide, liquide, gaz) de l'environnement que les changements d'états associés.

De façon générale, on définit une phase d'un corps par un arrangement spécifique des atomes, molécules ou particules qui va correspondre à certaines propriétés du matériau.

Par exemple, l'eau représente sous différentes phases: vapeur, liquide et les variétés dites allotropiques de la glace.

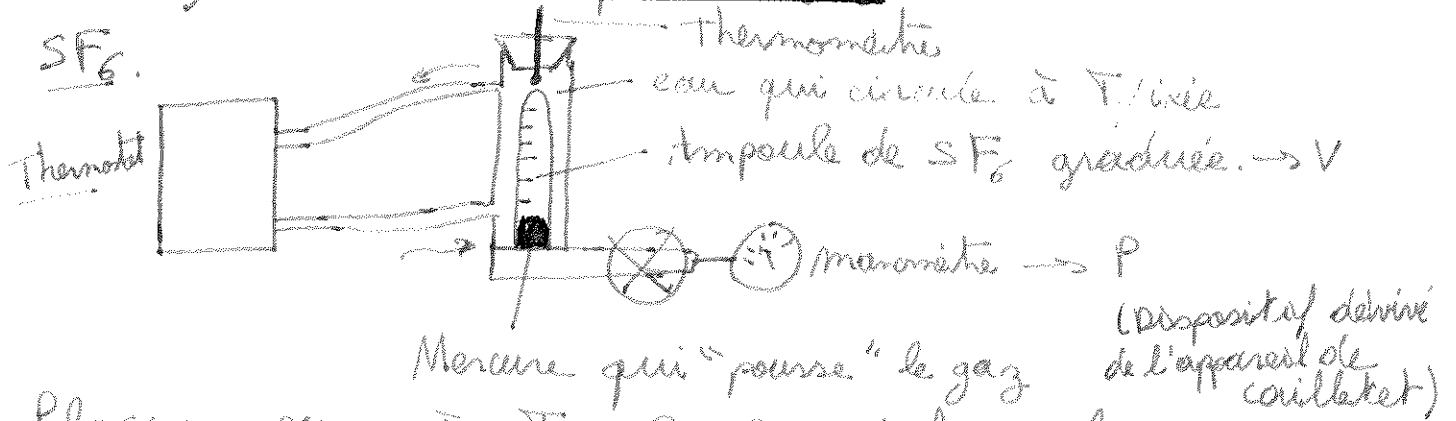
Une transition de phase est le passage d'une phase à une autre. Elles ont été classifiées par Ehrenfest. On appelle transition du 1^{er} ordre ou du 1^{er} ordre si elle s'accompagne d'une discontinuité des dérivées premières de l'enthalpie libre ($S, V, \dots$). Par exemple, pour une quantité d'eau donnée, le volume de glace est plus grand que le volume d'eau (glace flotte, bouteille d'eau dans le congélateur explose).

Les transitions du 2nd ordre sont caractérisées par des dérivées d'ordre 1 continues mais des dérivées 2nd discontinues.

Durant ce montage, on présentera quelques-unes de ces transitions ainsi que certaines de leur propriétés.

I) Transition du 1^{er} ordre:

1) Transition liquide - gaz:



Plageaux-nous, à $T = 32^\circ\text{C}$.: 1 phase: le gaz.

On diminue le volume. dans l'ampoule en "poussant" le mercure.

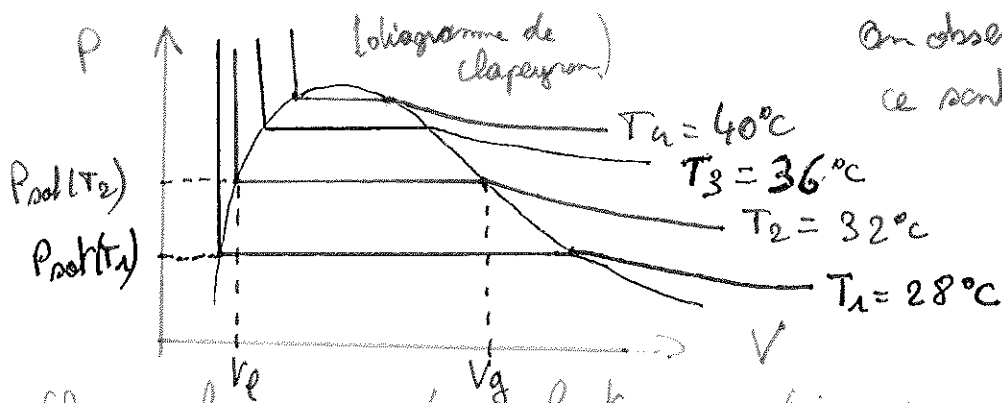
quand apparaît la 1^{re} goutte de liquide, on note le volume $V_g = \pm \text{ mL}$.

On a maintenant 2 phases. Prenons un point:

$$V = \pm \quad P = \pm$$

Continuons de diminuer le volume. Le volume de liquide augmente jusqu'à la disparition de la dernière bulle pour le volume $V_f = \pm \text{ mL}$.

En préparation, on a relevé (P, V) pour différentes températures. On obtient les isothermes d'Andréas.



On observe des plateaux ce sont les paliers de liquéfaction.

La longueur des plateaux diminue quand la température augmente pour atteindre le point critique.
 $\rightarrow$ cf II.2). 3/10

Nous avons déterminé en préliminaire les quantités de matière de SF_6 . En estimant l'asymptote de $\frac{PV}{RT}$ quand $V \rightarrow +\infty$. On trouve $n = 1,53 \pm 0,03 \text{ mol}$
 $M(\text{SF}_6) = 146,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- Estimation de la chaleur latente L (manrique) de la transition. On a vu que $V_g \neq V_l \rightarrow$ transition du 1^{er} ordre
 De même $S_g \neq S_l$ (manrique)

On définit $L_{\text{vap}}(T) = T(S_g - S_l) = T(V_g - V_l) \frac{dP_{\text{sat}}}{dT}$ (relation de Clapeyron)

$$L(T=32^\circ\text{C}) \approx \frac{T(V_g - V_l)}{nM} \frac{P_{\text{sat}}(36^\circ) - P_{\text{sat}}(28^\circ)}{36 - 28} \quad T = 273 + 32$$

$$P_{\text{sat}}(36^\circ\text{C}) = \pm$$

$$T_1 = 36,0 \pm 0,5^\circ\text{C} \quad \Delta T = 0,5$$

$$P_{\text{sat}}(28^\circ\text{C}) = \pm$$

$$T_2 = 28,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$$

$$\frac{\Delta L}{L} = \underbrace{\frac{\Delta n}{n}}_{\sim 2\%} + \frac{\Delta P_{\text{sat}}(36^\circ) + \Delta P_{\text{sat}}(28^\circ)}{P_{\text{sat}}(36^\circ) - P_{\text{sat}}(28^\circ)} + \frac{\Delta V_g + \Delta V_l}{V_g - V_l} + \frac{\Delta T}{T} + \frac{2\Delta T}{T_1 - T_2}$$

$\sim 13\%$

Unité: V en m^3

$$L(T=32^\circ\text{C}) = \pm$$

Méthode pas très précise.

→ Tracé des isothermes plus proches. (P)

→ Incertitude sur le volume due à l'

imprécision de la mesure.

On va plutôt utiliser des méthodes calorimétriques pour déterminer les chaleurs latentes.

2) Transition solide - liquide:

→ chaleur latente de fusion de la glace par calorimétrie.

On utilise un calorimètre de valeur en eau $p = 6 \pm 1g$ déterminée en préparation. (cf quaranta).

Manip:

Température finale après stabilisation: $T_f =$

L'énergie thermique perdue par l'eau du calorimètre.

$$Q_1 = C_0 (M + p) (T_i - T_f) < 0$$

Avec C_0 la capacité thermique massique de l'eau

$$C_0 = 4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

L'énergie thermique nécessaire pour faire fondre la glace et élever la température de $T_{\text{glace}} = 0^\circ\text{C}$ à T_f (chaleur latente de fusion (mariage))

$$Q_2 = m (L_f + C_0 T_f) > 0$$

Transition adiabatique $\Delta H = Q_1 + Q_2 = 0$

$$\Rightarrow L_{\text{fus}} = \frac{C_0}{m} \{ (M + p) (T_i - T_f) - m T_f \}$$

Incertitudes: hypothèses: - $\Delta T_i = \Delta T_f = \Delta T$.
- erreurs de pesée négligeables.

$$\Delta L_f = \frac{C_0}{m} \{ \Delta p (T_i - T_f) + \Delta T (2(M + p) + m) \}$$

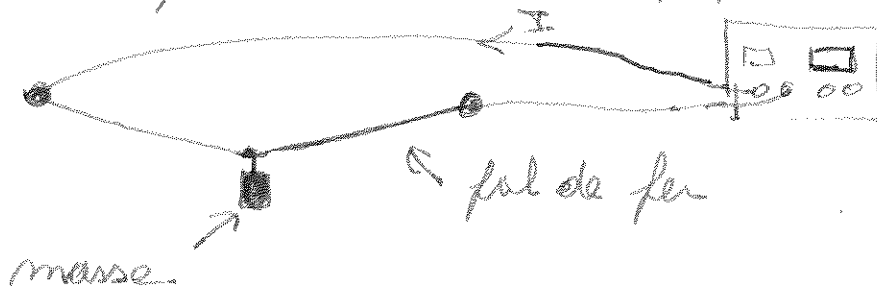
$$L_{\text{fus}}^{\text{alt}} = 335 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$L_{\text{fusion}} = \pm$$

Discussion: glace peut être partiellement fondue
→ sous estime L_f . $\frac{S}{N_0}$

3) Transformation allotropique:

Recaléfaction du Fer.



Générateur de tension continue

Fe_α (cubique centré) est stable pour $T < 906^\circ\text{C}$

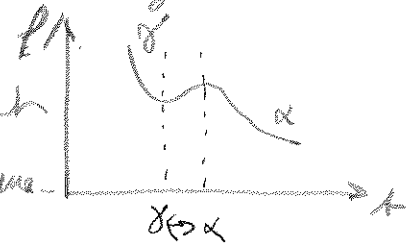
Fe_γ (cubique à face centrée) stable pour $T < 906^\circ\text{C}$

On chauffe le fil en faisant passer un courant ($I \approx 5\text{A}$) jusqu'à ce qu'il soit rouge. (Le fil se dilate due à la dilatation thermique)

On diminue rapidement le courant I .

La longueur du fil L va alors diminuer (Fe_γ) puis à $T = 906^\circ\text{C}$, le fil va changer de phase pour devenir Fe_α . Cette

transition correspond à un réarrangement cristallin qui se traduit macroscopiquement par une "anomalie" de dilatation.



La longueur du fil augmente puis diminue. ($\Delta V \neq 0$)

C'est un phénomène bref, une mesure de la température de transition est difficile. (on n'a pas essayé !)

II) Illustrations d'autres transitions:

1) Métastabilité et retard à la transition:

• Surfusion de l'étain:

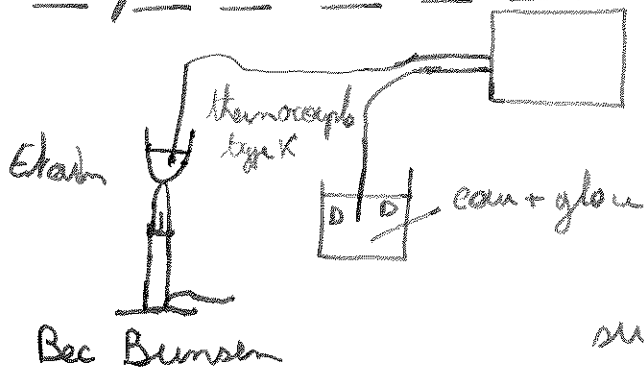
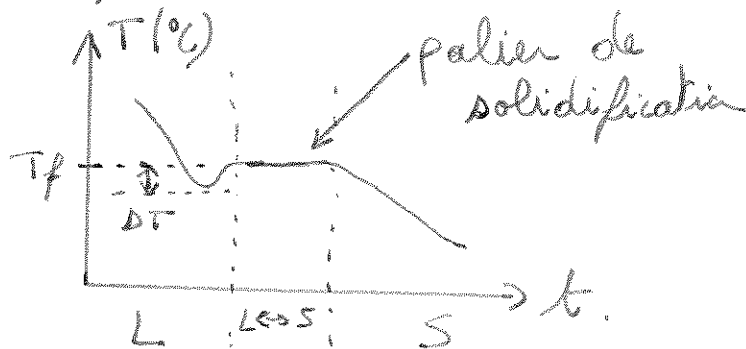


Table magnante.

On fait fondre l'étain au bec Bunsen. Puis on suit la descente en température de

l'étain grâce au thermocouple relié à une table magnante (ne marche pas avec synchronie).



Phénomène de métastabilité:
Etain reste liquide $T < T_F$

On peut déterminer grâce à la tension $\mathcal{U}$ donnée par

le thermocouple: la température de fusion T_F et l'écart en température ΔT ($T = f(\mathcal{U})$ avec f une polynôme)

$$T_F =$$

$$T_F^{\text{att}} = 232^\circ\text{C}.$$

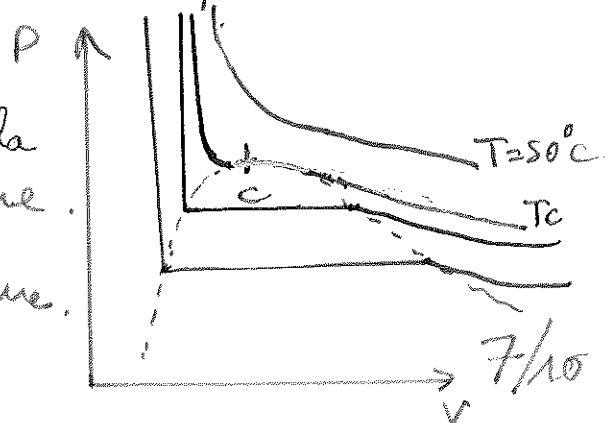
$$\Delta T =$$

Discussion: si valeur différente $\rightarrow$ impuretés.

2) Température et opalescence critique:

Retour sur le SF_6 :

quand on augmente la température, la taille des plateaux de liquéfaction diminue jusqu'à $T = T_c$, la température critique.



On définit alors le point critique C , de point tel que l'isotherme présente un point d'inflexion. En ce point, on ne peut distinguer la phase liquide et gazeuse. De plus, $\Delta V = 0$ et $\Delta S = 0$ la transition tend vers une transition du 2^{ème} ordre. Pour $T > T_c$, le fluide est supercritique.

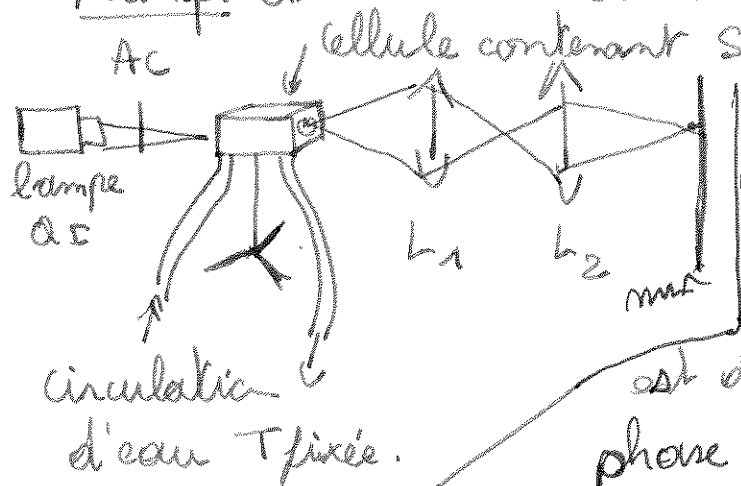
Coordonnées du point C : $T_c = 64,5^\circ$

$P_c =$

$P_c^{att} = 38 \text{ bar}$

$V_c =$

Manip: observation de l'opalescence critique:



On projette l'intérieur de la cellule sur un mur.

Initialement la température

est de 50°C . On observe qu'une

phase. On ajoute de la glace

sur la cellule pour diminuer la température de

la cellule. Quand $T = T_c$, on observe l'apparition

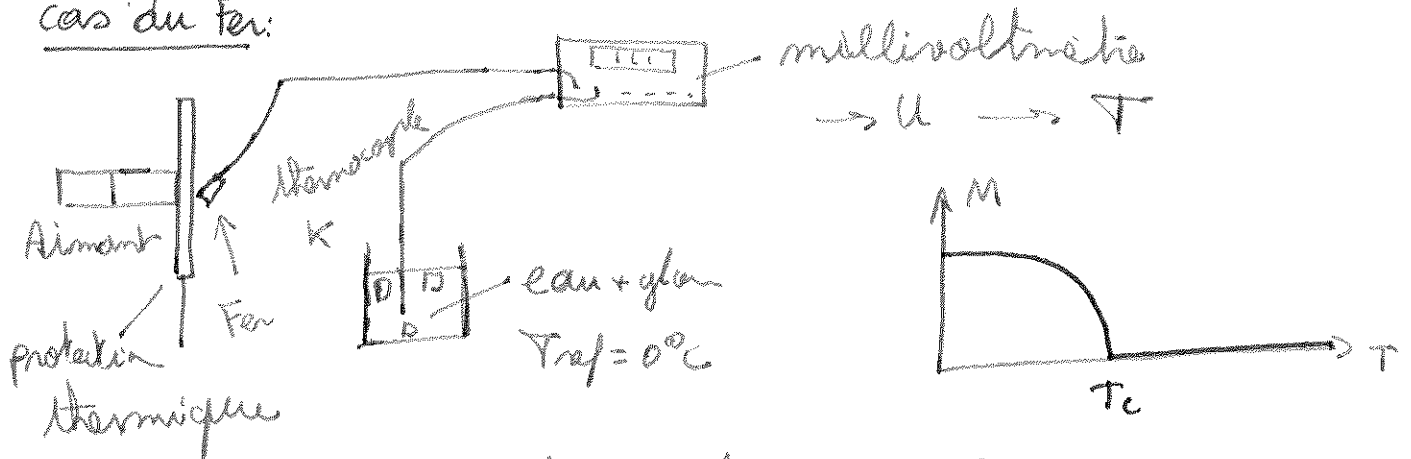
d'un brouillard, c'est l'opalescence critique.



Ce phénomène de brouillard est dû à l'intense diffusion de la lumière causée par des fluctuations instantanées de densité du fluide. Après disparition du brouillard on a les deux phases: liquide et gaz.

3) Transition ferro-paramagnétique:

cas du Fer:



Le fer pour une température $T < T_{curie}$ possède une aimantation M non nulle (en l'absence de champ magnétique extérieur). Il est ferromagnétique.

Pour $T \geq T_c$, le fer devient paramagnétique ($M = 0$ en l'absence de champ magnétique extérieur).

Transition du 1^{er} ordre: $\Delta V = 0, \Delta S = q$.

Déterminer T_c . On chauffe un morceau de fer en contact avec un thermocouple pour suivre la température.

quand le fer tombe, on note la tension: $U = \pm$, qui correspond d'après la table de conversion à $T_f = \pm$

$$T_f^{att} = 770^\circ C.$$

Discussion: Généralement, la température est inférieure à celle attendue. Température uniforme sur tout le morceau de fer (?). Il tombe quand l'aimantation devient trop faible pour s'opposer au poids (?).

autre ex: transition du 2nd ordre: métal normal - métal supraconducteur

Conclusion:

Ce montage nous a permis de présenter un certain nombre de transitions de phase.

Nous avons notamment déterminé des chaleurs latentes, mesuré des températures de transition.

Les transitions de phase notamment la vaporisation sont utilisées dans l'industrie comme moyen de transport d'énergie dans les machines thermiques.

Les transitions de phase ouvrent un domaine de recherche de la physique comme par exemple la recherche sur la supraconductivité.