

MP06 – TRANSITIONS DE PHASE

6 février 2015

"Boire du café empêche de dormir. Par contre, dormir empêche de boire du café. "

Antoine Coste & Quentin Chateiller

PHILIPPE GELUCK

Commentaires du jury

2013 et 2014 : Ce montage doit être quantitatif. Il faut pour cela avoir bien réfléchi aux conditions permettant d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Dans ce domaine, les mesures « à la volée » sont souvent très imprécises. Une grande attention doit être apportée à la rigueur des protocoles employés. Dans les expériences de calorimétrie, il est important de tracer l'évolution temporelle de la quantité mesurée (température, masse) avant et après le phénomène étudié afin d'estimer les fuites thermiques.

2010 à 2012 : Ce montage peut et doit être quantitatif. Il faut pour cela avoir bien réfléchi aux conditions permettant d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Dans ce domaine, les mesures « à la volée » sont souvent très imprécises. La chaleur latente peut provenir de mesures calorimétriques, pas seulement de la courbe $p(T)$.

2009 : Ce montage peut et doit être quantitatif. La notion de chaleur latente est trop souvent absente.

2008 : Ce montage doit faire l'objet de mesures. L'établissement des équilibres thermiques étant parfois long, il est nécessaire de bien gérer le temps et d'anticiper le démarrage des expériences. La durée des régimes transitoires doit être prise en compte dans les interprétations.

1999 : Le montage ne saurait se limiter à la détermination de quelques points du diagramme de phase d'un corps pur. Il est souhaitable de mesurer, par exemple, une chaleur latente. Lorsqu'il s'agit de la chaleur latente de vaporisation (enthalpie) L_v de l'azote liquide à la pression atmosphérique, le protocole souvent mis en oeuvre consiste à introduire une résistance chauffante dans le calorimètre Dewar ; la détermination de l'énergie électrique consommée pendant un certain temps et la mesure de la masse du liquide vaporisé permettent de trouver l'enthalpie cherchée, même si on se place, le plus souvent à tort, dans l'hypothèse très défavorable des grandeurs corrélées, la détermination classique de l'incertitude (portant sur les mesures de masse, de temps, de tension et d'intensité) ne permet pas en général de justifier l'écart important entre la valeur de L_v ainsi déterminée et la valeur tabulée : le mode opératoire introduit en effet des erreurs systématiques qui doivent être prises en compte pour aboutir à un résultat corrigé. [...]

Bibliographie

- ✦ *Dictionnaire de physique : thermodynamique tome 2*, → utile pour pratiquement tout les manip (recalescence du fer, sublimation de l'azote, vaporisation et opalescence critique du SF_6 , résistivité du supraconducteur)
Donnini & Quaranta
- ✦ *Les capteurs en instrumentation industrielle*, **Asch** → Pour l'incertitude liée aux thermocouples.
- ✦ *Physique des transition de phases*, **Papon** →

Expériences

- | | |
|--------------------------|---|
| ☛ Recalescence du fer | ☛ Opalescence critique du SF_6 |
| ☛ Sublimation de l'azote | ☛ Résistivité du supraconducteur $YBa_2Cu_3O_7$ |
| ☛ Vaporisation du SF_6 | ☛ (Surfusion de l'étain) |

Table des matières

1	Transition de phase du premier ordre	2
1.1	Transition solide-solide : recalescence du fer	2
1.2	Transition liquide-gaz : évaporation de l'azote	3
1.3	Diagramme de Clapeyron : Isothermes du SF_6	4
2	Transitions de phase du deuxième ordre	5
2.1	Opalescence critique	5
2.2	Résistivité d'un supraconducteur	6

Introduction

Pour commencer, on rappelle qu'une phase est un domaine de l'espace étudié dans lequel les variables d'états varient continûment. Les transitions de phases sont des phénomènes qui correspondent de façon générale à une **modification** qualitative et quantitative des **propriétés macroscopiques** de la matière lorsqu'on **modifie un paramètre de contrôle** du système (température, pression, volume, ...).

De nombreux exemples sont observables facilement dans la vie quotidienne, comme quand on fait bouillir de l'eau, où l'eau passe de l'état liquide à l'état gazeux, par augmentation de la température (paramètre de contrôle).

Il existe différentes classification des transitions de phase. Dans le cadre de ce montage, on ne considère que la classification de Landau. Cette classification se base sur la notion de *paramètre d'ordre* (masse volumique, ...). Ce paramètre correspond à une quantité qui caractérise l'état d'un système physique au cours d'une transition de phase, qu'il faut définir et choisir d'un système à l'autre.

- les transitions du **premier ordre** sont celles pour lesquelles le **paramètre d'ordre est discontinu** à la transition, ou **absent**. Exemple : vaporisation de l'azote.
- les transitions du **second ordre** sont celles pour lesquelles le **paramètre d'ordre reste continu** au passage de la transition. Exemple : opalescence critique.

Nous allons maintenant illustrer ces deux types de transitions associées à différents paramètres d'ordre.

1 Transition de phase du premier ordre

1.1 Transition solide-solide : recalescence du fer

Une transition de phase n'est pas forcément une transition entre deux états classique (gazeux, liquide, solide) de la matière. Nous illustrons ici une transition de phase de type solide-solide entre deux variétés allotropiques du fer.

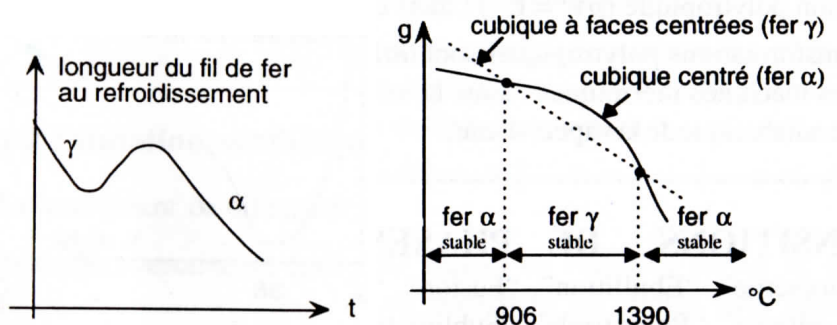
Transition $\text{Fe}_\gamma \rightarrow \text{Fe}_\alpha$: qualitative

⚡ Quaranta T2 p.451

⌚ 2 min

Sur un fil de fer est accroché une masse de 50g. On chauffe ce fil de fer ^a par effet joule (croissance progressive de l'intensité le traversant jusqu'à $\approx 5\text{A}$). Lorsque le rayonnement du fil devient orange et approche le jaune, on coupe l'alimentation. On visualise alors la transition par élévation, descente puis remontée de la masse.

^a. Ne surtout pas hésiter à changer le fil de fer car il s'abîme et s'oxyde vite avec ce genre d'expérience.



On observe alors que :

- lors du chauffage la masse descend.
- lorsqu'on coupe l'alimentation, la masse remonte, redescend un tout petit peu et reprend son ascension.

A température ambiante, le fer est de variété allotropique α alors qu'au dessus de 906°C le fer est de variété allotropique γ . Le Fe_γ et Fe_α correspondent respectivement à un réseau cubique à faces centrées et à un réseau cubique centré. Le Fe_γ est donc une forme plus compacte que le Fe_α .

Lors du chauffage, le fil de fer se détend à cause de la dilatation thermique, la masse descend. Lorsque l'alimentation est coupée, la température chute, le fil de fer se contracte et la masse remonte. En revanche le rapide saut qu'on observe au moment du refroidissement s'interprète par la transition de phase $\text{Fe}_\gamma \rightarrow \text{Fe}_\alpha$. Avant coupure du courant, le fer est à une température d'environ 1000°C (couleur orange), donc sous forme Fe_γ . Lorsque la température diminue, le fer change de variété allotropique vers 906°C pour devenir du Fe_α qui est une forme moins compacte que le Fe_γ , ce qui provoque une petite dilatation du fil, donc une petite descente pour la masse.

Le paramètre d'ordre de cette transition de phase est la masse volumique, qui est bien discontinue. Ceci est donc bien une transition de phase du premier ordre.

1.2 Transition liquide-gaz : évaporation de l'azote

Pour cela on va s'intéresser à la transition liquide gaz de l'azote par la mesure de la chaleur latente de vaporisation L_f de l'azote liquide. Notons que la chaleur latente ne peut être définie que pour le cas d'une transition de phase du premier ordre.



Mesure de l'enthalpie de vaporisation de l'azote par : quantitative

🔗 Quaranta T2 p.51

⌚ 2 min (+ évaluation des pertes 30 min en prépa)

- **Mesure de l'enthalpie :** on plonge dans un Dewar rempli d'azote liquide ^a un bloc de cuivre de capacité calorifique C_m connue, de masse M_{Cu} , de température initiale θ_0 (thermalisé par exemple dans de l'eau à température ambiante). Le tout est posé sur une balance. Pour remonter à la chaleur latente de l'azote L_f , on mesure entre autres la masse d'azote qui s'évapore due à l'introduction du bloc de cuivre.
- **Mesure des pertes par évaporation naturelle :** remplir un Dewar d'azote liquide et mesurer la perte de masse en fonction du temps via une balance.

a. Il faut attendre que le Dewar se thermalise, que le tout soit bien à l'équilibre avant de commencer la manip.

Effectuons un bilan d'enthalpie sur la transformation qui se produit lors de l'ajout du bloc de cuivre dans le Dewar d'azote liquide. Le système considéré est l'ensemble masse en cuivre + azote (liquide et gaz). Il faut considérer deux phénomènes :

- le refroidissement du bloc de cuivre de (masse M_{Cu} , capacité calorifique massique C_m) de $T = \theta_0$ à $T = \theta$, qui fournit de l'énergie à l'azote liquide. On suppose ici que C_m est constante. θ est la température de l'azote liquide, θ_0 la température initiale du cuivre. On a :

$$\Delta H_1 = -M_{Cu} \int_{\theta_0}^{\theta} C_m(T) dT \approx +M_{Cu} C_m (\theta_0 - \theta) \quad \text{avec} \quad C_m \approx 380 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (1)$$

- la vaporisation d'une masse m d'azote liquide due à l'introduction du corps chaud (perte d'énergie) :

$$\Delta H_2 = -m L_f \quad (2)$$

Comme la transformation est supposée adiabatique (durée d'expérience courte), la conservation de l'énergie implique que :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \quad \text{soit} \quad M_{Cu} C_m (\theta_0 - \theta) = m L_f \quad (3)$$

Or, il faut aussi prendre en compte les pertes de masse naturelles par évaporation pendant l'expérience. Si on suppose que ces pertes sont constantes dans le temps, alors la masse m' d'azote liquide perdue pendant un temps t d'expérience vaut $m' = \alpha t$ où α représente la masse d'azote liquide perdue naturellement par unité de temps. De plus, lorsque l'on effectue l'expérience, on va mesurer l'évolution de la masse globale du système. Il faut donc prendre aussi en compte le fait que l'on mesure la masse du cuivre tombé au fond du Dewar.

Ainsi, entre le début et la fin de l'expérience, on mesure $\Delta M_{mes}(t)$, tel que

$$\text{Masse de } N_2 \text{ perdue} = |\Delta M_{mes}(t) - M_{Cu}| = m + \alpha t \quad (4)$$

Donc finalement, l'enthalpie massique de vaporisation de l'azote liquide L_f prend donc la forme :

$$L_f = \frac{M_{Cu} C_m (\theta_0 - \theta)}{|\Delta M_{mes}(t) - M_{Cu}| - \alpha t} \quad (5)$$

1. Mesure des pertes = calcul du paramètre α

On place le Dewar rempli de N_2 sur une balance et on mesure la masse Δm d'azote liquide qui s'est vaporisée au bout d'un temps Δt suffisamment grand. Alors, $\alpha = \Delta m / \Delta t$.

On trouve en préparation sur 32 minutes que $\alpha = (7.13 \pm 0.02) 10^{-6} \text{ kg.s}^{-1}$ pour une perte de masse de 13.69g. Avec $\delta\alpha = \alpha \sqrt{\left(\frac{\delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\delta t}{t}\right)^2}$ où $\delta m = \sqrt{\left(\frac{\delta m_{\text{linearité}}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\delta m_{\text{reproductibilité}}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\delta m_{\text{lecture}}}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.04g$ et $\delta t = \frac{\delta t_{\text{réactivité}}}{\sqrt{3}} = \frac{0.25}{\sqrt{3}} = 0.1s$

2. Mesure de la chaleur latente = introduction du bloc

On introduit la masse M_{Cu} de cuivre thermalisé dans ce même Dewar¹, et on suit l'évolution de la masse. Au bout d'un temps t (assez grand pour que la thermalisation du bloc soit terminée), on mesure :

$$\theta_0 = 20.0 \pm 0.5 \pm 0.5^\circ C \text{ et } \theta = -196^\circ C$$

$$M_{Cu} = 20.26 \pm 0.04g$$

$$\Delta M_{mes} = 10.0 \pm 0.04g$$

$$t = 190.0 \pm 0.1s$$

$$C_m = 384.5 J.kg^{-1}.K^{-1}$$

Avec $\delta\theta = \sqrt{\left(\frac{\delta\theta_{\text{constructeur}}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\delta\theta_{\text{lecture}}}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.5^\circ C$ En utilisant l'expression 5, on en déduit la valeur de la chaleur latente de vaporisation de l'azote liquide :

$$L_f = 189 \pm 7 \text{ kJ.kg}^{-1} \quad L_{f,th} (-196^\circ C) = 198.5 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

Où par la méthode de propagation des erreurs on a que

$$\delta L_f = L_f \sqrt{\left(\frac{\delta\theta_0}{\theta_0 - \theta}\right)^2 + \frac{(\delta\Delta M_{mes})^2 + (\delta\Delta M_{Cu})^2 + (\delta\alpha)^2 + (\delta t)^2}{(|\Delta M_{mes}(t) - M_{Cu}| - \alpha t)^2}} \quad (6)$$

Remarquons que cette manip marche plutôt bien surtout avec l'hypothèse que la capacité calorifique du cuivre est constante de $20^\circ C$ à $-196^\circ C$ ce qui est relativement sale. Pour les puristes le montage 2012/2013 de Jérémy Ferrand et Paco Maurer propose d'évaluer numériquement cette capacité calorifique...

Dans cette expérience, le paramètre d'ordre est la masse volumique : elle est discontinue, c'est donc bien une transition du 1er ordre.

↓ *Le fait que les transitions de phases du premier ordre possèdent une chaleur latente a des conséquences directe sur les grandeurs d'états du système.*

1.3 Diagramme de Clapeyron : Isothermes du SF_6

Nous allons tracer le diagramme de Clapeyron de l'héxafluorure de soufre.

Vaporisation de l'héxafluorure de soufre (SF_6)

↗ Quaranta T2 p.491

⊗ bcp

Tracé des isothermes d'Andrews à $30^\circ C$, d'autres isothermes étant faits en préparation.

Il y a apparition d'un palier de condensation (ou de vaporisation) qui implique une discontinuité du volume, c'est à dire de la masse volumique, qui correspond ici à notre paramètre d'ordre.

On va utiliser le réseau d'isothermes pour calculer la chaleur latente de vaporisation du SF_6 à $25^\circ C$.

D'après la formule de Clapeyron on a que la chaleur de vaporisation L_{vap} vaut :

$$L_{vap} = \frac{T\Delta V}{n} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{P_{sat}} \quad (7)$$

Où T est la température, P la pression, ΔV variation du volume au cours du changement de phase, n le nombre de mole de SF_6 et P_{sat} la pression de vapeur saturante.

1. doucement pour éviter des éclaboussures et donc des pertes de masse supplémentaires

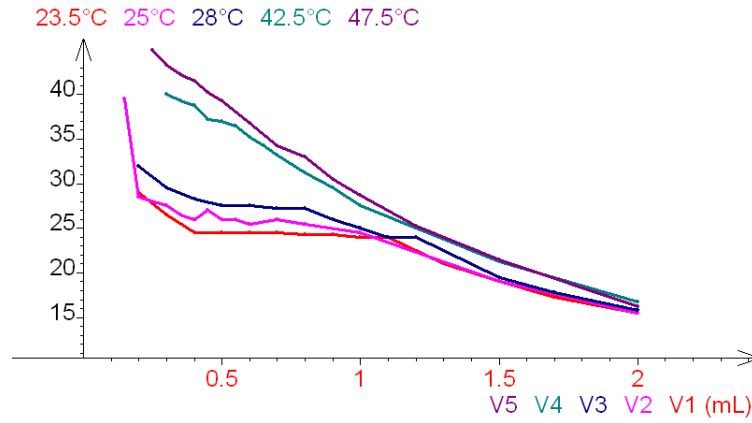


FIGURE 1 – Diagramme de Clapeyron. (ordonnée = pression)

- On doit déterminer la quantité de matière de SF_6 dans la cavité. Supposons alors que le SF_6 se comporte comme un gaz parfait, on se place dans une configuration où il n'y a que du gaz, au volume le plus grand possible (limite des gaz parfaits). On a alors pour $P = 9\text{bar}$, $V = 4\text{mL}$ et $T = 30^\circ\text{C}$

$$n = \frac{PV}{RT} = 1.43 \pm 0.05\text{mol} \quad (8)$$

$$\delta n = n \sqrt{\left(\frac{\delta P}{P}\right)^2 + \left(\frac{\delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\delta T}{T}\right)^2} = 0.05\text{mol} \quad (9)$$

Avec comme incertitude $\delta T = 0.5^\circ\text{C}$, $\delta V = \frac{\delta V_{\text{lecture}}}{2\sqrt{3}} = 0.1\text{mL}$, $\delta P = \frac{\delta V_{\text{lecture}}}{2\sqrt{3}} = 0.1\text{bar}$ due principalement à l'incertitude de lecture (demi graduation), dans l'hypothèse où l'équilibre thermodynamique est bien atteint.

- ΔV correspond à la largeur du palier de saturation à 25°C . On mesure $\Delta V = 0.4\text{mL}$.
- $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{P_{\text{sat}}}$ s'obtient en prenant les pressions saturantes sur les paliers pour différentes températures pour tracer $P_{\text{sat}} = f(T)$. Ensuite, on prend la valeur de la pente de la courbe générée en $T = 25^\circ\text{C}$, on a ainsi $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{P_{\text{sat}}} = (7.4 \pm 1.5) 10^5 \text{Pa.K}^{-1}$

$$L_{\text{vap},\text{exp}} (25^\circ\text{C}) = 6.2 \pm 2.2 \text{kJ/mol} \quad L_{\text{vap},\text{th}} (25^\circ\text{C}) = 8.99 \text{kJ/mol}$$

Où par la méthode de propagation des erreurs on a que

$$\delta L_f = L_f \sqrt{\left(\frac{1}{\frac{dP_{\text{sat}}}{dT}} \delta \left(\frac{dP_{\text{sat}}}{dT}\right)\right)^2 + \left(\frac{\delta T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\delta \Delta V}{\Delta V}\right)^2 + \left(\frac{\delta n}{n}\right)^2} \quad (10)$$

Remarquons que le résultat expérimentale est plutôt correcte sachant que la précision des mesures est mauvaises (sachant aussi l'évaluation des incertitudes faite ici est relativement optimiste)

2 Transitions de phase du deuxième ordre

2.1 Opalescence critique



Opalescence critique de l'héxafluorure de soufre (SF_6) : qualitative

☞ Quaranta T2 p.358

☉ ?? min

Le système utilisé ici est similaire à celui utilisé pour tracer les isothermes d'Andrews. Du SF_6 est enfermé dans une cuve. Son volume est fixé, et correspond au volume critique de SF_6 , ie au volume correspondant au point critique. Via le système de régulation de température, on impose une température de 47° (juste au dessus de la température critique de $\text{SF}_6 = 45.5^\circ$). A travers la lucarne de la cuve, on ne voit qu'une seule phase. On pose alors sur la cuve un b  cher d'eau glacée (et on éteint le thermostat) afin de rendre la température interne inférieure à la température critique. On voit alors le phénomène d'opalescence critique.

Lors du refroidissement à volume constant critique, on passe par le point critique de SF_6 . Proche de la température critique, le fluide, qui n'est encore que sous une seule phase, devient trouble et diffuse fortement la lumière. C'est le gros défaut là dedans : on ne peut pas distinguer s'il n'y a qu'une phase ou plusieurs. Au fur et à mesure que la transformation avance, on voit apparaître une interface au milieu de la cuve, qui ne change pas d'altitude. D'une phase supercritique, on obtient une phase gazeuse et une phase liquide.

Sous le point critique, la configuration la plus stable du milieu est la présence de deux phases. Proche du point critique, des caractéristiques des deux phases tendent vers la même limite, comme leur masse molaire et leur entropie molaire. Des fluctuations de densité dans les deux phases apparaissent. Ainsi, celles se produisant dans l'une des deux phases peuvent facilement engendrer des germes dans l'autre phase et ainsi de suite. Ces fluctuations de densité entraînent des inhomog  nit  s de constante diélectrique, donc d'indices de réfraction (qui varie entre 1 pour le gaz et 1.33 pour le liquide), ce qui implique une diffusion intense de la lumière.

2.2 Résistivité d'un supraconducteur

La supraconductivité est l'apparition d'un nouvel état dans un solide conducteur, pour lequel la résistivité électrique s'annule (la conductivité devient infinie)    une certaine température T_c (paramètre de contrôle). Nous allons observer cette transition.

Mesure de la résistivité du $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

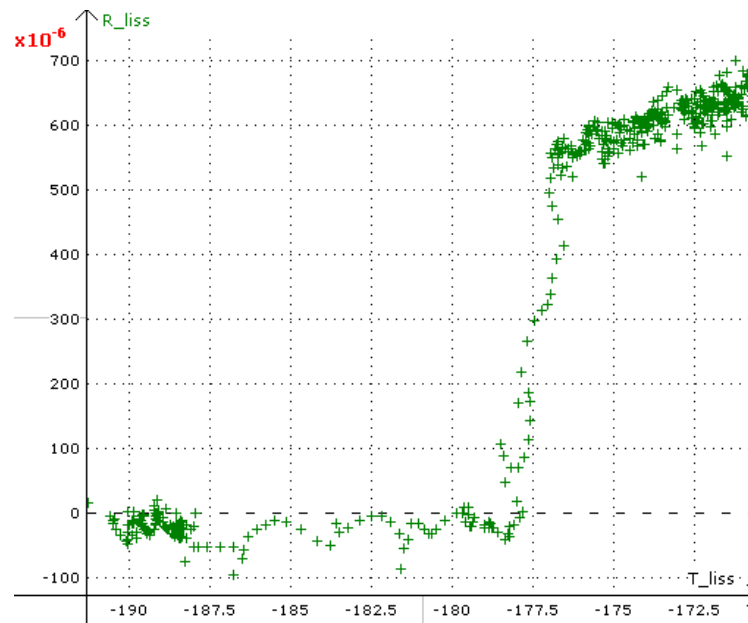
☞ Quaranta T2 p.83

☉ 5 min

On utilise un module sur lequel est monté un thermocouple de type K et un fil en matériau supra $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Pour mesurer la résistance du supra, on l'alimente en intensité et on mesure la ddp de ce dernier via un montage 4 fils. Pour le thermocouple il suffit de mesurer sa ddp et d'utiliser l'étalonnage fourni pour remonter à T. On acquiert directement sur l'ordinateur la température et la résistance comme on le décrit par la suite. Noter qu'il faut sortir le module suffisamment loin de l'azote liquide pour qu'il se réchauffe mais aussi suffisamment près de l'azote pour voir correctement la transition (vers 85K en théorie). Noter que Jérémy Ferrand et Paco Maurer (montage 2012/2013) proposent de faire la manip avec deux Dewar : un pour refroidir le supra, l'autre pour effectuer la mesure..

Matériels utilisés :

- **Supraconducteur** : le blanc : il n'est pas encore référencé mais le sera pour les oraux
Ce module a été monté par Julien Salort (   l'origine pour le concours d'entrée des ENS) donc n'hésitez pas à le contacter pour plus de précision dessus.
- **Nanovoltm  tre** : Keithley 2182A nanovoltmeter (P52.2)
Ce nanovoltm  tre mesure la tension aux bornes du thermocouple. De plus il possède une sortie (qui amplifie le signal par 100) permettant l'acquisition au PC via LatisPro.
- **Amplificateur** : 4005 High speed power amplifier (P47.6)
Amplifie x100 la résistance du supra. Sortie vers carte acquisition. (Seule la voie B fonctionnait au moment du montage et qu'il faut faire attention à la mise à zéro. L'idéal serait d'avoir deux Keithley !!)
- **Générateur de courant** : Laboratory DC Power Supply (P53.15)
Alimente le supra. Les mesures ont été effectuées à 2A fixes (d'après Julien Salort le supra doit tenir le coup) pour que la transition ne soit pas trop bruitée.
- **Acquisition** : LatisPro
Un petit lissage des données s'avère bienvenue...



On peut raisonnablement supposer que l'incertitude sur ce résultat est principalement liée à la mesure de température. On a ici utilisé un thermocouple de type T, or sa précision est très mauvaise à basse température. D'après le Asch, la précision des thermocouple de type T est de 2% pour la gamme de -100°C jusqu'à 50°C . Or ici on travaille à -180°C , on peut ainsi raisonnablement penser que la précision est de 3%, ce qui correspond à une incertitude de l'ordre de $\pm 5^{\circ}\text{C}$. On voit alors sur le graphe que la transition est relativement nette, donc l'incertitude liée à la mesure de la résistance va être négligeable par rapport à la température.

$$T_{c,exp} = -177 \pm 5 \text{ K} \quad T_{c,th} = -188 \text{ K}$$

On voit ici qu'on n'obtient pas la température de Curie théorique mais l'incertitude sur les résultats de la manip est tout simplement monstrueuse. De plus la résistance mesurée semble faible pour un supra.. à creuser.

Conclusion

C'est cool!! Vive les pandas en Alaska!!

Ouverture

Etats métastables : manip surfusion de l'étain...