

MP 06 : Transitions de phases

Nicolas Chaix et Pierre Adroguer

Bibliographie :

- Quaranta II Thermodynamique

Introduction :

On voit des transitions de phases partout dans la vie de tous les jours, en cuisine par exemple lorsqu'on fait bouillir des pâtes, ou lorsqu'on met des aliments au congélateur pour les conserver. En thermo, on caractérise l'état d'un système par des grandeurs macro tels que la température la pression ou la masse volumique. Ainsi, lorsque les grandeurs caractéristiques d'un système sont uniformes dans une région de l'espace, on dit qu'il s'agit d'une phase. Selon la classification de Landau, les transitions de phases les plus courantes comme la liquéfaction ou vaporisation de l'eau sont du premier ordre, il y a discontinuité d'un paramètre d'ordre à la transition (masse volumique dans le cas de l'eau). Mais il existe des transitions mettant en jeu des phénomènes plus subtiles dans lesquelles le paramètre d'ordre est continu à la transition. On appelle ces transitions des transitions du second ordre. Nous allons donc étudier ces différentes transitions et les caractériser.

1 – Chaleur latente de fusion de la glace : méthode des mélanges (Quaranta p 49)

Matériel :

- glaçons à 0° ($m=50g$)
- Dewar (2 parois de verre/métal séparée par de l'air à très basse pression (quasi-vide) limitant conduction et convection) avec agitateur et emplacement thermomètre.
- balance de précision
- thermomètre avec sonde (précis à $0,1^\circ$)
- cristalliseur avec eau glacée

Hypothèses :

- calorimètre purement adiabatique (en vrai quasi-adiabatique) $\rightarrow$ échanges thermiques internes
- P uniforme (P varie de 1 % entre la surface du liquide et le fond du récipient) $\rightarrow$ on utilise H
- la mesure de masse totale du système au cours du temps nous indique si on peut négliger les pertes par évaporation $\rightarrow$ Evaporation négligée dans un Dewar (contrairement à un bécher).

Minimiser les incertitudes :

- il faut des glaçons à 0° donc une fois les glaçons sortis du congélateur à -20° on les laisse tremper dans de l'eau à 0°

Résultats :

- $L_{\text{fusion/eau}} = 6 \text{ kJ/mol}$

Données :

- $C_m \text{ eau(l)} = 4,2 \text{ kJ/kg/K}$
- $C_m \text{ eau(g)} = 2,0 \text{ kJ/kg/K}$

Autre ODG : chaleur latente fusion eau : 330 kJ/kg vaporisation $2200 \rightarrow$ application : machines à vapeur, explication

2 - Diagramme de Clapeyron : Isothermes du SF6 : détermination d'une chaleur latente (Quaranta)

Matériel :

- la machine SF6
- un ordi
- de la patience

Manipulations :

- tracé d'isothermes à 24 et 26° pour déduire l'enthalpie de vaporisation du SF6 tabulée à 25°. (En préparation)
- tracé d'isotherme à 15° (en direct)
- tracé d'une isotherme à 45,5° (T_{critique})

Résultats :

- $L_{\text{vap}} = 8,99 \text{ kJ/mol}$

Incertitudes : Détaillées pour cette expérience. Cf annexe

Remarques :

- lorsque SF6 sous forme vapeur le mercure forme un ménisque prononcé. Lorsque la phase liquide du SF6 apparaît le ménisque disparaît laissant une interface plane, l'angle de mouillage se retrouve nettement réduit, le SF6 liquide est mouillant sur le mercure ($\theta_{\text{contact}} = 0^\circ$)
- on constate un phénomène d'hystérésis, on fait donc la manip toujours en montée ou en descente (ici V diminue, P augmente).

Commentaires des années précédentes :

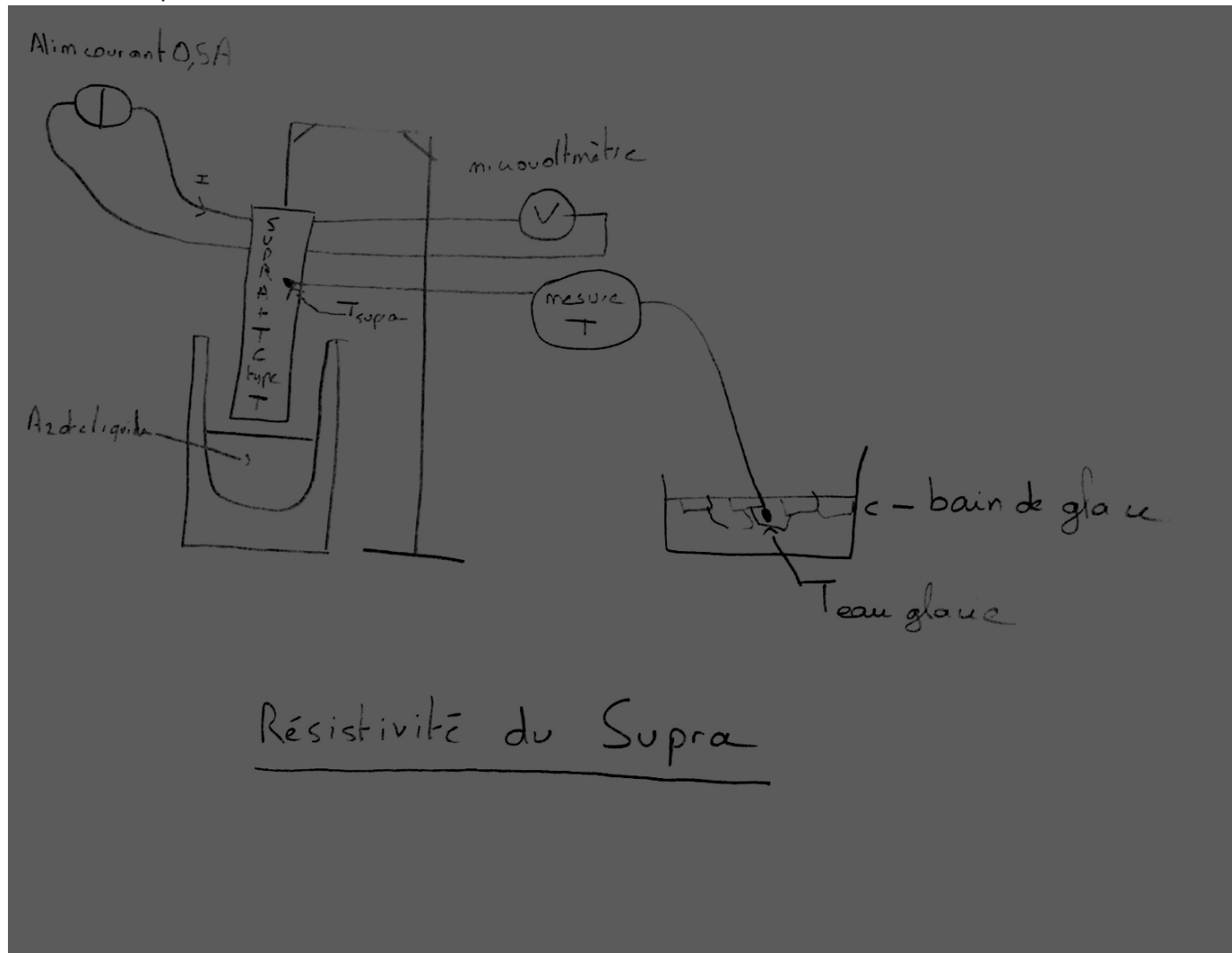
Pour la mesure de la chaleur latente à l'aide du diagramme de Clapeyron de l'hexafluorure de soufre, il faut faire preuve de patience lors des tracés des différents isothermes notamment lorsqu'on se trouve sur les paliers afin que ces derniers soient obtenus le plus proprement possibles. Sachant qu'on doit obtenir ces paliers, il convient d'apporter le soin nécessaire pour leur tracé. Pour l'estimation de l'incertitude de la pente à l'aide des ellipses, il convient d'être plus précis sur la définition des bords de l'ellipse : par exemple, si ceux-ci correspondent à une précision à 95%, il n'y a pas lieu de prendre le milieu entre le centre et le bord. Là encore on peut proposer une autre version utilisant la relation de Clapeyron avec le bouillant de Franklin, cette expérience est décrite dans le Dictionnaire de Physique Expérimentale tome 2 : Thermodynamique et Applications de Domini et Quaranta p. 488 à 491. Il s'agit de faire bouillir de l'eau dans un ballon de manière à placer le corps pur eau en équilibre liquide-vapeur à la température de 100°C. On retire alors le système de chauffage, le système se refroidissant, il est nécessaire de diminuer la pression pour rester dans la situation de l'équilibre liquide – vapeur. On note les couples de valeurs pression et température lors de l'équilibre. On vérifie alors la relation de Clapeyron en traçant le logarithme de la pression en fonction de l'inverse de la pression (il suffit de faire les hypothèses justifiées que le volume massique du liquide est négligeable devant celui du gaz et que le gaz est parfait). Cette manipulation est sans doute plus rapide que celle proposée lors de la présentation mais on perd le tracé des isothermes...

Attention aux incertitudes de mesure de volume qui doivent être expliquées (ménisque, hysteresis). Pour mesurer la quantité de matière, on fit PV/RT dans la phase gazeuse. Faire attention à cette manip qui est le cœur du montage : on peut faire pleins de courbes : mesure chaleur latente, gaz parfait, premier coefficient du viriel. Le palier de changement d'état n'est pas un vrai palier, c'est

comme ça. Il faut le dire et avancer une explication si on en a une. On peut avancer des explications, relativement convaincantes : pollution de l'échantillon, retard à la transition. En tout cas, il ne faut surtout pas dire que c'est constant quand ça ne l'est pas. Si on veut montrer l'opalescence critique, projeter sur le mur avec une lentille adaptée, l'image doit être grande. Le temps nécessaire à changer la température du bain peut être relativement long, il ne faut donc surtout pas oublier de changer la température de consigne dès que la manip sur le SF6 est finie, puis revenir dessus par la suite.

3 – Résistivité du supra Quaranta p83

Schéma du dispositif :



Matériel :

- Supra avec Thermocouple type T sur plaquette PVC blanche (P102.36)
- Voltmètre classique pour thermocouple
- DC-Microvoltmètre à aiguille (P52.20.1)
- Potence, tige, noix
- Dewar, azote liquide
- Alimentation courant (P53.15)

Manipulations :

- On plonge le supra dans le Dewar de sorte que le métal passe en régime supra résistance nulle (aiguille microvoltmètre tout à gauche, puis on sort le supra de l'azote et le laissant dans le Dewar de sorte que l'air ambiant soit assez froid et qu'il se réchauffe lentement. On prend les valeurs de $T_{\text{transition}}$ sur 5 expériences puis on prend la valeur moyenne du résultat (incertitudes de Type A donc /nombre de mesures).

Hypothèse + l'écart à la valeur tabulée :

- Le champ magnétique extérieur est supposé nul
- le supra et le thermocouple ne sont pas à la même altitude, et les échanges thermiques sont plus nombreux en bas du morceau de paraffine, donc la température du supra augmente plus vite que celle du thermocouple
- on suppose que le bain de glace est à l'équilibre thermo à 0°C
- pas d'effet Joule en état supra ($R=0$)
- l'erreur de mesure à la volée est négligeable car $R_{\text{supra}}(T)$ quasi verticale à la transition
- fort gradient de température entre l'extrémité basse du supra et le thermocouple

Résultats :

- $T_{\text{SCtab}}=95\text{K}$
- $T_{\text{vap}}(\text{N}_2)=77,355\text{K} (-200^\circ\text{C})$

Incertitudes :

- Comme on prend 5 valeur de tension pour la sonde T, l'incertitude du voltmètre (seule incertitude) est négligée par rapport à la dispersion des valeurs de U mesurées. Par exemple si les tensions mesurées par la sonde vont de 5 à 5,15mV on convertit ces deux valeurs extrémales à l'aide de la table de correspondance (U,T) ce qui donne la plage de température.

Polynôme reliant la donnée du voltmètre à la température pour une sonde de type de K
$$T = -(2 \cdot 10^{-23}) \cdot U^6 + (10^{-18}) \cdot U^5 - (2 \cdot 10^{-14}) \cdot U^4 + (10^{-10}) \cdot U^3 - (6 \cdot 10^{-7}) \cdot U^2 - 0.0242 \cdot U - 0.0603$$

Commentaires des années précédentes.

Comme pour la transition liquide/gaz, la transition normal/supraconducteur n'est pas intrinsèquement « du deuxième ordre », mais **c'est le cas en l'absence de champ magnétique externe**. En présence d'un fort champ magnétique ou d'un très fort courant, la supraconductivité est supprimée. De même qu'il existe une température critique, il existe donc un champ magnétique critique (voire deux pour un supra de type II) et un courant critique : en utilisant ces variables, il est possible de construire des diagrammes de phase, mais leur discussion est nettement plus compliquée que dans le cas d'un fluide (et hors du programme de ce montage)

La manipulation sur la supraconductivité avec le tracé de la résistance en fonction de la température permet d'avoir une expérience quantitative sur le sujet. Il serait dommage de la perdre, en revanche pour s'affranchir de la difficulté de la mesure de la résistance à l'ohmmètre, on peut envoyer un courant fixe et mesurer la tension qui devient une image de la résistance. Ne pas oublier qu'une application possible de la variation brutale de la résistivité est l'utilisation du dispositif en thermomètre de très forte sensibilité, cela donne également un point fixe en thermométrie.

4 – Transition ferro para

Détermination de la Température de Curie (Quaranta encore mais customisé pour l'acquisition)

Il faut faire attention à mettre des aimants faibles, sinon l'aimantation de l'échantillon global l'empêchera de tomber.

Matériel :

- plaque résistante à la chaleur (P102.32)
- Thermocouple de type K spécial température Curie (écrit dessus)
- Chalumeau de l'espace
- Oscillo pour acquisition en mode roll
- Cristallisoir

Précision de mesure et incertitude

- oscillo : 0,1%

Conclusion :

On parle de l'opalescence critique, de la classification d'Erenfeist.

Tableau récapitulatif :

Expérience	Paramètre d'ordre	Ordre	Commentaires
Fonte du glaçon	ρ	1	Existence d'une chaleur latente
Transition fer α/γ	ρ	1	Existence d'une chaleur latente
Morceau de cuivre dans azote	ρ	1	Mesure de la chaleur latente à pression atmosphérique
Isotherme de SF_6	ρ	1	Mesure de la chaleur latente à différentes pressions possible
Opalescence critique	ρ	2	Juste visuel
Supraconductivité	$\psi(\mathbf{r})$	2	Caractérisé par une résistivité nulle ET l'effet Meissner
Transition ferro-para	M	2	Ordre 1 si on fait varier le champ de $m > 0$ à $m < 0$
Surfusion étain	ρ	1	Surfusion non prévisible par la thermodynamique