

CORRECTION DU MP 6 : TRANSITIONS DE PHASES

Mardi 13 février 2018

Karim Helal¹ Jean-Yonnel Chastaing²

Préparation à l'Agrégation de Physique option Physique 2017-2018, Ecole Normale Supérieure de Lyon

Remarque préliminaire : Les éléments de correction qui sont donnés à l'oral et dans cette fiche corrective portent sur le montage qui a été présenté, et uniquement sur celui-ci. Le choix du contenu du montage et la façon dont il a été présentée sont deux choses différentes. Par ailleurs, il n'y a pas de choix de manipulations parfait pré-établi ; nous vous donnons uniquement des références et des pistes de réflexion pour qu'ensuite vous fassiez vos propres choix.

Rapports de Jury

2015, 2016, 2017 : Ce montage doit être quantitatif et il ne faut donc pas se limiter à une série d'expériences qualitatives mettant en évidence des transitions de phases dans différents systèmes. Il faut, lors des mesures, 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. Enfin, il faut rappeler aux candidats que le diazote n'est pas le seul liquide dont il est possible de mesurer la chaleur latente de vaporisation et que plonger un corps solide dans un liquide conduit à l'existence d'une force appelée poussée d'Archimède.

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.

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.

Les remarques générales sur la leçon

Ont été présentées dans ce montage, les manipulations suivantes :

- enthalpie de fusion de l'eau
- enthalpie de vaporisation de SF_6
- température critique d'un supraconducteur $YBa_2Cu_3O_7$

Le contenu du montage est cohérent par rapport aux attentes du jury : il y a trois mesures quantitatives, des mesures de chaleurs latentes, la prise en compte du temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre thermique, la discussion précise des incertitudes. Les expériences étaient toutes bien maîtrisées, le dispositif expérimental connu et bien exploité. Néanmoins, toutes les mesures présentées étaient soit trop

1. karim.helal@free.fr

2. jeanyonnel.chastaing@ens-lyon.fr

éloignées des valeurs tabulées, soit données avec des incertitudes très sous évaluées. Par ailleurs, les choix expérimentaux sont discutables puisqu'aucun résultat n'a été totalement convaincant. Enfin, il faut à tout prix parler de l'ordre de la transition et du paramètre d'ordre pour chaque expérience présentée.

Retour détaillé sur le montage

1 Enthalpie de fusion de l'eau

L'expérience consiste à mesurer la variation de température d'un mélange eau-glace après fusion totale de la glace. Il est important d'attendre que le Dewar se mette à l'équilibre thermique avec l'eau avant de mesurer la température initiale, ce qui n'est pas totalement assuré si vous supposez que le Dewar d'une part, et l'eau d'autre part, sont à la température ambiante. la glace doit être sèche (pas d'eau liquide supplémentaire) et à une température de 0°C , ce qui n'était pas forcément le cas étant donné la taille de vos glaçons. Enfin, il faut bien homogénéiser le système pour être sûr que la fusion est totale, ce qui a bien été fait.

Après discussion, il semble que ce soit la mesure sur les température qui soit la source majeure d'incertitude. **Les boîtiers spécifiques sont faits pour les thermocouples de type K, précis à 0.1°C , et non les types T, prévus pour être placés en comparaison d'un bain à 0°C et mesurés au voltmètre.**

Questions :

- Comment s'assurer que les glaçons sont à une température de 0°C (jouer sur la taille)
- Comment éviter la perte de matière lors du transfert vers le Dewar ? (mettre de le Dewar sur une balance)
- Comment choisir la masse et la température d'eau liquide ou encore la masse de glace pour minimiser les incertitudes ?
- Comment quantifier les pertes thermiques durant l'expérience ?
- Avec quoi mesure-t-on la température ici ? Comment cela fonctionne-t-il ? (thermocouple basé sur l'effet Seebeck : à une jonction entre deux métaux, une différence de température induit une différence de potentiel, de l'ordre de qq $10\mu\text{V}$ par $^{\circ}\text{C}$)
- Quel temps faut-il à une glaçon à -18°C pour atteindre 0°C ?

Note : D'année en année, il semble que cette expérience ne soit pas facile à mettre en oeuvre pour obtenir un résultat relativement précis et qui soit compatible avec la valeur tabulée. Peut-être vaut-il mieux ne pas la présenter, sous réserve qu'une autre mesure de chaleur latente soit présentée.

2 Enthalpie de vaporisation de SF_6

L'expérience consiste à tracer des isothermes dans le diagramme $P - V$ pour mesurer l'enthalpie de vaporisation de SF_6 :

$$L_v(T) = T \frac{V_g - V_l}{n} \frac{dP_{sat}}{dT}(T)$$

2.1 Mesure de la quantité de matière par le Viriel

Cette technique est habile et fonctionne bien.

2.2 Mesure de l'enthalpie de vaporisation de SF_6

La détermination du terme $\frac{dP_{sat}}{dT}(T)$ se fait avec une erreur de l'ordre de 50 % du fait de la non-existence de paliers lors de la co-existence liquide-vapeur. Ainsi, on obtient une valeur finale qui, certes est compatible avec la valeur tabulée, mais n'est pas très convaincante.

On pourra soit utiliser un dispositif dont on sait qu'il ne contient que du SF_6 (entretien du notre, utilisation de celui de Cachan ?), soit adopter une démarche expérimentale différente puisque l'on sait que la mesure de l'enthalpie de vaporisation n'est pas réalisable correctement : on peut, par exemple, supposer le volume de liquide négligeable, supposer L_v connu et ainsi prévoir la valeur de $\frac{dP_{sat}}{dT}(T)$. Elle pourra être intégrée afin comparer la valeur de P_{sat} à celle observée expérimentalement.

Questions :

- Comment s'assurer que le développement à l'ordre deux du Viriel est suffisant/nécessaire ?
- Pourquoi n'observe-t-on pas de paliers lors de la co-existence liquide-vapeur ? (autre espèce dans le tube)
- Quel est l'ordre de la transition ? (Comme le montrent les isothermes du diagramme de Clapeyron, selon le chemin suivi dans celui-ci, la transition peut s'effectuer de manière continue ou discontinue. En maintenant le volume à sa valeur critique et en changeant la pression ou la température, on obtiendra une transition du second ordre, la différence de densité entre liquide et gaz évoluant continuellement. La transition liquide/gaz peut donc être du premier ordre ou du second ordre)

3 Température critique d'un supraconducteur $YBa_2Cu_3O_7$

La mesure est convaincante mais très peu précise étant donnée la vitesse à laquelle la tension chute. On peut imaginer un suivi LatisPro pour plus de précision. On s'assurera de la bonne calibration du thermocouple avant utilisation.

Questions :

- Quel est l'ordre de la transition ? Quel est le paramètre d'ordre (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)

Autres manipulations possibles

- Transition fer $\alpha - \gamma$ (qualitative)
- Morceau de cuivre dans azote pour mesure de l'enthalpie de vaporisation de l'azote
- Opalescence critique de SF_6 (qualitative)
- Transition ferro-para du fer (qualitative)
- Surfusion étain (retard à la transition et mesure de la température de transition)

On pourra consulter le montage de 2014 (J. Férrand et P. Maurer) pour plus de détail sur les expériences et la bibliographie.

On peut citer les transitions dans les cristaux liquides, les transitions de sublimation ou de démixtion dans les mélanges, de biréfringence (isotrope-anisotrope) pour les matériaux sous contrainte (pas de manipulations "toute faite" a priori).