

MP06 – TRANSITIONS DE PHASE

20 février 2018

Kenny Rapina & Lucas Reneuve

"Comment se déplace un fakir
thermodynamique?...ENTHALPIE VOLANT!"
ANONYME

Commentaires du jury

2015, 2016 : 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, 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.

Bibliographie

- ♣ *Physique des transitions de phase*, Papon → Pour la compréhension générale
- ♣ *Physique expérimentale*, FLTCD → Pour le SF₆
- ♣ *Dico de physique expérimentale, Tome II*, Quaranta → Calorimétrie et supra

Expériences

- ♣ Enthalpie de fusion de la glace
- ♣ Isothermes de SF₆ et enthalpie de vaporisation
- ♣ Température critique du supraconducteur YBa₂Cu₃O₇

Table des matières

1	Enthalpie de fusion de la glace	2
2	Mesure de $L_{vap}(SF_6)$ par les isothermes d'Andrews	3
3	Température critique du supraconducteur YBa ₂ Cu ₃ O ₇	4

Introduction

Un composé chimique donné, comme par exemple l'eau, peut se trouver dans différents états macroscopiques homogènes, que l'on appelle **phases**, en fonction des conditions dans lesquelles on l'observe. Un système thermodynamique peut passer d'une phase à une autre si certaines variables d'état sont modifiées, ces **transitions de phase** se traduisant par une irrégularité des potentiels thermodynamiques. Au cours de ce montage, on va s'intéresser à trois transitions différentes, les deux premières étant des transitions du quotidien (solide-liquide et liquide-gaz) et la troisième étant plus "exotique" : la transition supraconductrice.

1 Enthalpie de fusion de la glace



Mesure de $L_{fus}(H_2O)$ par calorimétrie

☛ Quaranta II p49

⊖ 15-20min

On utilise la méthode des mélanges pour mesurer l'enthalpie de fusion de l'eau :

- Dans un calorimètre de masse équivalente en eau m_{eau} mesurée en préparation (ici aussi par la méthode des mélanges, voir Quaranta II à "Calorimétrie"), on place une masse m_1 d'eau qu'on a préalablement pesée.
- Après thermalisation, on note la température θ_1 de l'eau
- On ajoute alors une masse m_2 de glaçons secs à 0 degrés celsius (en équilibre avec de l'eau liquide par exemple)
- On relève la température au cours du temps afin de savoir qualitativement quand l'équilibre thermique est atteint
- On note la température finale θ_2 à l'équilibre thermodynamique

L_{fus} est alors donnée par $L_{fus} = c_{eau} \left(\frac{m_1 + m_{eau}}{m_2} (\theta_i - \theta_f) - \theta_f \right)$ où les températures sont en degrés celsius et $c_{eau} = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$

Avec la formule de propagation des incertitudes, on peut écrire :

$$u(L_{fus}) = c_{eau} \sqrt{(u(m_1)^2 + u(m_{eau})^2) \left(\frac{\theta_i - \theta_f}{m_2} \right)^2 + u(m_2)^2 \left(\frac{\theta_i - \theta_f}{m_2} \right)^2 \left(\frac{m_1 + m_{eau}}{m_2} \right)^2 + u(\theta)^2 \left(1 + 2 \left(\frac{m_1 + m_{eau}}{m_2} \right)^2 \right)}$$

Valeur tabulée : $L_{fus} = 333 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$

Remarques

- La principale source d'incertitude est la précision des relevés de température, on essaiera donc de réduire au maximum le rapport $\frac{m_1 + m_{eau}}{m_2}$, tout en gardant à l'esprit que cela ralentit l'obtention de l'équilibre thermique, et qu'il ne faut pas trop mettre de glace au risque d'obtenir un équilibre biphasé !
- Idéalement, il faudrait modéliser les pertes thermiques pendant cette expérience **et** pendant la mesure de m_{eau} , néanmoins par manque de temps je ne l'ai pas fait. On pourra regarder à ce propos le Quaranta II à Calorimétrie.
- **La valeur tabulée est rarement dans les barres d'erreur, surtout si on ne prend pas en compte les pertes thermiques. À bon-ne entendre-se, salut**

2 Mesure de $L_{vap}(SF_6)$ par les isothermes d'Andrews

Enthalpie de vaporisation de SF_6

↗ FLTCD p370

⊖ 10-15min

À l'aide du montage d'étude de SF_6 , on réalise des isothermes d'Andrews et on affiche le diagramme de Clapeyron. On peut alors calculer la quantité de matière de SF_6 présente dans le tube grâce au développement du Viriel :

$$\frac{PV}{RT} = n \left(1 + B_1(T) \frac{n}{V} + B_2(T) \frac{n^2}{V^2} \right) + O(1/V^3),$$

ce qui permet d'utiliser la formule de Clapeyron : $L_{vap}(T) = T \frac{dP^{sat}}{dT}(T) \frac{\Delta V}{n}$ où P^{sat} est la pression de vapeur saturante, et ΔV la largeur du palier à T sur le diagramme de Clapeyron

Pour obtenir $\frac{dP^{sat}}{dT}(T)$, on peut soit tracer $P^{sat} = f(T)$ et avoir un modèle théorique pour pouvoir modéliser la courbe obtenue, soit procéder par différence finie (c'est ce que j'ai fait ici)

En préparation, on a réalisé des isothermes à 24, 26 et 28 degrés celsius, on a donc

$$L_{vap}(26) = T_{26} \frac{P_{28}^{sat} - P_{24}^{sat}}{T_{28} - T_{24}} \frac{\Delta V_{26}}{n}$$

$$\text{Incertitude sur } L_{vap} : \frac{u(L_{vap})}{L_{vap}} = \sqrt{\left(\frac{u(T_{26})}{T_{26}}\right)^2 + \frac{u(P_{28}^{sat})^2 + u(P_{24}^{sat})^2}{(P_{28}^{sat} - P_{24}^{sat})^2} + \frac{u(T_{28})^2 + u(T_{24})^2}{(T_{28} - T_{24})^2} + \left(\frac{u(\Delta V)}{\Delta V}\right)^2 + \left(\frac{u(n)}{n}\right)^2}$$

Valeur tabulée : $L_{vap} = 8.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Remarques

- Il faut idéalement aller lentement dans l'exploration des isothermes en étant le plus réversible possible, pour minimiser notamment l'hystérésis due au ménisque SF_6 -Hg qui peut changer de forme, ou les frottements solides au sein du dispositif d'injection du mercure qui peuvent modifier les valeurs de pression et volume à l'équilibre
- On s'aperçoit que les paliers de pression n'en sont pas vraiment, mais qu'ils présentent une légère pente qui traduit la présence d'impuretés dans la capsule. Outre le fait que cela remet en question le principe-même de la mesure, ça impose une grande incertitude sur les valeurs de P^{sat} mesurées
- L'utilisation d'une différence finie donne une incertitude peu réaliste sur L_{vap} : on voit que plus les températures utilisées sont proches, plus l'incertitude est grande, ce qui n'est pas logique. On voit donc que la méthode est mise en défaut : il vaudrait mieux tracer $P^{sat} = f(T)$ et interpoler pour obtenir la dérivée à la température voulue. Ici, je ne l'ai pas fait, notamment à cause de la trop grande incertitude sur les valeurs de paliers de pression. **Cette discussion montre que cette mesure n'est pas tip-top : l'incertitude relative est généralement comprise entre 30 et 50%, et on utilise des hypothèses un peu olé-olé (surtout relativement au vieillissement de l'appareil).** Les correcteurs ont proposé de prendre l'expérience dans l'autre sens : partir d'un modèle de $P^{sat}(T)$ en connaissant L_{vap} et le vérifier tout en discutant des impuretés...

3 Température critique du supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$



Mesure de la résistance de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ entre 77K et 300K

↗ Quaranta II p83

⊖ 5min

On utilise la plaquette 102.36 ainsi qu'un thermocouple de type T (on réalise un montage à deux jonctions dont l'une trempe dans un mélange eau-glace). On alimente le montage 4 fil du supra grâce à une alimentation de courant stabilisée (par exemple P53.6) et on mesure la tension à ses bornes avec un microvoltmètre à aiguille P52.20. La tension aux bornes du thermocouple est mesurée grâce à un multimètre.

On trempe le supra dans un Dewar d'azote liquide (à 77K), on attend la thermalisation, puis on le ressort légèrement pour qu'il se réchauffe lentement, mais pas trop. On repère la tension du thermocouple au moment où le microvoltmètre s'affole et on la convertit en température grâce aux tables de conversion. On réalise la mesure plusieurs fois, pour avoir des incertitudes de type A à discuter.

Valeur tabulée (notice) : $T_c = 90\text{K}$

Remarque

Attention au thermocouple : la réponse du nôtre n'avait rien à voir avec ce qui était tabulé !

Conclusion

Ouvertures

Métastabilité, autres transitions (ferro/para, métallurgie...), limite de la théorie d'Ehrenfest...