

MP6 - TRANSITIONS DE PHASE

4 juin 2021

Deleuze Julie & Jocteur Tristan

Niveau : Classes préparatoires

Bibliographie

- ✦ *Fascicule de TP Electromagnétisme, Partie Matériaux,*
Quelqu'un-e
- ✦ *Fascicule de TP Optique, Partie Photorécepteurs,*
Quelqu'un-e

Table des matières

1	Transition du premier ordre	2
1.1	Mesure de l'enthalpie de fusion de la glace	2
1.2	Isothermes du SF6	4
2	Transition du second ordre	5
2.1	Opalescence critique	5
2.2	Température critique de la transition métal-supra pour le $YBa_2Cu_3O_7$	6

Remarques sur les montages précédents

- **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 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.

Beh ya pas mille possibilités. Il faut parler de premier ordre et de deuxième ordre. Ya possibilité de faire des manip quali. Pour mesurer une enthalpie de changement d'état je propose la glace plutôt que l'azote liquide parce que c un peu chiant l'azote liquide et la méthode électrique marchait pas de fou. Opalescence critique facultative hein c quali mais c lourd pour la transition.

1 Transition du premier ordre

1.1 Mesure de l'enthalpie de fusion de la glace

✍ Quaranta II

2.1 Détermination de la masse en eau du calorimètre

Remplir le vase Dewar P103.47 avec une masse d'eau m_1 d'environ 300 g mesurée précisément. Relever la température T_1 de l'eau avec un thermocouple de type K P102.12L relié à un boîtier P102.31. Faire chauffer de l'eau dans une bouilloire P101.28, puis en verser une masse m_2 d'environ 300 g mesurée précisément dans un bécher. Relever sa température T_2 puis l'introduire elle aussi dans le calorimètre et fermer ce dernier. Suivre l'évolution de la température avec un thermocouple à un seul brin sur un oscilloscope en mode *Défilement*. Une fois que celle-ci est stabilisée, la relever. On la note T_f .

Si μ est la masse en eau du calorimètre, la conservation de l'enthalpie fournit, sachant que $Q = 0$ car le calorimètre est calorifugé :

$$(m_1 + \mu) c_e (T_f - T_1) + m_2 c_e (T_f - T_2) = 0$$

d'où

$$\mu = \frac{m_2 (T_2 - T_f) + m_1 (T_1 - T_f)}{T_f - T_1}$$

On attend un résultat de l'ordre de la dizaine de grammes.

2.2 Détermination de la chaleur latente de fusion de l'eau

Connaissant la masse en eau du calorimètre, on peut déterminer L_{fus} .

Dans un cristallisateur, faire tremper une grande quantité de glaçons dans de l'eau. Suivre la température de l'eau avec un thermocouple P102.12L relié à un boîtier P102.31. Quand la température stabilise, attendre encore un peu pour être sûr que les glaçons sont à $T_g = 0^\circ\text{C}$. Pendant ce temps, verser une quantité d'eau m_l (à température ambiante) d'environ 300 g mesurée précisément dans le calorimètre et relever la température T_l . Récupérer dans le cristallisateur environ quatre gros glaçons, les sécher sur un papier absorbant et mesurer leur masse m_g . Les introduire dans le calorimètre, fermer celui-ci et suivre l'évolution de la température, jusqu'à ce qu'elle se stabilise à T_f .

Il est important de s'assurer que les glaçons sont bien à 0°C car leur réchauffement n'est pas pris en compte dans le calcul (à la sortie du congélateur ils sont autour de -20°C). De même, il faut les sécher sur un papier absorbant car l'eau liquide ainsi introduite ne participe pas à la fusion. Enfin, il faut que les glaçons aient entièrement fondu une fois l'équilibre thermique atteint (ce qu'on vérifie facilement en obtenant une température finale supérieure à 0°C). Dans le bilan enthalpique on identifie trois termes : la fusion des glaçons puis le réchauffement de l'eau provenant de ceux-ci, qui balancent le refroidissement de l'eau initialement introduite. On écrit alors

$$(m_l + \mu) c_e (T_f - T_l) + m_g L_{\text{fus}} + m_g c_e (T_f - T_g) = 0$$

soit

$$L_{\text{fus}} = c_e \left(T_g - T_f + \frac{m_l + \mu}{m_g} (T_l - T_f) \right)$$

On attend pour l'enthalpie de fusion massique $L_{\text{fus}}^{\text{tab}} = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. En pratique, le calorimètre n'est pas parfaitement calorifugé. On attend donc une valeur expérimentale inférieure à la valeur tabulée.

Maintenant que l'on a déterminé une enthalpie de fusion, on va s'intéresser à un autre changement d'état : la transition liquide gaz. On va s'attacher à déterminer la chaleur latente de vaporisation du SF6.

1.2 Isothermes du SF₆

L'appareil pour l'étude du point critique P0.13 permet de mesurer la pression, la température et le volume d'une quantité de SF₆ emprisonnée dans une colonne. On peut alors accéder à plusieurs quantités thermodynamiques d'intérêt, notamment la chaleur latente de vaporisation à différentes températures. L'hexafluorure de soufre SF₆ présente un point critique facilement accessible expérimentalement : $T_c = 45,57^\circ\text{C}$ et $P_c = 37,55\text{ bar}$. D'autres justifications quant au choix du gaz sont discutées dans [BUP 589].

La mesure du volume V de l'échantillon se fait grâce aux graduations sur la colonne. La mesure de la pression se fait grâce au manomètre. On change le volume avec le volant. Pour régler la température, il faut utiliser le bain thermostaté P0.86. La colonne met un temps conséquent à être thermalisée par l'eau, par souci de temps on doit alors limiter le nombre de températures que l'on veut explorer. On propose d'en étudier 4 dans ce TP.

On commence par les températures les plus froides. Régler le thermostat sur 23°C . En attendant la thermalisation, commencer par placer un thermomètre à alcool en haut de colonne afin de mesurer la température de la colonne (qui n'est pas forcément celle de la consigne du thermostat à cause de pertes le long du tuyau).

On travaillera en diminuant le volume. Se placer par conséquent avec le volant à 3,5 mL.

On travaille en montant la température. Notons qu'il est aussi possible d'actionner le réfrigérateur (bouton Menu). De même, on travaille en diminuant le volume uniquement. L'interface mercure/SF₆ est en effet sujette à des effets de capillarité, et présente donc de l'hystérésis en montée/descente.

1.1 Isotherme dans le diagramme de Clapeyron

Une fois que la température de la colonne n'évolue plus, on commence les mesures. Noter la température (proche de la température de consigne du thermostat à 23°C), puis relever la pression et le volume. À l'aide du volant, diminuer un peu le volume. Attendre l'équilibre (qui peut mettre du temps à s'établir, surtout en présence d'une interface liquide/gaz). Relever alors à nouveau la pression et le volume et tracer ainsi point par point une isotherme dans le diagramme de Clapeyron (P, V). On peut raisonnablement faire 15 points, jusqu'à $V = 0,3$ ou $0,2\text{ mL}$. Redescendre ensuite à $V = 3,5\text{ mL}$ et changer la température de consigne pour $T = 25^\circ\text{C}$. Faire de la même manière les isothermes à $T = 25^\circ\text{C}$, 27°C et 46°C .

Une fois les 4 isothermes (P, V) obtenues, les tracer. Sur les isothermes à $23, 25$ et 27°C , on distingue trois régimes : le gaz compressible (la pente $\partial P / \partial V|_T = V\chi^{-1}$ est petite), la coexistence liquide/gaz sur le plateau, puis la phase liquide très peu compressible. Sur l'isotherme à 46°C le plateau a disparu : on est au dessus du point critique.

REMARQUE : Le plateau attendu à la coexistence n'est pas vraiment un plateau en pratique. On peut apporter l'argument suivant : la présence du plateau provient du fait que pour un corps pur en équilibre sous deux phases, la variance vaut 1, donc à T fixée, la pression ne doit pas changer lorsqu'on fait varier le volume. Par conséquent, une pollution de l'échantillon, en rompant l'hypothèse de corps pur, pourrait expliquer la petite pente observée.

1.2 Mesure de la quantité de matière

♣ [FLTCLD] p.375

Pour déterminer la chaleur latente, il est nécessaire de connaître la quantité de matière n de SF_6 dans la colonne.

Pour cela, on prend les données de l'isotherme à 25°C (par exemple) et on trace $PV/RT = f(1/V)$. Le développement du Viriel à l'ordre 1 en n/V donne qu'on obtient une droite d'ordonnée à l'origine n . On attend $n = 1,74$ mmol.

On rappelle le développement du Viriel :

$$PV = nRT \left(1 + B_2(T) \left(\frac{n}{V} \right) + B_3(T) \left(\frac{n}{V} \right)^2 + \dots \right)$$

Pour $\frac{n}{V} \rightarrow 0$, on a bien $\frac{PV}{RT} \rightarrow n$.

1.3 Chaleur latente de vaporisation de SF_6

Connaissant n , on peut obtenir la chaleur latente de vaporisation $L(T)$ de SF_6 . La relation de Clapeyron, valable pour les transitions de phase du premier ordre, donne pour la courbe $P_{\text{sat}}(T)$ de coexistence :

$$\frac{dP_{\text{sat}}}{dT} = \frac{L(T)}{T(v_g(T) - v_l(T))}$$

où $v_g(T) = V_g(T)/n$ avec $V_g(T)$ le volume pour lequel on observe la première goutte de liquide, tandis que $v_l(T) = V_l(T)/n$ avec $V_l(T)$ le volume pour lequel la dernière bulle de gaz disparaît. La dérivée dP_{sat}/dT à 25°C est approximée par la différence finie

$$\frac{dP_{\text{sat}}}{dT}(25^\circ) = \frac{P_{\text{sat}}(27^\circ\text{C}) - P_{\text{sat}}(23^\circ\text{C})}{T(27^\circ\text{C}) - T(23^\circ\text{C})}$$

On détermine alors

$$L(25^\circ\text{C}) = T(25^\circ\text{C}) \left(\frac{V_g(25^\circ\text{C}) - V_l(25^\circ\text{C})}{n} \right) \frac{P_{\text{sat}}(27^\circ\text{C}) - P_{\text{sat}}(23^\circ\text{C})}{T(27^\circ\text{C}) - T(23^\circ\text{C})}$$

Les P_{sat} sont les valeurs des pressions sur les plateaux (en prendre une valeur moyenne, les plateaux n'étant pas vraiment horizontaux).

À partir des isothermes précédemment tracées, mesurer $V_g(25^\circ\text{C})$, $V_l(25^\circ\text{C})$, $P_{\text{sat}}(27^\circ\text{C})$ et $P_{\text{sat}}(23^\circ\text{C})$. Obtenir alors $L(25^\circ\text{C})$. La valeur tabulée dans le Handbook est $L^{\text{tab}}(25^\circ\text{C}) = 8,99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

REMARQUE : Les relevés des isothermes étant long, on peut chercher à diminuer le nombre d'isothermes nécessaires. On peut déjà ne pas faire l'isotherme à 46°C , puisqu'il ne sert qu'à observer la disparition du plateau sans apporter de mesure quantitative. Pour la chaleur latente, on peut se contenter de deux isothermes, à 23°C et 27°C et l'obtenir par

$$L(25^\circ\text{C}) = T(25^\circ\text{C}) \left(\frac{V_g(27^\circ\text{C}) - V_l(27^\circ\text{C}) + V_g(23^\circ\text{C}) - V_l(23^\circ\text{C})}{2n} \right) \frac{P_{\text{sat}}(27^\circ\text{C}) - P_{\text{sat}}(23^\circ\text{C})}{T(27^\circ\text{C}) - T(23^\circ\text{C})}$$

où les volumes molaires à 25°C sont obtenus comme moyenne de ceux à 23°C et 27°C .

2 Transition du second ordre

2.1 Opalescence critique

1.4 Observation de l'opalescence critique (en seconde lecture)

♣ [FLTCLD] p.380

Porter la cellule pour l'observation de l'opalescence critique à 48°C , supérieure à T_c . Avec une lampe QI, faire l'image de la cellule sur un écran avec une focale courte (10 cm) pour avoir une image grande. Abaisser brusquement la température en posant un b cher de mélange eau/glace sur la cellule. Observer le trouble qui se crée. Il est d  aux grandes fluctuations de densité près du point critique.

L'opalescence critique est un phénomène d'équilibre. On ne contrôle cependant pas assez la température pour se placer précisément à T_c , c'est la raison pour laquelle on se contente d'observer l'opalescence pendant une trempe, c'est à dire hors-équilibre.

Éventuellement caméra ou lentille pour projeter. Quand on s'approche de la température critique par valeur supérieure, le fluide qui est sous une seule phase se trouble et diffuse fortement la lumière. Une interface entre la phase liquide et la phase gazeuse apparaît ensuite. On explique ce comportement en considérant que, lorsqu'on s'approche du point critique, les caractéristiques des deux phase (densité, masse molaire..) se rejoignent. Il apparaît des fluctuations de densité corrélées à des fluctuations d'indice d'où la diffusion.

On a vu avec cette expérience que l'on pouvait passer de transitions de phases pour lesquelles les grandeurs étaient discontinues à des transitions pour lesquelles les grandeurs sont continues (ici c'est le cas à T_c et P_c). Ce sont des transitions de phase du second ordre. Nous allons continuer à les explorer.

2.2 Température critique de la transition métal-supra pour le $YBa_2Cu_3O_7$

atome supplémentaire...) ainsi que de ses vibrations. Une des sources de désordre est donc l'agitation thermique. La résistance dans un métal vient de la vibration des atomes : si on refroidit un métal ce dernier conduira mieux. K. Onnes (Prix Nobel) a donc refroidi des métaux pour étudier leur résistance à basse température. Il a découvert en 1911 que pour certains métaux (historiquement le mercure) la résistance s'annulait exactement en deçà d'une température critique T_c . C'est l'état supraconducteur. Nous allons mesurer la température critique de la transition de phase métal-supra pour le $YBa_2Cu_3O_7$



Température critique de la transition métal-supra pour le $YBa_2Cu_3O_7$

⚡ BUP 741, Quaranta



On prend la P102.17 et on l'alimente avec un courant stabilisé. On met une tige d'un thermocouple de type K sur le supra (petite glissière pratique) et l'autre tige dans un bain eau-glace. On plonge la plaquette dans de l'azote liquide. On mesure la tension entre les deux tiges avec un voltmètre précis et on fait la conversion avec le Regressi pour la température. On mesure la résistance avec $R = \frac{U}{I}$, U étant mesuré au nanovoltmètre. On prend les température en remontant. On en déduit une température de chgt d'état.

Remarques Le modèle $T = f(U)$ de la salle de thermo est éclatax au sol, on en a trouvé des mieux sur l'internet mondial.