

MP06 – TRANSITIONS DE PHASE

3 avril 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

- 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.

Bibliographie

- ♣ *Physique des transitions de phase*, **Papon, Leblond et Meijer** Théorie (La LP15 devrait suffire pour résumer)
- ♣ *Dictionnaire de Physique expérimentale, Tome 2*, **Donnini et Quaranta** Manips
- ♣ *Physique expérimentale*, **FLTCD** Manips
<http://ressources.agreg.phys.ens.fr/static/TP/serie3/TransitionsDePhase.pdf>

Expériences



Table des matières

1	Suivi calorimétrique de la fonte de la glace (transition d'ordre 1)	2
2	Vaporisation de l'azote (ordre 1)	4
2.1	Chaleur latente (QUANTITATIF ET FACILE)	4
2.2	Loi de Dulong et Petit	4
2.3	discussion	5
3	Isothermes du SF6 (transition d'ordre 1) et opalescence critique (transition d'ordre 2)	5
3.1	Isothermes du SF6	5
3.1.1	Montage expérimental	5
3.1.2	Expérience	6
3.1.3	Détermination de la chaleur latente du SF6	6
3.2	Opalescence critique	7
4	Température critique de la transition métal-supra (second ordre)	7
5	Transition allotropique du fer (Ordre 2)	8

Introduction

Les transition de phase sont partout, surtout dans ton... mais aujourd'hui on va en regarder quelques unes en particulier. Les transitions de phases on voit souvent ça comme un changement d'état, par exemple solide-liquide, mais ça peut être aussi des transitions d'une phase solide à une autre, comme ici...

Manip du clou

☞ ⊖ 2mn

Matériel : p102.32/1.
Fixer la flamme d'un chalumeau sur un clou et l'observer dépasser sa température de curie. Transition ferro para à 770°C.

Phase : C'est un domaine de l'espace homogène d'un système. Dans une même phase, les paramètres thermo (P, T, V, et.c.) sont continus.

Transition de phase : passage macroscopique d'une phase à une autre induite par la variation d'un paramètre de contrôle (T, p).

Les transitions de phase les plus classiques sont les transitions liquide-vapeur et liquide-solide, mais il en existe aussi entre les formes allotropiques de la glace ou du fer, ainsi que des transitions nématique-isotrope pour les cristaux liquides.

Avec la diversité des transitions de phase (ferro-para, normal-supra, liquide-superfluide), des classifications ont été développées : La classification d'Ehrenfest (basée sur la continuité des fonctions d'états) et la classification de Landau (basée sur les paramètres d'ordre et sa continuité).

On distingue deux types de transition :

- Les transitions du premier ordre : (Ehrenfest) Les dérivées des potentiels thermodynamique sont discontinues ($S, H = \frac{\partial G}{\partial T}, V = \frac{\partial G}{\partial P}$), on a une enthalpie de changement d'état L. (Landau) On a discontinuité du paramètre d'ordre (ρ par exemple). Exemple : Solidification, liquéfaction.
- Les transitions du second ordre : (Ehrenfest) Les dérivées premières sont continues, les dérivées secondes sont discontinues (C_p par exemple). (Landau) Le paramètre d'ordre est continu à la transition.

But de ce montage : Illustrer les transitions de phase

Montrer comment on trouve les grandeurs thermodynamiques

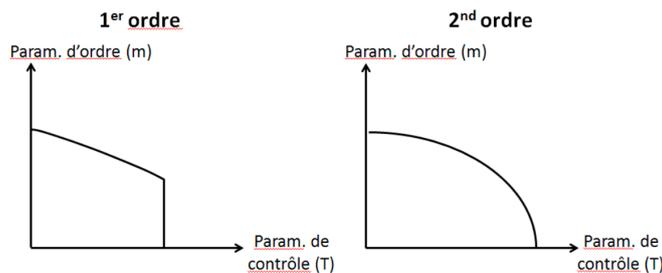


FIGURE 1 – Illustration rapide de l'ordre d'une transition de phase.

1 Suivi calorimétrique de la fonte de la glace (transition d'ordre 1)

Calcul de l'enthalpie de fusion

Mesure de la masse équivalente en eau

☞ ⊖

Matériel :

- vase Dewar P103.47

- de l'eau
- une bouilloire P101.28
- thermocouple de type K P102.12L avec son boîtier P102.31
- thermocouple à un seul brin
- oscilloscope

Remplir un vase Dewar avec une masse m d'eau pesée précisément (prendre environ 300 g). Relever la température T_1 de l'eau avec un thermocouple de type K.

Faire chauffer de l'eau dans une bouilloire puis en verser une masse m_2 pesée précisément dans un bécher (environ 300 g). Relever sa température T_2 puis l'introduire 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 et attendre que la température se stabilise. Relever la température finale T_f .

On a alors $0 = (m_1 + m_{eq,calorimetre})c_{H_2O}(T_f - T_1) + m_2c_{H_2O}(T_f - T_2)$ donc

$$m_{eq,calorimetre} = \frac{m_2(T_2 - T_f) - m_1(T_1 - T_f)}{T_f - T_1}$$



Mesure de L_{f,H_2O} par calorimétrie

☞ Quaranta tome 2 p49

⊖ 15-20 min

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

- Dans un calorimètre de masse équivalente en eau $m_{eq,calorimetre}$ mesurée en préparation, on place une masse m_1 d'eau qu'on a préalablement pesée (environ 300 g).
- Après thermalisation, noter la température θ_1 de l'eau.
- Ajouter une masse m_g de glaçons secs à $T_g = 0^\circ\text{C}$ (en équilibre avec de l'eau liquide par exemple).
- Suivre l'évolution de la température avec un oscilloscope pour savoir qualitativement quand elle est stabilisée.
- Mesurer la température finale T_f

On a $0 = (m_1 + m_{eq,calorimetre})c_{H_2O}(T_f - T_1) + m_gL_{f,H_2O} + m_gc_{H_2O}(T_f - T_2)$ donc

$$L_{f,H_2O} = c_{H_2O} \left(T_g - T_f + \frac{m_1 + m_{eq,calorimetre}}{m_g} (T_1 - T_f) \right)$$

On attend $L_{f,H_2O} = 334 \text{ kJ/kg}$

Incertitude : on utilise la formule de propagation des incertitudes

$$u(L_f) = c_{H_2O} \sqrt{[u(m_1)^2 + u(m_{calo})^2] \left(\frac{T_1 - T_f}{m_g} \right)^2 + u(m_g)^2 \left(\frac{T_g - T_f}{m_g} \right)^2 \left(\frac{m_1 + m_{calo}}{m_g} \right)^2 + u(T)^2 \left(1 + 2 \left(\frac{m_1 + m_{calo}}{m_g} \right)^2 \right)}$$

Remarques

- La principale source d'incertitude est la précision des relevés de température, on essaiera donc de réduire au maximum le rapport $\frac{m_1 + m_{calo}}{m_g}$, 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_{calo} , néanmoins on n'a pas forcément le temps. 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. **On s'attend donc à sous-estimer L_f .**

2 Vaporisation de l'azote (ordre 1)

2.1 Chaleur latente (QUANTITATIF ET FACILE)

Données sur l'Azote liquide : 77,36 K (-195,79 °C), $L_v = 198.38 \text{ kJ/kg}$

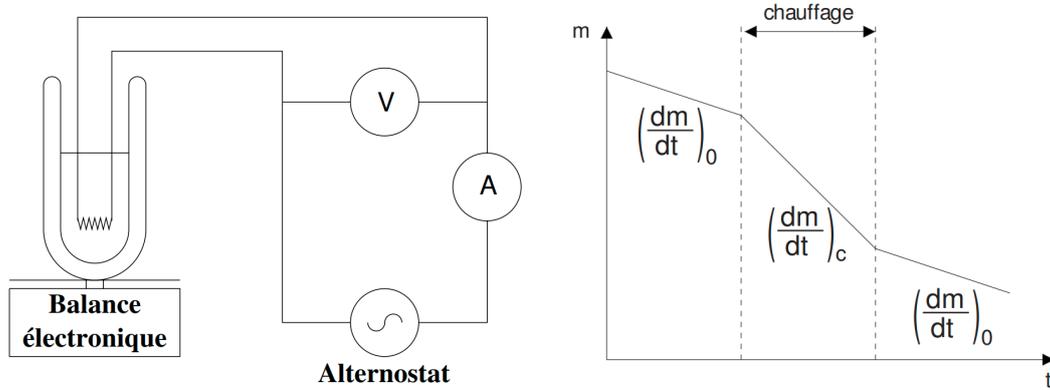


FIGURE 2 – Montage pour la chaleur latente de vaporisation de l'azote, et courbe de masse.

On mesure la variation de masse du vase en fonction du temps, ce qui permet de remonter à l'enthalpie de vaporisation. On fait une première mesure sans chauffe et une deuxième avec chauffe, pour comparer l'écart de pente.

$$P_F = -\frac{dm}{dt}\bigg|_0 L_v = \delta_0 L_v \quad UI + P_F = -\frac{dm}{dt}\bigg|_{chauffe} L_v = \delta_1 L_v \quad (1)$$

Ainsi on remonte à L_v via

$$L_v = \frac{-UI}{\delta_1 - \delta_0} \quad (2)$$

Remonter à la chaleur latente



Matériel : Azote liquide, vase de Dwer, fil de résistance adapté, générateur, balance.

Expérience :

Plonger la résistance, faire le tare de la balance, et pointer la masse en fonction du temps.

On remonte aux deux pentes et on fait ce que l'on a à faire.

$$\Delta L_v = L_v \sqrt{(\Delta U/U)^2 + (\Delta I/I)^2 + (2\Delta\delta/(\delta_1 + \delta_2))^2} \quad (3)$$

Et $\Delta\delta$ est donné par la régression.

2.2 Loi de Dulong et Petit

Retrouver la loi de Dulong et Petit



Matériel : Vase de Dwer, azote liquide, petite masse de **plomb**, balance.

Mettre une masse de plomb connue dans le vase et déterminer sa capacité calorifique. On doit trouver $C_p = 3R$ (molaire).

Pour se faire on calcule la masse d'azote évaporée Δm pour passer de l'ambiante à l'azote en ébullition, et le temps entre les deux prises de mesure Δt .

$$(\Delta m - \delta_0 \delta t) L_v = 3 \frac{m_{Pb}}{M_{Pb}} R$$

On peut en déduire une valeur de R . Attention, elle risque d'être sous-estimée, car Dulong et Petit...

L'incertitude est donnée par

$$\Delta R = R \sqrt{(\Delta m_{Pb}/m_{Pb})^2 + (\Delta L_v/L_v)^2 + \left(\frac{2\Delta m_{Pb} + \delta_0 \Delta t \sqrt{(\Delta \delta_0/\delta_0)^2 + (2\Delta t/\delta t)^2}}{\Delta m - \delta_0 \delta t} \right)^2} \quad (4)$$

2.3 discussion

La puissance de résistance peut varier car les fils résistent aussi. Les variations de pente dues à l'atmosphère sont prises en compte. On peut avoir une incertitude de masse.

Là où on va merder c'est que Dulong et Petit est mal vérifiée à basse température. D'ailleurs on ne l'applique plus du tout en dessous de la température de Debye, qui est de 105K pour le Plomb (mais de 470K pour le fer). Le plomb est vraiment super bas sur les échelles de températures de Debye.

3 Isothermes du SF6 (transition d'ordre 1) et opalescence critique (transition d'ordre 2)

3.1 Isothermes du SF6

3.1.1 Montage expérimental

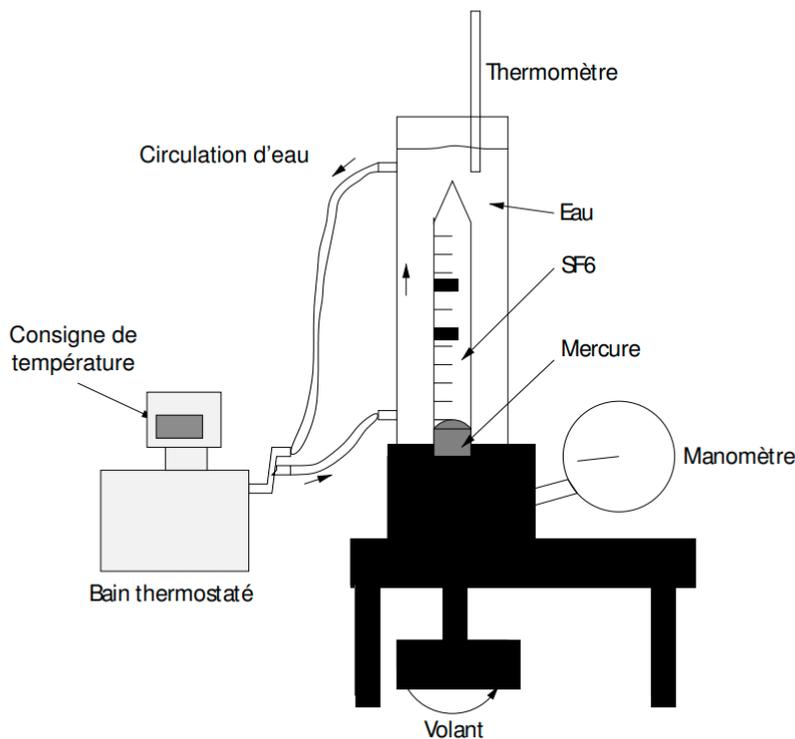


FIGURE 3 – Dispositif expérimental

On mesure le volume de SF6 en relevant la position du ménisque du mercure sous le SF6, par rapport aux graduations en mL de l'éprouvette.

La pression imposée est lue en bar sur un manomètre incorporé. La pression maximale à ne pas dépasser est de 50 bars. L'éprouvette est elle-même contenue dans une contre-cuve en plexiglas, à travers laquelle on fait passer une

circulation d'eau provenant d'un bain thermostaté. Par mesure de sécurité, il est indispensable, lorsqu'on comprime le SF6, que l'éprouvette soit entièrement recouverte d'eau.

On impose la température par le bain thermostaté, dont la pompe permet de faire circuler l'eau à la température désirée dans la contre-cuve (consulter la notice). Il faut néanmoins un certain temps pour que l'éprouvette soit à la température de l'eau. La température est lue en degrés Celsius sur le bain thermostaté et est contrôlée sur un thermomètre au sommet de la contre-cuve. On fixe une température de consigne au bain thermostaté, puis on fait varier progressivement la pression et on relève le volume de SF6.

La mise à l'équilibre est assez lente, compter environ 1 minute par degré d'écart. Essayer de faire des variations de faible amplitude et progressives.

À partir d'une pression assez élevée, on observe la formation d'une interface liquide-vapeur, qui correspond à un palier de pression, c'est-à-dire une variation de volume à pression constante, par modification des proportions respectives de liquide et de gaz. On réitère l'opération pour plusieurs températures comprises entre la température ambiante et 50°C.

On peut ainsi tracer les isothermes $P = f(V)$ du SF6 dans le diagramme de Clapeyron et caractériser une transition de phase du premier ordre. Les courbes de rosée et d'ébullition peuvent aussi être tracées.

En utilisant la formule de Clapeyron, on peut déduire la chaleur latente de vaporisation du SF6. Dans la zone gazeuse, on peut montrer l'écart au gaz parfait, en traçant PV en fonction de $1/V$. Enfin, pour des températures au-dessus de 4°C, on se trouve dans la zone de fluide supercritique et on peut essayer de contourner le point critique.

L'observation du point critique semble par contre plus aisée dans la cellule scellée, à la densité critique (voir partie suivante).

3.1.2 Expérience



Tracé d'isothermes du SF6

FLTCD p370



TRAVAILLER EN DIMINUANT LE VOLUME.

On prépare au moins 2 isothermes, par exemple à 23°C et à 27°C. Fixer une température avec le bain thermostaté. Relever la pression et le volume. A l'aide du volant, diminuer le volume et mesurer la pression. Refaire l'opération pour tracer point par point l'isotherme, en prenant soin de prendre des points avant et après le changement d'état.

Raisonnablement, on prend une quinzaine de point jusqu'à 0.3 ou 0.2 mL.



Tracé d'une isotherme du SF6

FLTCD p370



Faire la même chose qu'en préparation pour l'isotherme à 25°C.

3.1.3 Détermination de la chaleur latente du SF6

• Calcul de la quantité de matière n de SF6

Le développement du Viriel donne

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

Tracer $PV = f(1/V)$ en utilisant une isotherme (par exemple celle à 25°C). Le développement du Viriel à l'ordre 1 indique qu'on doit obtenir une droite.

L'ordonnée à l'origine vaut n . On attend $n = 1.74$ mmol.

• Chaleur latente de vaporisation

On connaît n , on peut obtenir $L(T)$. La relation de Clapeyron donne

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

avec $v_g(T) = \frac{V_g(T)}{n}$ où $V_g(T)$ est le volume pour lequel on observe la première goutte de liquide, et $v_l(T) = \frac{V_l(T)}{n}$ où $V_l(T)$ est le volume pour lequel on observe la dernière bulle de gaz disparaît.

On approxime la dérivée par :

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

Alors

$$L(25^\circ C) = 25^\circ C (v_g(25^\circ C) - v_l(25^\circ C)) \frac{\Delta P}{\Delta T}$$

On en déduit $L(25^\circ C)$. On attend $L_{tab}(25^\circ C) = 8.99$ kJ/mol.

Incertitudes :

- Beaucoup, partout mais ce n'est pas forcément la plus grosse source d'erreur.
- Sinon, pour P et V c'est des lectures d'indicateurs, Pour T : placer un thermomètre et ne pas suivre l'indicateur.

Vérification des hypothèses et discussion du modèle :

- On peut ne pas avoir de palier net, dû à la présence d'impuretés dans le SF6, ce qui augmente la variance de 1 (mélange binaire). Cela peut être du mercure ou de l'air.
- On le fait toujours dans le même sens pour éviter les problèmes d'hystérésis

3.2 Opalescence critique

Le point critique du SF6 est obtenu pour $T_c = 45^\circ C$ et $P_c = 38$ bars.

On appelle *opalescence critique* le phénomène qui arrive lorsque le fluide passe à l'état super-critique. La compressibilité diverge alors, ce qui permet aux variations d'indice n d'être très grandes, et donc à la lumière d'être beaucoup plus diffusé. Sa diffusion de la lumière, proportionnelle à $1/\lambda^4$, et un éclairage de la cellule en lumière blanche donne en sortie une lumière jaunâtre.

C'est d'ordre 2 car on se place pile au niveau du point critique.

Opalescence critique



Matériel : Lentille, sèche cheveux, lampe blanche

Faire l'image de la lampe, passer par chauffage au régime super-critique, et observer la lumière devenir jaune.

À la redescente de température, un brouillard se forme, la lumière va devenir gris-marron. C'est l'absorption du brouillard, donc pas de l'opalescence critique, mais c'est joli.

4 Température critique de la transition métal-supra (second ordre)

🔗 Quaranta II Principe

Les matériaux supraconducteurs subissent une transition de phase à basse température où leur résistance tombe à zéro, et on a l'effet Meissner.

On montre l'effet Meissner avec un autre supraconducteur.

Résultats expérimentaux

Mesure de la température de transition

🔗 Quaranta II p83



On ne fait pas exactement comme décrit. Il y a une plaque faite. 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 envoie tout sur Latis pro. Remarque : utiliser deux nanomultimètres Keithley 2182A si possible.

Le premier signal nous permet de voir l'instant où la résistance ne vaut plus zéro. Le deuxième nous permet de remonter à la température. ($T_{th} = K$)

Incertitudes :

- Attention au thermocouple, on peut être à des températures où son étalonnage n'est plus valable.
- Signaux faible donc amplification donc amplification du bruit aussi!

Ici le paramètre d'ordre est la fonction d'onde $\Psi(r)$, il est à noter que l'on a un supra "haute température", le processus n'est pas simplement la création de paires de Cooper.

On a vu une transition du second ordre, l'opalescence critique en est une autre (plus simple à comprendre en Ehrenfest). Il y a aussi la transition ferro-para où le paramètre d'ordre est l'aimantation M .

5 Transition allotropique du fer (Ordre 2)

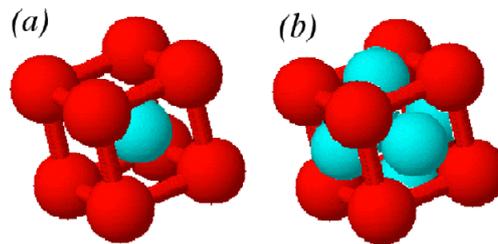


FIGURE 4 – Allotropik.



Montage avec le fil de fer que l'on chauffe et qui à la remontée change de phase allotropique.