

M06 - Transitions de phase

Mercredi 20 Novembre 2013

Binôme : *Celindano Christophe*, Clément Beaufls

Correcteur : Jean Cviklinski

Bibliographie :

- BUP, *Juin/Juillet/Août/Septembre 2013*, p,745, aspects expérimentaux des transition de phase, vraiment simpa.
- Thermodynamique, *Fondements et applications*, J.P-Perez, chapitre transitions de phases.
- Physique des transitions de phases, *Concepts et applications*, P.Papon J.Leb blond P.H.E. Meijer.
- Dictionnaire de la physique expérimentale, *Tome II - La thermodynamique*, Lucien Quarenta.
- Comptes rendus des années précédentes.

Plan du montage

1	Introduction	2
2	Transitions du premier ordre	2
2.1	Isothermes du SF6 - grandeurs déductibles	2
2.2	Chaleur latente massique du N_2	4
2.3	Surfusion de l'étain	5
2.4	Recalescence du fer	6
3	Transitions d'ordres supérieurs	7
3.1	Transition ferromagnétique/paramagnétique	7
3.2	Supraconductivité	7
4	Questions	7
5	Remarques	8

1 Introduction

Nous avons appris plus jeunes que la matière existe principalement sous trois formes : solide, liquide, gaz. Ces trois états de la matière sont plus précisément des phases, i.e. des parties homogènes de l'espace avec des grandeurs physico-chimiques caractéristiques. On appelle transition de phase, le changement de phase de la matière. Plus tard, on a découvert que pour beaucoup de corps purs il existait différentes phases solides (variétés allotropiques pour un solide cristallin) présentes à différentes températures. Le comportement magnétique peut également être différent d'une phase à une autre. Il est donc apparu nécessaire de classer ces transitions sous plusieurs espèces :

- du premier ordre, où la dérivée première (ou paramètre d'ordre¹) du potentiel thermodynamique présente une discontinuité,
- d'ordre supérieur, où comme son nom l'indique la discontinuité se produit pour un ordre ≥ 2 .

Nous allons tout d'abord voir quelques transitions de première espèce.

2 Transitions du premier ordre

2.1 Isothermes du SF6 - grandeurs déductibles

Ici nous mettons en évidence la transition liquide-gaz avec le dispositif composé de la colonne de SF6 + Mercure + volant manomètre et bain thermostaté en traçant un réseau d'isothermes puis on en déduit approximativement le point critique. On a ensuite accès à la chaleur latente du SF6 en fonction de T.



FIGURE 1 – Dispositif d'études d'isothermes de SF6.

Nous avons commencé par comprimer le gaz jusqu'à la pression de vapeur saturante² qui est marqué par la formation de la première goutte et le fait que la pression redescend légèrement³. On continue de cette manière et l'on arrive au point de la courbe de liquifaction où il ne reste plus que la phase liquide. Peut-être essayer de prendre un point encore après mais la pression augmente brusquement, ce point est plus d'un intérêt démonstratif en disant que puisqu'il ne reste plus que du liquide quasi-incompressible cette augmentation se comprend bien. On trace en préparation environ 3 isothermes le jour J et dans notre cas un peu plus comme on avait du

1. Par exemple L_{vap} pour une transition liquide-gaz.

2. Il vaut mieux en réalité le faire en sens inverse en partant des hautes pressions et du liquide, car cela évite de tomber sur des états métastables (retard à la liquéfaction).

3. Le gaz dépasse en fait la pression de vapeur saturante et la condition d'équilibre des pressions nécessite que le gaz se liquéfie partiellement pour revenir à P_{sat} ce qui nécessite de tourner le volant doucement au palier de liquéfaction et en préparation d'attendre un peu entre deux mesures une fois le palier atteint.

temps et devant le jury un isotherme rapidement en notant bien les volumes d'apparition du liquide et de disparition du gaz.

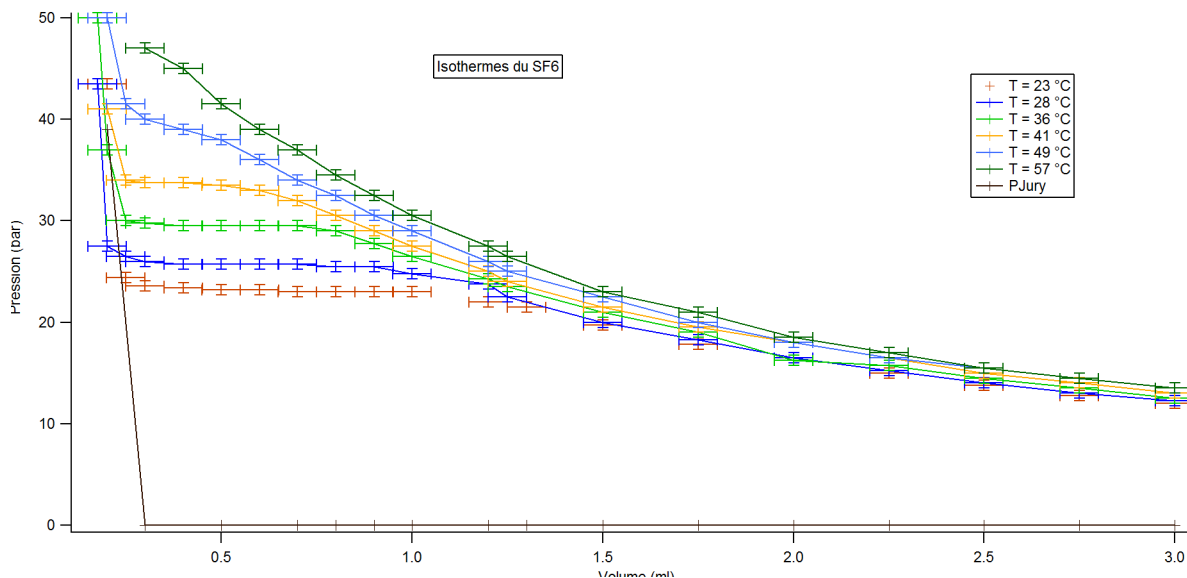


FIGURE 2 – Réseau d'isothermes de SF6.

On trace ensuite P_{sat} en fonction des volumes d'apparition (resp. disparition) du liquide (resp. gaz) et de la moyenne de ces deux volumes. On imagine l'arrondi que doit faire la courbe de saturation pour en déduire P_{crit} à ≈ 2 bars près. Pour obtenir V_{crit} on utilise la méthode des segments inverses ; i.e on trace P_{sat} en fonction du volume moyen, on obtient quelque chose de linéaire et allongement à l'aide de droites (fonctions lignes d'Igor) jusqu'à P_{crit} et en projetant sur l'abscisse on obtient V_{crit} à 0,1 ml près. Pour obtenir T_{crit} on l'estime sur le tracé du réseau d'isothermes à $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ près. On les compare aux valeurs tabulées en connaissant le nombre de moles de SF6 $P_{crit} = 37.7\text{ bar}$, $T_{crit} = 45.55^{\circ}\text{C}$, $V_{crit} = 0.34\text{ ml}$.

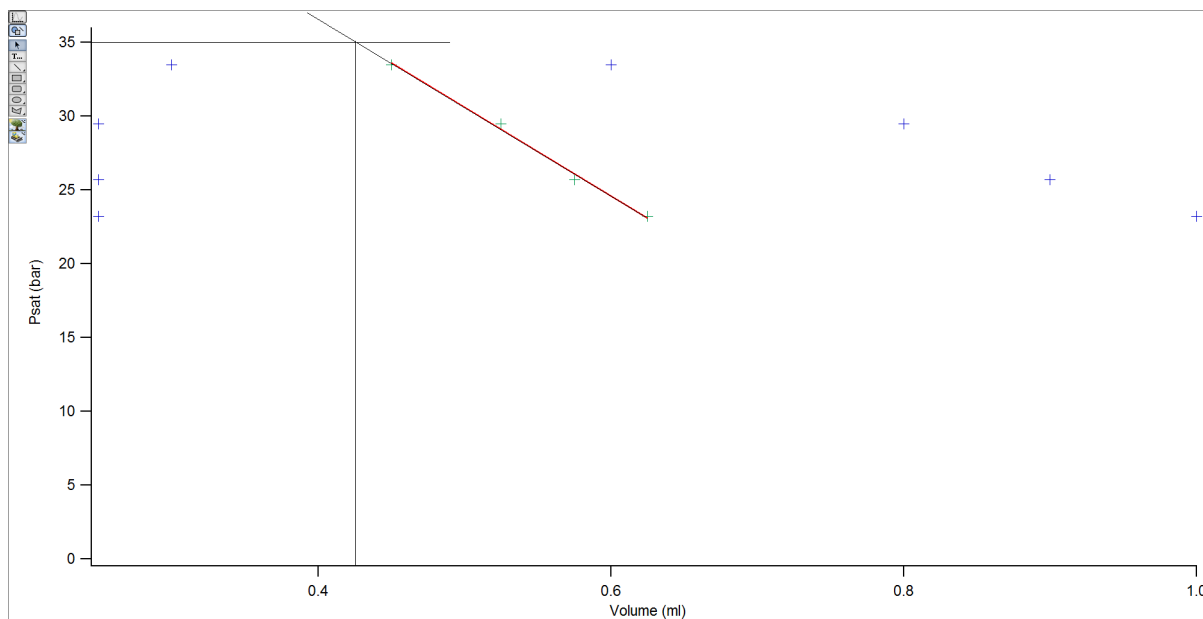


FIGURE 3 – Pression saturante en fonction du volume.

Ensuite on trace P_{sat} en fonction de T et on en déduit $\frac{dP_{sat}}{dT}$, ce qui permet de déterminer

$L_{vap}(T)$ pour le SF6⁴. La valeur tabulée étant à 25°C on essaye de prendre une isotherme pas trop loin dans notre cas on a extrapolé d'après la courbe obtenue. On obtient L_{vap} grâce à la relation de Clapeyron :

$$L_{vap}(T) = \frac{dP_{sat}}{dT} \times T \times (v_g - v_l)$$

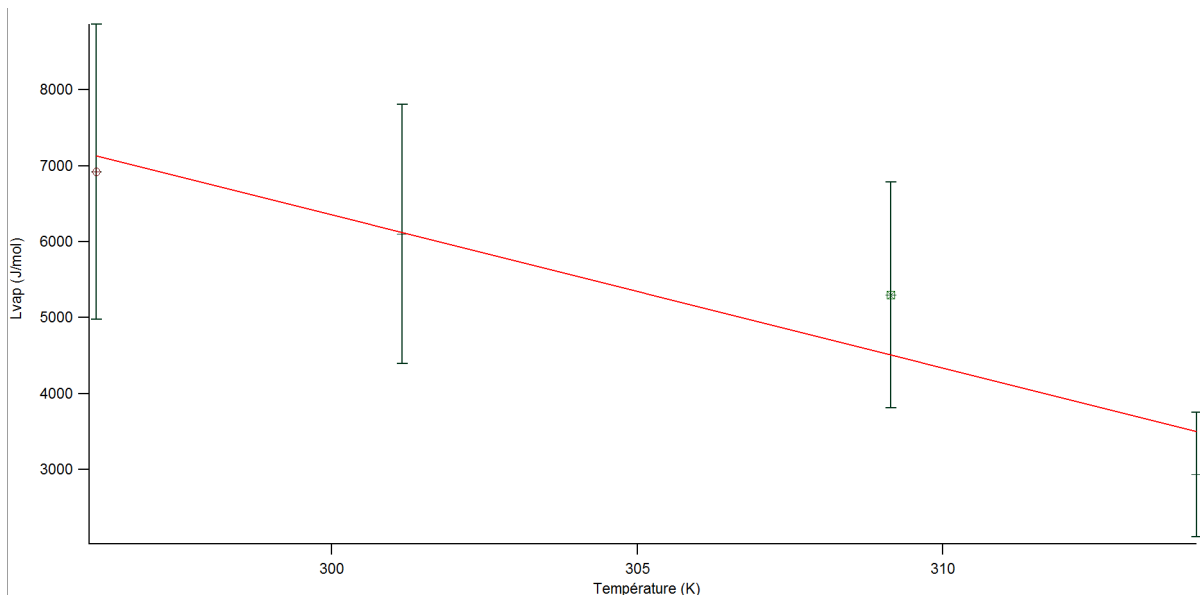


FIGURE 4 – Chaleur latente molaire de SF6.

2.2 Chaleur latente massique du N₂

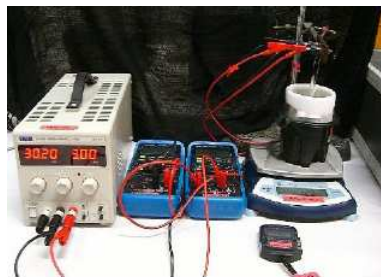


FIGURE 5 – Dispositif chaleur latente massique de N₂. Photo tirée du compte rendu de montage de Sandrine Ngo, Tanguy Cizaire Jeudi 2 octobre 2008.

Matériel :

- 1 vase Dewar,
- 2 multimètres (1 ampèremètre + 1 voltmètre),
- une alim capable de délivrer environ 10-12V pour un courant de 3A,
- chronomètre,

4. On pourra après avoir déterminé la chaleur latente massique du N₂ mettre ces résultats sur une même courbe adimensionnée et montrer que cela colle, car normalement on obtient la même courbe pour tous les liquides en fonction de T.

- résistance (environ 7,8 Ohms en salle de thermo),
- une balance d'un poids max d'un kilo minimum.

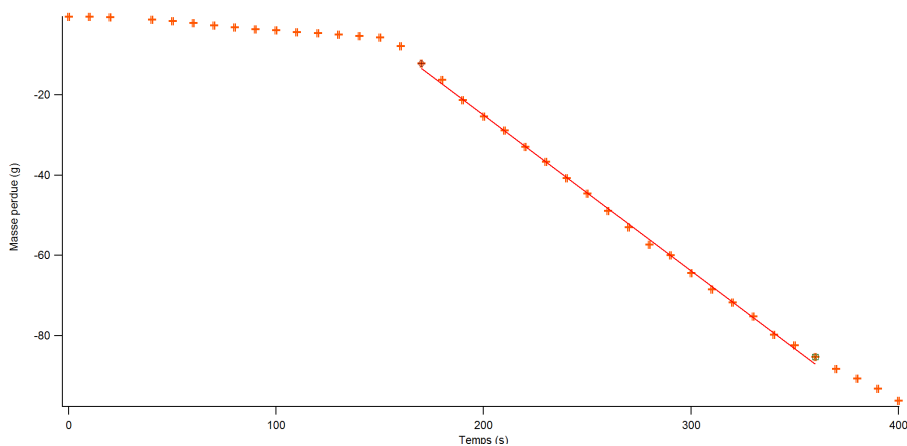


FIGURE 6 – Evolution de la masse perdue en fonction du temps.

Principe : On chauffe du N_2 liquide par l'intermédiaire d'une résistance ce qui se traduit en terme de puissance par $L_{vap}(-\frac{dm}{dt}) = U \times I$. Le vase étant en contact avec l'air ambiant, on a une vaporisation naturelle importante du N_2 bien qu'il soit dans un Dewar, il faut donc tenir compte de ses pertes. Ainsi on trace la masse en fonction du temps, sans et avec chauffage et on soustrait $\frac{dm_{pertes}}{dt}$ à la variation totale. Chaque mesure a été espacée de 10 secondes et nous en avons réalisé environ 30 en préparation et 15 en présentation. On en déduit la chaleur latente massique de vaporisation à $T = -195.7^\circ\text{C}$ que l'on compare à $L_{vap-tabule} = 198.9\text{J/g}$. On a fait notre calcul d'incertitudes sur cette manip :

$$\Delta L_{vap}(T)/L_{vap}(T) = \sqrt{\left(\frac{\Delta U}{U}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\frac{\Delta dm}{dt}}{\frac{dm}{dt}}\right)^2}$$

Où l'on prend $\Delta U = 0.1\text{V}$, $\Delta I = 0.1\text{A}$ et $\frac{\Delta dm}{dt} = \frac{\sqrt{0.1^2+0.1^2}}{10}$, ce qui paraît honnête. On obtenait 208 J/g et la valeur tabulée était dans l'intervalle. Il faut noter que la puissance calculée avec les valeurs affichée sur les appareils de mesure est en fait surrestimée, car on a négligé les résistances des fils et connectiques, ce qui explique une valeur plus élevée que celle tabulée.

2.3 Surfusion de l'étain

Cette expérience permet d'illustrer un phénomène de retard à la transition : la surfusion.

Matériel :

- 1 creuset,
- morceau d'étain,
- chauffeur temporisé,
- thermocouple type K + boîtier TC-08 fiable en USB,
- pc avec picolog⁵,

5. Il faut la version 2007-2009 il me semble, soit celle installée sur les pc. Le logiciel est capricieux et l'on ne peut se servir de l'acquisition que lorsqu'il le veut bien mais nous avons trouvé une petite astuce qui a marché pour nous : au moment du choix de la voie, resélectionner le type K pour le thermocouple et ça doit marcher pour une raison inexplicquée.

- une potence + noix.

Il faut compter à peu près un quart d'heure sur thermostat 7 pour obtenir l'étain liquide à environ 350°C. Nous avons lancé le chauffage une dizaine de minutes avant la présentation et démarré l'acquisition juste après l'introduction du montage comme c'est automatique. Lorsque l'on arrête le chauffage on peut retirer en surface les impuretés (oxydes d'étain) et le dire devant le jury. En préparation nous les avons volontairement laissé et on trouvait 3°C d'écart avec la valeur tabulée et c'est pratique pendant la présentation de pouvoir le présenter.

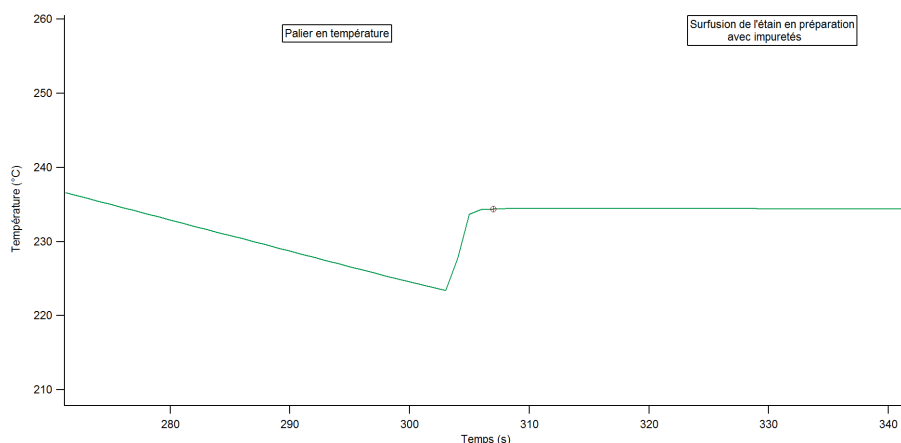


FIGURE 7 – Surfusion de l'étain.

Interprétation et palier en température : Lorsque la température décroît, on remarque un retard à la solidification ; en effet le liquide descend jusqu'à environ 10°C en dessous de la température de solidification. Cet état est en réalité un état métastable, i.e. un minimum local du potentiel thermodynamique. Le corps pur le quitte sous l'effet d'une perturbation (secousse ou germination). Sur la courbe on mesure une moyenne sur deux point de la température de fusion. On peut le comparer à la température de fusion tabulée (sous $p=1\text{atm}$) $T_{fusion} = 231.93\text{K}$ et l'incertitude est prise de l'ordre du Kelvin car le thermocouple reste peu fiable⁶.

2.4 Recalescence du fer

Cette expérience permet de visualiser une transition entre variétés allotropiques. Fer α (structure cubique centrée) et fer γ (structure cubique face centrée).

Matériel :

- Alim de puissance 50V/20A présente en salle d'électronique près de la fenêtre,
- Boîte de recalescence du fer⁷, qui contient une corde de piano en fer, les connectiques isolantes et les câbles,
- 2 potences + masses à mettre dessus pour pouvoir tendre la corde.

On fait parcourir un courant d'un quinzaine d'ampères dans le fil et l'on arrête de chauffer dès qu'il est rouge. Il se dilate avec la température et est sous sa forme γ pour $T > 906^\circ\text{C}$. Il se contracte en refroidissant et l'on observe un temps d'oscillation qui en fait la transition $\gamma \rightarrow \alpha$ qui lorsqu'elle est finit se voit par le fait qu'à la fin des oscillations la corde redescend

6. C'est déjà pas mal...

7. Attention il y aussi écrit cellule solaire agreg chimie si vous ne la trouvez pas tout de suite en salle de thermo.

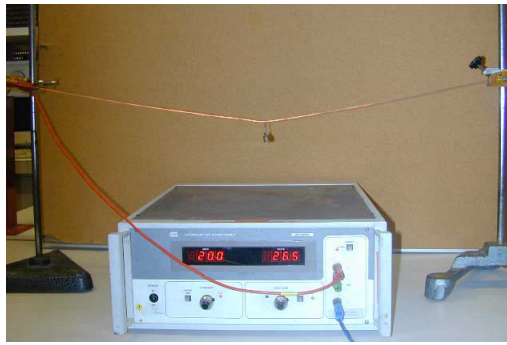


FIGURE 8 – Recalescence du fer.

légèrement, le fer est donc moins dense et possède à nouveau la structure α . Ensuite elle retourne tranquillement à sa position initiale tendue en se refroidissant.

3 Transitions d'ordres supérieurs

3.1 Transition ferromagnétique/paramagnétique

Pour ce montage qui par manque de temps reste qualitatif, sans mesure de la température du curie du fer, nous avons recyclé le montage précédent en y ajoutant un clou et des petits aimant sur la tête du clou. Le clou en contact avec la corde est maintenant magnétiquement, avec l'avantage de minimiser le contact avec l'aimant et la corde (ponctuel car juste la pointe du clou au contact). En faisant chauffer, on observe la transition ferro/para où la propriété du fer à s'aimanter sous la présence d'un champ extérieur est fortement diminuée. Cela se produit à $T_{curie-fer} = 770^{\circ}\text{C}$.

3.2 Supraconductivité



FIGURE 9 – Supraconductivité.

Cette expérience illustre un dernier type de transition : normal \rightarrow supraconducteur. Nous avons utilisé la boîte avec le YBaCuO et un aimant posé dessus. On verse de l'azote liquide et lorsque le YBaCuO atteint la température critique $T_{crit} = 93\text{K}$ il devient supraconducteur : les lignes de champs magnétiques sont expulsées à l'extérieur par effet Meissner ; l'aimant lévite.

4 Questions

Isothermes de SF6

– Comment marche le manomètre ?

- Expliquer la présence d'un hystérésis lors de la montée et descente au niveau de la première goutte de liquide et la dernière bulle. -> Retard au changement de phase, état métastable.
- Détaillez : il faut attendre que le gaz devienne liquide. -> Microscopiquement le changement d'état prend du temps.
- A l'état gazeux faut-il attendre pour prendre la mesure ? -> Non le gaz s'homogénéise très vite.
- paramètre d'ordre pour cette transition ? -> Volume qui présente une discontinuité.
- Transition Liquide-vapeur du 1er ordre ? -> Oui, sauf au point critique (2ème ordre), voir opalescence critique.
- Excepté la valeur donnée par le constructeur, comment peut-on avoir le nombre de mole de SF6 à l'intérieur ? -> Modèle de GP pour un grand volume et on utilise la loi des GP.

Chaleur latente N_2

- Valeur de la résistance ? Présence de résistance parasites, important ? -> fausse la mesure de UI.

Surfusion

- Thermocouple, précision ? Type ?
- La capacité calorifique du calorimètre peut-elle être négligée ? -> Oui, car système ouvert et thermostaté à T_{amb} .

Transition ferro/para

- Ordre ? -> Deux, car aimantation (ordre 1) est continue mais dérivée discontinue en $T = T_{Curie}$.

5 Remarques

- Beaucoup d'expériences qui marchent et plutôt bien faites,
- intro trop longue, peut être écourtée par 'le système change de stratégie pour s'adapter aux contraintes qu'on lui impose', inutile de parler de paramètre d'ordre.
- mieux expliquer la détermination du point critique du SF6, quitte à faire pendant moins de mesures,
- mettre une flexcam pour le supra (vérifier que les pilotes soient présents, perso je l'ai mise avant la présentation mais les pilotes n'étaient pas de la partie),
- faire la chaleur latente de l'eau à la place du N_2 : résistance chauffante 1000W, pas de pertes quand on chauffe pas, résistances parasites négligeables mais mesures un peu faussées car une partie de l'eau se recondense sur le calorimètre.

Autre possibilités :

- faire fondre de la glace dans l'eau,
- bloc de glace coupé par un fil (devient localement liquide car compression par le fil puis se solidifie à nouveau)
- opalescence critique du SF6.