
Transitions de phase

- Bertin, Faroux, *Thermodynamique*.
- Quaranta, *Dictionnaire de physique expérimentale, tome II, thermodynamique*.
- Faye, *Thermodynamique*.
- Labether, *Mesures Thermiques ; températures et flux*.
- Lhuillier, Rous, *Introduction à la thermodynamique*.
- BUP n°822, 823 et 929.

En anglais

- Callen, *Thermodynamics*.
- Sommerfeld, *Thermodynamics and statistical mechanics*.

Pour des raisons de sécurité, on n'omettra pas de porter des lunettes et des gants de protection lors de la manipulation de l'azote liquide ou de ballons contenant de l'eau bouillante.

Ce polycopié est particulièrement utile pour préparer le montage M6-Transitions de phase. Certaines expériences peuvent également être intéressantes pour le montage M17-Métaux.

Nous n'envisageons ici que le cas des corps purs. Dans le cadre du montage, il peut être judicieux de montrer la surface caractéristique d'un corps pur (modèle en plâtre) afin de concrétiser les chemins (P, V, T) suivis au cours des expériences.

1) [1P] Monovariance d'un équilibre entre deux phases : équilibre solide-liquide pour l'étain

L'étain placé dans un creuset est chauffé à l'aide d'un bec Bunsen. Lorsqu'il est devenu liquide, éliminer la couche d'oxyde en surface, arrêter le chauffage et introduire un thermocouple prévu pour cet usage dans l'étain. Enregistrer sur LatisPro le refroidissement. En déduire la température de solidification de l'étain. Si l'étain est bien propre, on peut observer pendant la phase de refroidissement un retard au changement d'état. On aura intérêt à commencer l'enregistrement de la température dès le début du chauffage.

2) Chaleur latente

Par définition, un changement d'état est du premier ordre s'il y a discontinuité d'au moins une des dérivées premières de l'enthalpie libre (ou du potentiel thermodynamique adapté au système étudié). Cela équivaut à l'existence d'une chaleur latente de changement d'état. On illustre ce cas en étudiant la vaporisation de l'azote.

a) [1P] Chaleur latente de vaporisation du diazote

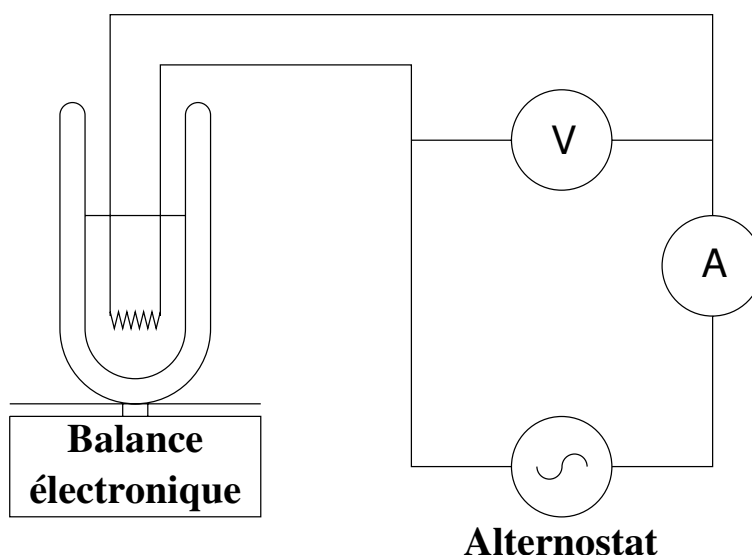


FIG. 1 – Mesure de la chaleur latente de vaporisation de l'azote

Placer le vase de Dewar contenant l'azote liquide sur la balance (voir Fig. 1). Introduire le thermo-plongeur (initialement éteint) dans l'azote, de manière à ce que la partie chauffante soit recouverte de liquide. Le maintenir à l'aide d'une pince en évitant qu'il touche les parois. Régler l'horizontalité de la balance à l'aide du niveau à bulle et la tarer. Mesurer la variation de la masse du système en fonction du temps, d'abord sans chauffage puis avec chauffage modéré (on mesure alors la puissance électrique fournie au thermo-plongeur à l'aide du voltmètre et de l'ampèremètre). La puissance cédée à l'azote liquide est $P = UI + P_F$, où P_F représente les fuites thermiques. Si l'on note avec un indice 0 les variations de la masse m d'azote sans chauffage et avec un indice c les variations de m avec chauffage, on a

$$P_F = - \left(\frac{dm}{dt} \right)_0 L_v \quad \text{et} \quad UI + P_F = - \left(\frac{dm}{dt} \right)_c L_v.$$

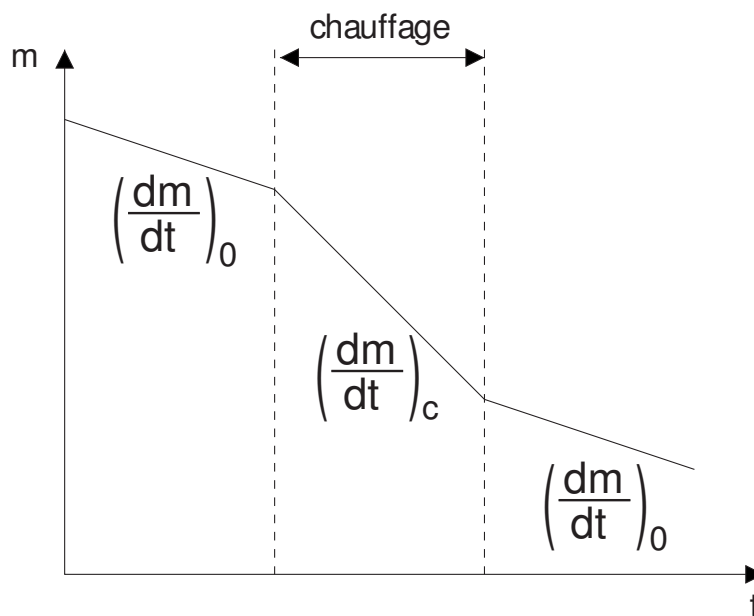


FIG. 2 – Variation de la masse d'azote avec le temps

En déduire la chaleur latente de vaporisation de l'azote L_v .

Remarque 1 : La même expérience peut être réalisée avec de l'eau.

Remarque 2 : Pour une mesure plus précise de la chaleur latente (mais également plus coûteuse en temps), on peut réitérer l'expérience en variant la puissance de chauffage, et ainsi tracer la courbe du débit massique mesuré en fonction de la puissance de chauffage. Le coefficient directeur correspond alors à l'inverse de la chaleur latente de l'azote, et l'ordonnée à l'origine permet de remonter aux pertes thermiques.

[AP] Application à la vérification de la loi de Dulong et Petit

Plonger une masse de plomb dans le dewar d'azote (placé sur la balance tarée), très progressivement pour éviter les projections. Patienter jusqu'à l'arrêt de l'ébullition et mesurer la masse d'azote évaporée lors du processus. Faire un bilan d'énergie impliquant la chaleur latente de vaporisation de l'azote et la capacité thermique massique moyenne du plomb dans la gamme de température explorée C_p . En déduire une estimation de C_p et comparer à la loi de Dulong et Petit qui prévoit que pour un solide C_p est de $3R$. Pourquoi cette loi est-elle quasiment vérifiée dans cette expérience ? Le serait-elle avec un métal autre que le plomb ?

b) [2P] Relation de Clapeyron

On se propose de vérifier la relation

$$L_v = T(V_v - V_l) \frac{dp}{dT} \approx TV_v \frac{dp}{dT}$$

avec V_v le volume massique de l'azote gazeux et V_l celui de l'azote liquide.

Pour cela, on va mesurer la relation entre la pression de vapeur saturante et la température. On utilise une cloche à vide munie d'un manomètre pour abaisser et mesurer la pression.

Utiliser le dewar transparent. Le remplir d'azote liquide. Pour obtenir des mesures exploitables, il faut un thermomètre avec un faible temps de réponse. Comparer le comportement des deux résistances de platine (l'une nue, l'autre dans le support en cuivre et téflon) quand on les plonge dans l'azote. Placer la résistance nue (celle qui a le temps de réponse le plus rapide) dans le dewar, et le tout dans la cloche à vide. On peut éventuellement suspendre la résistance à l'aide d'une potence pour éviter qu'elle ne touche les parois du dewar. Utiliser les passages électriques pour réaliser une mesure de résistance à 4 fils. Fermer le couvercle de la cloche. Mettre la pompe en route, et pomper par l'intermédiaire du petit tuyau. Il est possible d'obtenir plusieurs valeurs stables de la pression en jouant sur l'ouverture de la vanne. Relever les valeurs de $P_{\text{sat}}(T)$ lors de la descente. Comme on veut connaître la pente, on s'intéressera surtout aux températures proches de 77 K. Vérifier la formule de Clapeyron en comparant à la valeur de la chaleur latente trouvée précédemment.

On peut profiter du montage réalisé pour observer le point triple de l'azote (voir plus loin).

Remarque : On peut aussi en principe réaliser les deux expériences avec l'eau, mais il faut alors un matériel différent.

3) [1P] Isothermes du SF₆

Le dispositif est constitué d'une éprouvette de verre graduée, verticale, contenant un fluide inerte (hexafluorure de soufre, SF₆) que l'on comprime via un joint de mercure en tournant un volant.

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

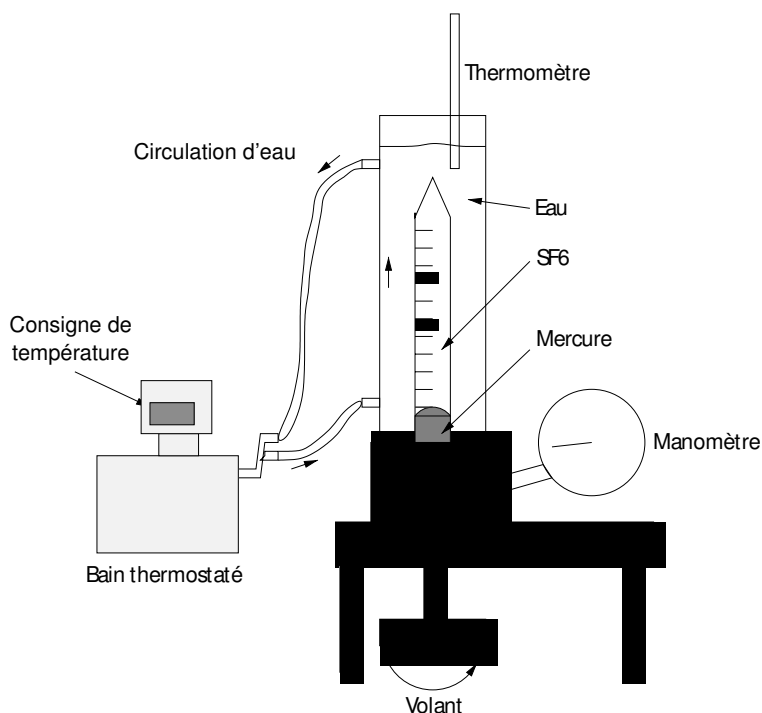


FIG. 3 – Dispositif expérimental

SF_6 . 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 45°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 paragraphe suivant). Le point critique du SF_6 est obtenu pour $T_{\text{crit}} = 45^\circ\text{C}$ et $P_{\text{crit}} = 38\text{bars}$.

4) Point critique : observation d'un point critique liquide-gaz

On dispose de cellules Leybold contenant de l'hexafluorure de soufre (SF_6). Elles permettent de mettre en évidence quelques phénomènes physiques caractéristiques d'un point critique :

- disparition sur place du ménisque séparant les deux phases au point critique, lors du chauffage ;
- coalescence, puis apparition d'un ménisque au milieu de la cellule après décantation, lors du refroidissement ;
- opalescence critique au voisinage de T_c , très délicate à observer.

Éclairer la cellule avec une lampe Quartz-Iode et un condenseur, projeter son image avec une lentille. Chauffer avec un sèche-cheveux.

a) [1P] Observation et interprétation lors de la montée en température

- Pour $T < T_c$: Le ménisque s'élargit et devient de moins en moins net. Si l'on a une cellule remplie exactement à la densité critique, et une bonne régulation de température, on peut espérer observer l'opalescence critique. Près du point critique, la compressibilité du fluide diverge, et les fluctuations de densité, donc d'indice de réfraction, deviennent très grandes : cela provoque une diffusion importante de la lumière. La lumière diffusée prend une couleur bleue (intensité

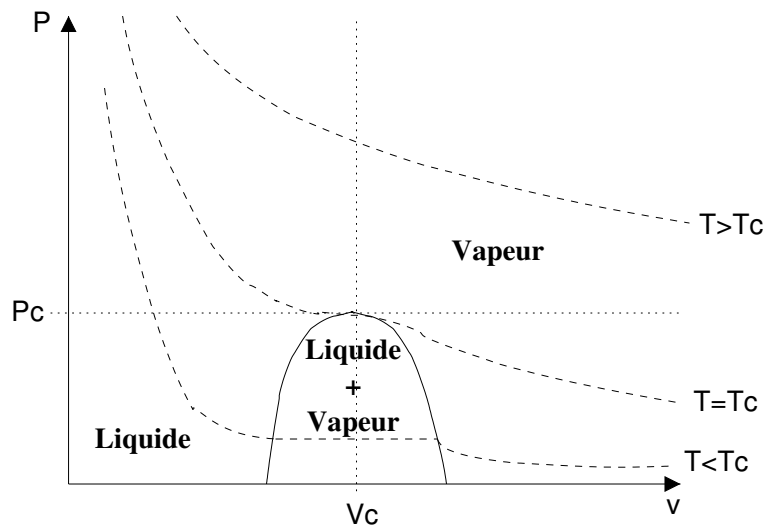


FIG. 4 – Fig. 5 Diagramme (p,V) d'un corps pur

diffusée en $1/\lambda^4$) et la lumière transmise, initialement blanche, devient légèrement jaune.

- Pour $T = T_c$: le ménisque disparaît car les deux phases deviennent identiques.
- Pour $T > T_c$: une seule phase (fluide supercritique). La lumière transmise redevient progressivement blanche.

b) [2P] Lors de la descente en température

Lorsque T devient très légèrement inférieur à T_c , le système devient diphasique : apparition d'un brouillard dense formé par des gouttelettes des deux phases. Les gouttelettes d'une même phase coalescent et les phases liquide et vapeur se séparent nettement avec apparition d'un ménisque au milieu de la cellule. Le brouillard est, comme un nuage, opaque à la lumière : celle-ci ne traverse plus la cellule, qui prend une couleur gris-marron (phénomène à ne pas confondre avec l'opalescence critique).

Remarque : Pour une image plus spectaculaire, on peut utiliser un montage de strioscopie.

5) [1P] Point triple de l'azote

On peut dans cette expérience visualiser la coexistence des trois phases, et la variance nulle du système, à condition d'obtenir une situation aussi proche que possible de l'équilibre.

Utiliser le même montage que pour la relation de Clapeyron (dewar transparent dans la cloche à vide, avec la sonde de platine dont on mesure la résistance en 4 fils). **Ne pas utiliser de l'eau à la place de l'azote**, cela abîmerait la pompe. Il faut que les parois du dewar soient exemptes de givre pour permettre de voir l'intérieur. Comme beaucoup d'azote s'évapore au cours de l'expérience, il faut qu'il y en ait suffisamment au début (au moins la moitié du dewar), et il faut plonger la résistance au fond. En pratique, ne remplir le dewar avec l'azote qu'au dernier moment et commencer à pomper tout de suite (cela évite l'apparition de cristaux de glace). Pomper à débit maximum jusqu'à une pression de l'ordre de 200 hPa. Passer ensuite en débit réduit grâce à la vanne pointeau. Observer l'apparition du solide, puis la disparition progressive du liquide. Vérifier que la coexistence des trois phases donne lieu à un palier de pression et de température, et comparer aux valeurs tabulées.

6) Autres changements d'état facilement observables

a) [1P] Transition normal-supraconducteur d'un échantillon d'YBaCuO

YBa₂Cu₃O₇ est un supraconducteur à haute température critique T_C . Sa température de transition normal-supra peut être atteinte par simple refroidissement à l'azote liquide ($T_C > 77$ K). Dans l'état supraconducteur, l'échantillon d'YBaCuO expulse les lignes de champ magnétique, de sorte que, soumis au champ d'un aimant, il se trouve repoussé par celui-ci, ce qui n'est pas le cas dans l'état normal ($T > T_C$). Il en résulte qu'un matériau supraconducteur peut léviter au-dessus d'un aimant, et réciproquement. Ici, c'est ce dernier cas que nous mettrons en évidence : nous observerons la lévitation d'un petit aimant placé au-dessus d'un échantillon d'YBaCuO. Dans le support en polystyrène prévu à cet effet, placer l'échantillon d'YbaCuO et verser doucement de l'azote liquide dessus. Placer, à l'aide d'une petite pince, un aimant à quelques millimètres au-dessus de l'échantillon : il lévite !

b) [2P] Transition ferromagnétique-paramagnétique du fer

À la température de Curie T_C , le fer passe de l'état ferromagnétique à paramagnétique. C'est une transition du second ordre : continuité des dérivées premières de l'enthalpie libre G , discontinuité des dérivées secondes, et donc absence de chaleur latente à la transition.

Réaliser cette expérience en utilisant le matériel prévu à cet effet : on chauffe avec un bec Mecker (température de flamme plus élevée que celle d'un bec Bunsen) une tige en fer percée dans laquelle on peut glisser un thermocouple chromel-alumel qui permet de mesurer la température. Un aimant, attaché à une ficelle et protégé par un écran anticalorique, est maintenu en position oblique par la tige au-dessous de T_C . Quand la tige atteint T_C , l'aimant reprend une position verticale.

c) [2P] Changement de variété allotropique du fer

Le fer cristallise avec des structures variables suivant la température ; on dit qu'il présente des **variétés allotropiques**. À température ordinaire, et jusqu'à 906 °C, on a le fer α : structure cubique centrée. Entre 906 °C et 1401 °C, on a le fer γ : structure cubique à faces centrées. Le passage du fer α au fer γ est une transition du premier ordre et s'accompagne d'une variation de la masse volumique ρ : le réseau c.f.c. étant plus compact que le réseau c.c., on a $\rho(\text{Fe}_\alpha) < \rho(\text{Fe}_\gamma)$. Le fil de fer de petit diamètre est tendu horizontalement entre deux supports distants de 40 cm. Une masse de 50 g accrochée en son milieu le tire vers le bas, rendant visibles de faibles variations de longueur. On chauffera le fil par effet Joule en mettant à ses bornes une alimentation à découpage 60 V – 6 A. On commence par porter le fil à une température supérieure à 906 °C puis on réduit le courant : lors du refroidissement, on observe une discontinuité dans la contraction du fil ; au passage $\text{Fe}_\gamma \rightarrow \text{Fe}_\alpha$, le fil se dilate brusquement (sursaut de la masse) puis recommence à se contracter progressivement. La mise en œuvre est assez délicate, il ne faut pas que le fil fonde !

d) [AP] Transition nématique-isotrope

Une expérience montrant la transition cristal liquide nématique – liquide isotrope est évoquée dans le polycopié Polarisation II.

7) Retards aux changements d'état

Le retard au changement d'état ne peut exister que pour une transition du premier ordre.

a) [1P] Surfusion de l'étain

Voir plus haut dans ce poly.

b) [AP] Surfusion du salol

Du salol (salicylate de phényle) est introduit dans un tube en U. Chauffé au bain-marie, il fond vers 42 °C. En le laissant refroidir, on obtient du liquide surfondu bien en dessous de 42 °C. On amorce la cristallisation en introduisant quelques germes solides dans l'une des branches du tube.