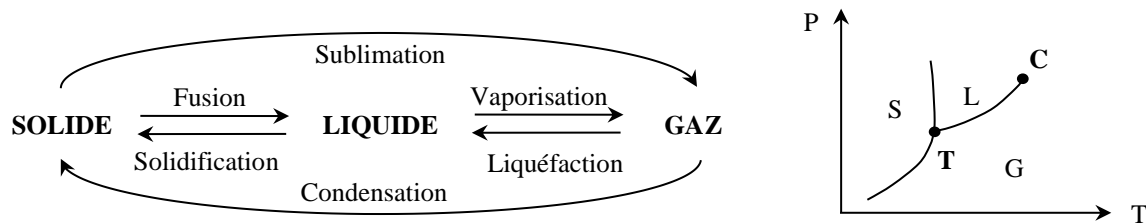


TRANSITIONS DE PHASE

I INTRODUCTION

Une transition de phase consiste en un changement d'une ou de plusieurs propriétés physiques d'un corps. Elle est provoquée par la variation d'un paramètre extérieur particulier (température, champ magnétique...) lorsqu'il atteint une valeur seuil. Les transitions auxquelles on pense en premier lieu sont bien évidemment celles qui affectent l'état d'un corps pur. Chaque phase a un domaine d'existence fonction de P , V et T . On peut représenter ces domaines sur différents diagrammes, comme par exemple le diagramme $P(T)$ à $V = \text{cte}$:



On peut donc étudier ces changements d'états ainsi que les points particuliers T et C qui sont des caractéristiques des corps étudiés. On peut aussi envisager des transitions entre des phases autres que les 3 états de la matière S, L et G (cf. [2], p. 452) ou l'on observe des changements affectant des propriétés magnétiques ou électriques (transition ferro/para, transition supra, ...). Il faut enfin noter que les transitions de phase ont lieu lorsque des dérivées de l'énergie libre du système considéré présentent une discontinuité pour certaines variables thermodynamiques, et que l'étude de la continuité des dérivées $n^{\text{ème}}$ de l'énergie libre a conduit à la classification d'Ehrenfest de ces transitions (cf. [2], p. 452 et ci-après).

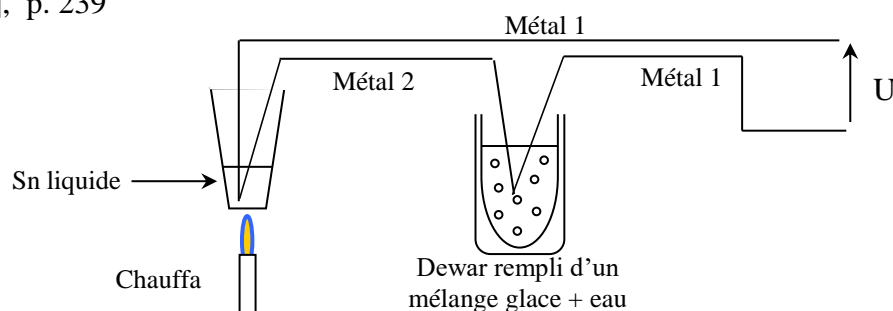
II EQUILIBRES SOLIDES – LIQUIDES DES CORPS PURS

II.1 Mono variance de l'équilibre

On propose d'enregistrer l'évolution de la température lors du refroidissement d'un échantillon d'étain préalablement fondu.

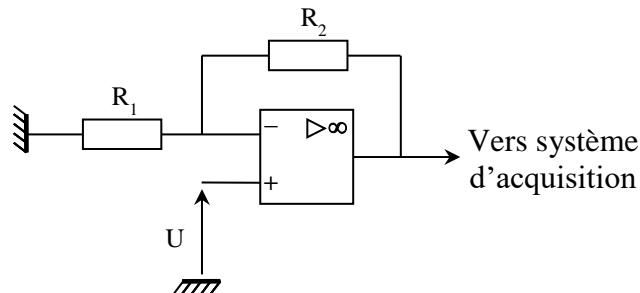
Montage :

[2], p. 239



Il faut un capteur capable de supporter des températures assez élevées car la solidification a lieu à $232\text{ }^{\circ}\text{C}$. On peut prendre des thermocouples de type K constitués par l'association d'une tige en Chromel (alliage nickel/chrome) et d'une autre en Alumel (alliage nickel/aluminium). Ces capteurs mettent à profit l'effet Seebeck (cf. [1], p. 118 et [2], p.178 ou le montage Thermométrie) et la d.d.p. mesurée aux bornes de l'ensemble est de la forme $dU = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2).dT$ avec ε_1 et ε_2 les pouvoirs

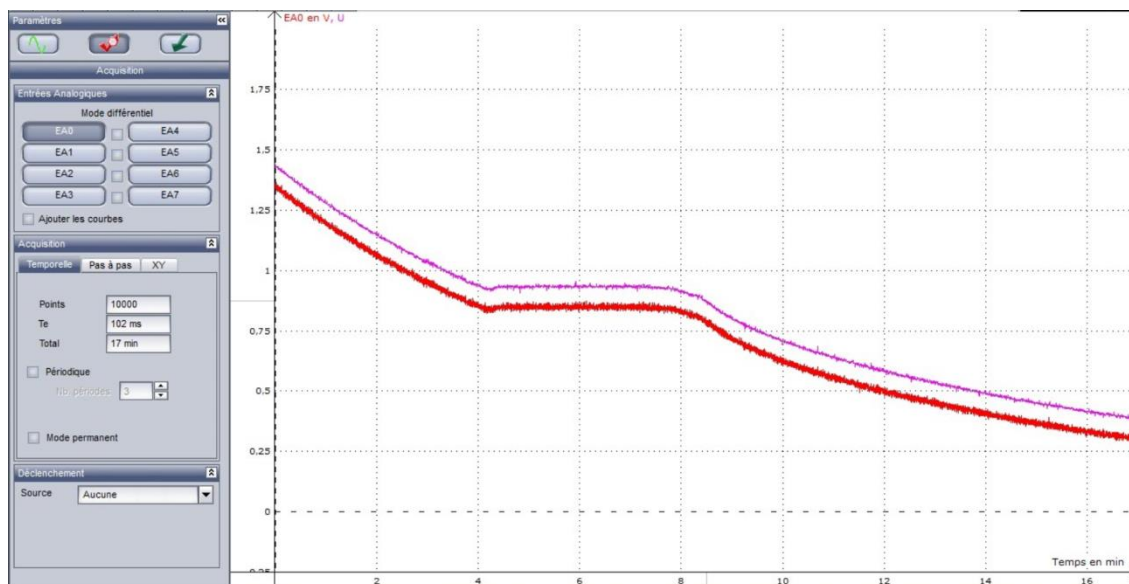
thermoélectriques des deux alliages. Ces coefficients dépendent de la température mais ceux des types K sont pratiquement constants dans la plage de température explorée ($\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 40 \mu\text{V}.\text{K}^{-1}$) donc on a $U \approx \Delta\varepsilon.(T - T_{\text{ref}})$. Le coefficient de proportionnalité étant très faible, il faut amplifier le signal obtenu avant de l'envoyer vers un système d'acquisition. Le plus simple consiste à faire passer U dans un amplificateur non inverseur :



Le gain G du montage vaut $1 + R_2/R_1$ et on peut par exemple l'ajuster à 101 en prenant $R_2 = 100 \text{ k}\Omega$ et $R_1 = 1 \text{ k}\Omega$ pour avoir un signal d'environ 1 V sur le palier de solidification de l'étain.

Manipulation :

Le gain de l'amplificateur étant important, il y a de fortes chances d'observer une tension non nulle en sortie quand l'entrée + est à la masse à cause de la tension d'offset de l'AO (elle est multipliée par G). Si c'est le cas, on peut mesurer ou enregistrer rapidement la tension de sortie du montage quand l'entrée est court-circuitée ou quand les deux thermocouples sont plongés dans le bain de glace pour retrancher cette valeur à la courbe enregistrée par la suite. Le choix de la durée d'acquisition pour la courbe de refroidissement dépend de nombreux paramètres (quantité d'étain, température atteinte après avoir dépassé la fusion, ...). Voici à titre indicatif le résultat d'une acquisition effectuée avec une petite quantité d'étain :

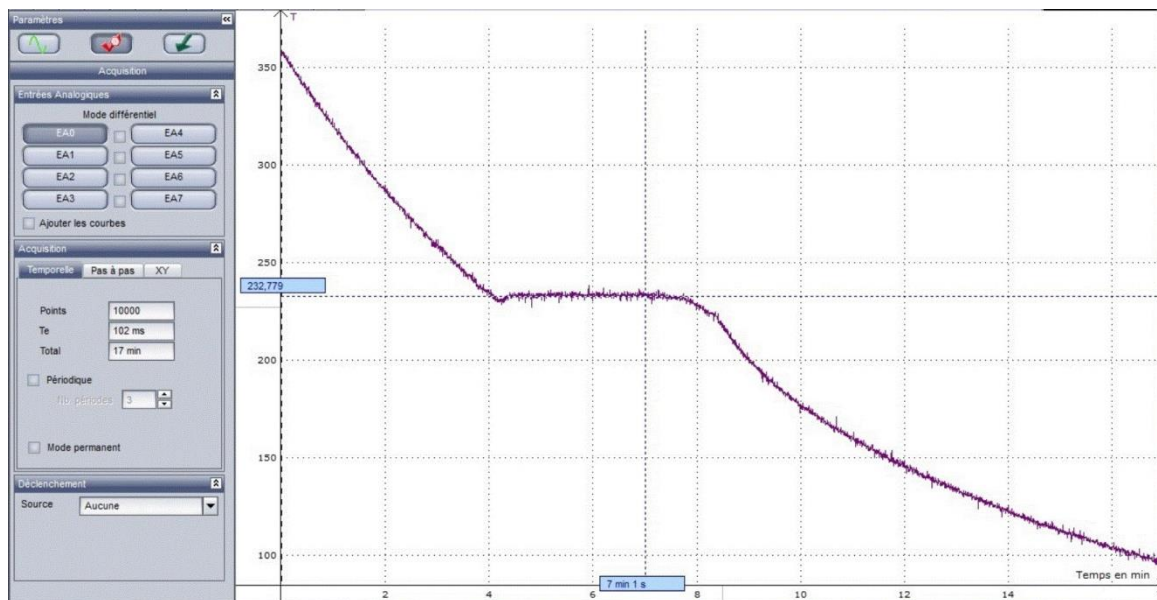


La courbe en rouge correspond au signal d'origine. Celle en rose correspond au signal lissé pour atténuer le bruit¹ et corrigé du signal d'offset (négatif dans l'exemple) de l'amplificateur. On peut ensuite convertir cette courbe en température compte tenu de la relation :

$$U = K \times T \quad \text{avec } K = 40 \mu\text{V}.\text{°C}^{-1}$$

On obtient alors le résultat suivant :

¹ On a testé par la suite le filtrage passe bas numérique du logiciel avec une fréquence de coupure de 0,1 Hz et c'est encore plus efficace.

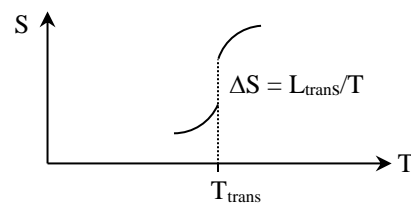


On observe un palier lors du refroidissement au moment où l'étain se solidifie. Il est lié à la mono variance de ce type d'équilibre pour un corps pur (cf. [2], p. 234 et 262). On a $v = c + 2 - \phi = 1 + 2 - 2 = 1$ et comme la pression est fixée à 1 atmosphère, la température de fusion T_f est imposée par le système $S_n \leftrightarrow S_{nL}$. Ce palier est caractéristique d'un changement d'état de première espèce pour lequel on a :

- continuité de l'enthalpie libre $G_S(T, P) = G_L(T, P)$
- discontinuité des dérivées premières de ces mêmes fonctions.

On a donc :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) T \neq 0 \quad \text{et} \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) P \neq 0$$



Par conséquent, il y a forcément une discontinuité du volume (donc une modification de la masse volumique), **et une discontinuité ΔS de l'entropie, donc l'existence d'une chaleur latente de changement d'état** (relation de Clapeyron $L = T \cdot \Delta S$) pour ce type de transition. Cette chaleur latente explique le palier en température observé au refroidissement (la chaleur dégagée maintient la température constante tant que la solidification n'est pas complète). On obtient dans notre exemple une température conforme à la valeur attendue ($213,9^\circ\text{C}$).

Remarques :

Quand on chauffe l'étain, il s'oxyde à l'air et une couche solide peut apparaître à la surface du liquide ($T_{f \text{ oxyde}} > T_{f \text{ Sn pur}}$). Ces traces d'oxydes peuvent perturber le palier de resolidification (corps impur). L'échantillon ne doit donc pas être chauffé plus que nécessaire et il vaut mieux enlever les traces d'oxydes si l'échantillon en présente.

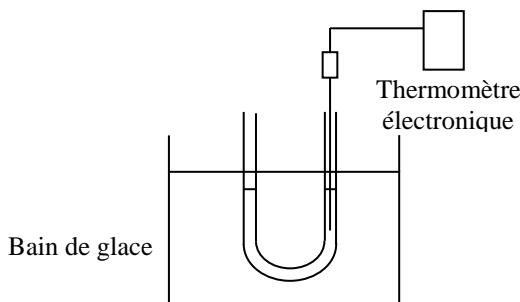
Si les thermocouples donnent des valeurs étranges, il faut vérifier qu'ils sont de même nature et que leur branchement est correct (le câble qui les relie doit être connecté au même métal). On peut aussi vérifier le coefficient thermoélectrique en plongeant le thermocouple de mesure dans de l'eau bouillante (on doit avoir $U = 4 \text{ mV}$ à 100°C). A noter que si on souhaite le remettre dans l'étain liquide juste après, **il faut impérativement le sécher** avant sinon les traces d'eau entreraient immédiatement en ébullition avec pour conséquence des risques de projections incontrôlées en dehors du creuset.

II.2 Phénomène de surfusion

Il peut y avoir un certain retard à la transition lors du passage de l'état liquide à l'état solide. Ce phénomène, appelé surfusion, peut s'observer avec l'étain s'il est bien propre et si le refroidissement assez lent mais c'est assez discret (cf. le début du palier sur l'enregistrement précédent). L'effet est nettement plus spectaculaire avec d'autres corps (cf. [2], p. 142-209-320) comme le Salol ($T_f = 42^\circ \text{C}$ sous 1 bar) ou l'acide acétique ($T_f = 16,6^\circ \text{C}$ sous 1 bar). On présente ici la manipulation avec l'acide acétique. Il faut alors le refroidir en dessous de 16°C dans un bain de glace.

Manipulation :

[2], p. 242



L'acide acétique doit rester liquide bien en dessous de sa température de solidification si on ne bouge pas le tube en U ou le thermomètre. On sort le tube du bain de glace quand on est vers 5°C ou plus bas et on gratte la paroi avec le capteur du thermomètre. La solidification s'amorce de façon spectaculaire en se propageant rapidement dans le tube et la température remonte jusqu'à $\approx 16-17^\circ \text{C}$. Si on observe attentivement la solidification, on voit qu'elle commence autour de l'endroit où l'on amorce le processus, et qu'elle se propage ensuite à partir de là dans toutes les directions. Il peut être intéressant de le montrer en filmant le tube avec une caméra.

Remarques :

La plupart des substances peuvent prendre cet état surfondu si on les chauffe au-dessus de leur point de fusion suffisamment longtemps pour éliminer les germes cristallins, et si on les refroidit très lentement et sans vibrations. Cet état métastable est cependant plus facilement observable avec des composés anisotropes visqueux à l'état liquide. En effet, la solidification correspond au passage d'un état désordonné à ordonné \rightarrow les particules (atomes, molécules, ...) doivent « s'ordonner » les unes par rapport aux autres selon une disposition géométrique régulière. Celle-ci dépend de leur forme et des points où s'exercent les forces inter-particulaires (cf. modèle cristallin de la glace par exemple) \rightarrow les grosses molécules anisotropes auront du mal à s'orienter pour s'empiler, la viscosité augmentant la difficulté (cas du Salol par exemple, de formule chimique $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$, qui est une molécule cyclique possédant un groupement phényle).

On observe un retard à la solidification, jamais à la fusion (cf. [2], p.234). On peut en revanche observer des retards à la vaporisation (cf. [2], p. 496, [3], p.246 ou [4], p. 206).

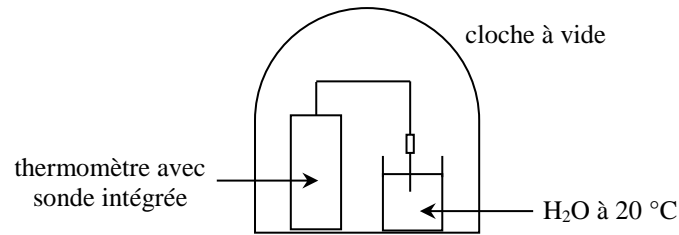
III EQUILIBRE LIQUIDE - GAZ

III.1 Influence de la pression

On déconseille l'expérience du bouillant de Franklin (cf. [2], p. 484) car c'est une manipulation potentiellement dangereuse. L'expérience de la glace coupée (cf. [2], p. 241) est aussi à éviter car son interprétation est discutable. On propose de montrer l'influence de la pression sur la température d'ébullition de l'eau.

Montage :

[2], p. 170



On place de l'eau distillée dans un bêcher et on fait le vide. On peut relier la cloche à vide à un manomètre digital pour noter l'évolution de la pression ou, à défaut, utiliser le manomètre à mercure relié à la cloche. A bout d'un certain temps, l'eau commence à bouillir à 20 °C et la pression se stabilise. On mesure T et P et on compare les valeurs obtenues aux données consultables dans un Handbook.

Si on répète la manipulation plusieurs fois, l'ébullition finit par devenir brutale car il n'y a plus d'air dissous dans l'eau ou adhérent à la paroi qui permette son amorçage et il vaut mieux changer l'eau dans ce cas. La cocotte-minute est une application directe de l'influence de la pression sur la température d'ébullition de l'eau. On travaille cette fois ci dans l'autre sens pour avoir une cuisson plus rapide des aliments ($P_{cocotte} > P_{atm} \rightarrow T_{eb} > 100\text{ °C}$).

Manomètre à Mercure :

Le système de mesure encore présent sur certaines cloches à vide est un manomètre raccourci mettant à profit la faible pression de vapeur saturante du mercure (cf. Handbook). Lorsqu'on fait le vide, le mercure remonte dans la section du tube reliée à la cloche. Soit h la différence de niveau entre les deux cotés du tube. On a alors :

$$\Delta P = \rho_{Hg}gh = P_{cloche} - P_{SAT} \rightarrow \boxed{P_{cloche} \approx \rho_{Hg}gh}$$

III.2 Mesure de la chaleur latente de vaporisation du diazote par calorimétrie

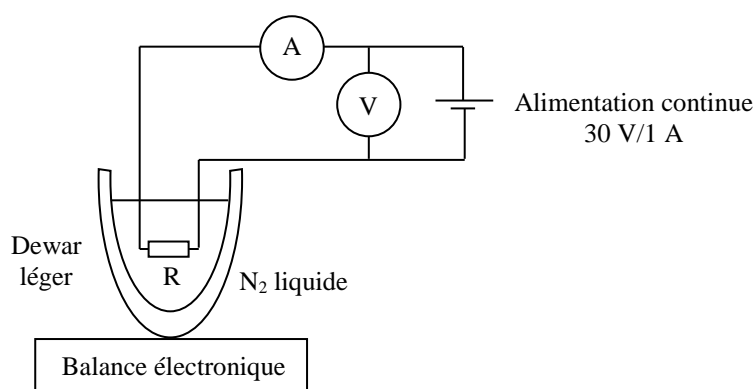
On a vu au § II.1 qu'un changement d'état du premier ordre s'accompagne de l'existence d'une chaleur latente à la transition. On peut en mesurer une et l'azote liquide se prête bien à cette étude.

Montage :

[2], p. 55

$$R \approx 50\ \Omega$$

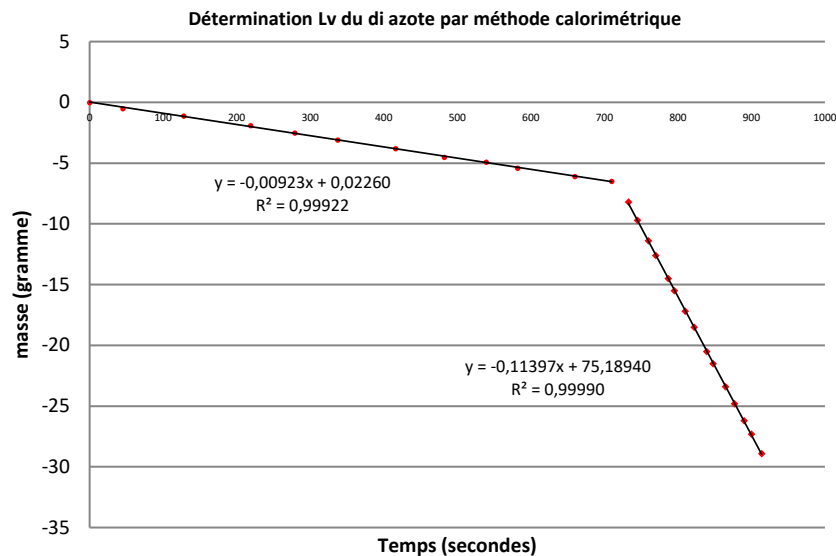
$$P_{\max} \approx 50\text{ W}$$



On chauffe de l'azote liquide avec une résistance chauffante et on mesure la quantité vaporisée par unité de temps. On en déduit la chaleur latente de vaporisation connaissant la puissance $P = U.I$ cédée à l'azote par la résistance. La balance doit pouvoir supporter le poids du Dewar rempli d'azote tout en permettant des mesures au dixième de gramme près au minimum pour avoir des résultats corrects. La puissance de chauffe doit être suffisante pour provoquer une perte de masse significative sur des temps relativement courts, mais sans être excessive pour que l'ébullition soit maîtrisée. Une puissance d'environ 20 W est un bon compromis. L'expérience a été réalisée avec une résistance de 46 Ω alimentée sous une tension continue d'environ 30 V.

Mesures :

On mesure la perte de masse du système en fonction du temps avec et sans chauffage. On peut filmer les appareils de mesure avec une webcam pendant la manipulation pour reprendre ensuite tranquillement des points de mesures en relisant le film. Voici à titre indicatif le résultat d'une série de mesures obtenue de cette manière :



La pente de la courbe avant chauffage permet d'évaluer les pertes thermiques du système ($|dm/dt|_0 L_V = P_P$ avec L_V en J/g). La pente de la courbe après la mise en route du chauffage correspond aux pertes thermiques auxquelles s'ajoute désormais la vaporisation d'azote par la résistance chauffante ($|dm/dt|_C L_V = P_C + P_P = U I + P_P$). On peut donc en déduire la chaleur latente de vaporisation de l'azote par la relation :

$$L_V(N_2) = \frac{UI}{\left| \frac{dm}{dt} \right|_C - \left| \frac{dm}{dt} \right|_0}$$

AN :

$$\left. \begin{array}{l} |dm/dt|_C = 0,114 \text{ g/s} \\ |dm/dt|_0 = 0,0092 \text{ g/s} \\ U_C = 31,45 \text{ V} ; I_C = 0,668 \text{ A} \end{array} \right\} \rightarrow L_V(N_2) = 201 \text{ J.g}^{-1}$$

On a un écart de 2,3 % avec la valeur attendue $L_V(N_2) = 196,5 \text{ J.g}^{-1}$ sous P_{atm} .

III.3 Mesure via la relation de Clapeyron

Une autre méthode plus délicate pour mesurer la chaleur latente de vaporisation du diazote L_V consiste à mettre à profit la relation de Clapeyron :

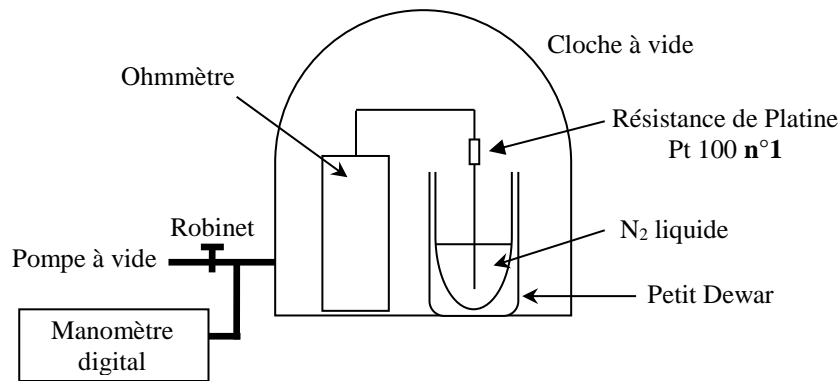
$$L_V = T(V_G - V_L) \frac{\partial P}{\partial T} \approx T V_V \frac{\partial P}{\partial T}$$

V_G correspond au volumique massique de l'azote gazeux et V_L à celui de la phase liquide, d'où l'approximation faite ($V_G \gg V_L$). Si on assimile l'azote gazeux à un gaz parfait, on a un volume molaire $V_{\text{molaire}} = RT/P$. Comme $m = n \times M$, on a $V_{\text{massique}} = V_{\text{molaire}}/M = RT/(PM)$ et la relation de Clapeyron s'écrit :

$$L_V \approx \frac{RT^2}{PM_{N_2}} \frac{\partial P}{\partial T}$$

Si les conditions expérimentales permettent de supposer un déplacement sur la courbe $L \leftrightarrow G$ (azote liquide en équilibre avec sa vapeur), on peut calculer la chaleur latente de vaporisation en mesurant les variations de température qu'engendre une modification de pression.

III.3.1 Montage et protocole expérimental



On peut là aussi filmer les appareils de mesure avec une webcam pour reprendre ensuite tranquillement des points de mesures.

Mesure de la température :

Une première difficulté consiste à mesurer la température de l'azote liquide à l'intérieur de la cloche. Bien qu'on soit en limite de sa plage d'utilisation, le plus simple consiste à utiliser une résistance de platine. La valeur d'une Pt 100 étant assez faible à cette température ($\approx 20 \Omega$ à -200°C), il est difficile de négliger la résistance des fils. L'idéal consiste à faire une mesure en 4 fils si la cloche à vide possède des connecteurs permettant de relier le capteur à un instrument situé à l'extérieur. Si ce n'est pas possible, on peut à défaut faire une mesure en 2 fils avec un multimètre numérique placé directement dans la cloche à vide et on mesure au préalable la valeur de la résistance plongée dans l'azote liquide en 4 fils et en 2 fils pour corriger les mesures faites en 2 fils. Le capteur de température ne doit pas toucher les parois du Dewar, le multimètre doit être précis (50 000 points par exemple) et il faut pouvoir couper sa fonction d'auto extinction pour éviter qu'il s'éteigne en cours d'expérience (multimètre FI 919X par exemple).

Protocole expérimental :

On commence par mettre de l'azote liquide dans le Dewar. On plonge progressivement la résistance de platine dans l'azote liquide et on place le tout dans la cloche à vide, la pompe n'étant pas encore raccordée et le robinet étant ouvert. On attend un peu que de l'azote s'évapore, on note la valeur de R_{Pt} et on vérifie, compte tenu de la correction à apporter à cette mesure, qu'on obtient bien une température proche de -196°C (cf. § suivant pour la conversion) correspondant à l'équilibre $L \leftrightarrow G$ pour N_2 sous 1 atmosphère. On lance l'enregistrement de la webcam et **on fait baisser lentement et continuellement la pression** en ouvrant au minimum le robinet de la cloche à vide. L'opération est délicate car la chute de pression doit être très lente pour qu'on puisse considérer qu'on reste au mieux sur la courbe $L \leftrightarrow G$ de N_2 . On peut s'arrêter lorsqu'on atteint $\approx 700 \text{ hPa}$ si on ne veut que L_V , ou continuer jusqu'au point triple si on veut le montrer. Il suffit ensuite de prendre des couples de points en relisant le film.

Deux points importants doivent être respectés : **il ne faut pas faire les mesures en remontée de pression et on ne peut pas recommencer l'expérience tout de suite après une première manipulation si on ne change pas d'azote liquide**. Les seules mesures susceptibles de donner de bons résultats sont celles à la première baisse de pression car on est alors dans des conditions

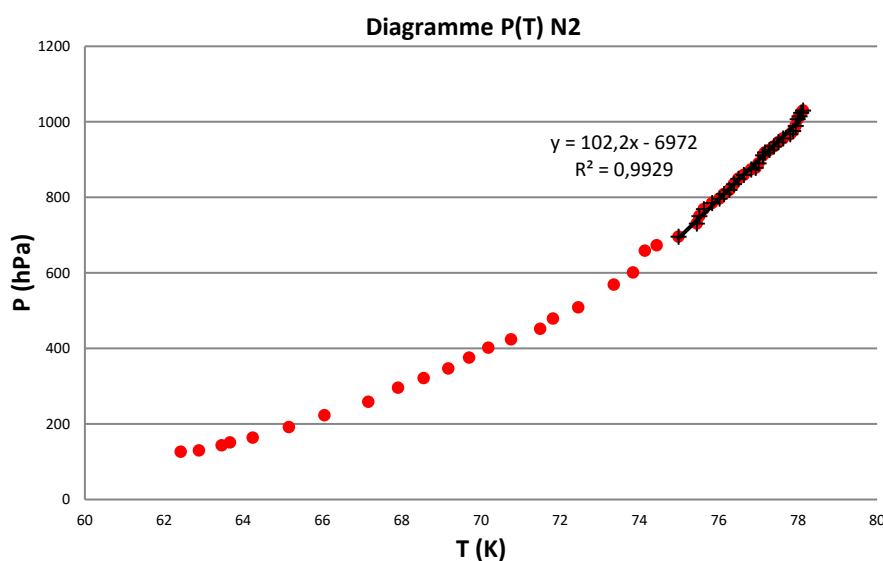
proches d'un déplacement sur la courbe $L \leftrightarrow G$, donc là où la relation de Clapeyron est valable. On est initialement à -196 °C sous P_{atm} avec une atmosphère riche en azote si on a attendu un peu que l'azote se vaporise, donc dans des conditions proches d'un équilibre liquide/vapeur. Si on baisse alors la pression avec la pompe à vide, la température doit baisser si on se déplace sur la droite $L \leftrightarrow G$ d'après le diagramme d'équilibre $P(T)$. Or, cette baisse de température peut se faire naturellement car le pompage provoque la vaporisation d'azote liquide, donc son refroidissement puisque la transformation est exothermique. L'hypothèse d'un déplacement sur la courbe $L \leftrightarrow G$ est donc raisonnable si le processus est assez lent (équilibre à tout instant). Par contre, ce n'est pas le cas lorsqu'on remonte la pression en créant un appel d'air dans la cloche à vide. La température devrait remonter si on se déplace toujours sur cette droite mais c'est plus difficile car le diazote doit se réchauffer en étant dans un Dewar isolé et en contact avec un gaz, donc un isolant lui aussi. Il n'y a par conséquent aucun processus permettant un réchauffement rapide, donc il y a de fortes chances d'être dans une situation hors équilibre \rightarrow on ne se déplace plus sur la droite $L \leftrightarrow G$ du diagramme d'équilibre et la relation de Clapeyron n'est pas applicable. On peut le vérifier facilement en mesurant la température de l'azote liquide une fois revenu à la pression atmosphérique : si on est descendu au préalable suffisamment bas en pression, et si la remontée a été assez rapide, l'azote liquide peut facilement se retrouver à une température de -205 °C sous P_{atm} , donc hors des conditions d'équilibre.

III.3.2 Mesures et résultats

Il faut convertir les valeurs de la résistance de Platine en température. Pour les capteurs industriels, l'équation d'interpolation retenue pour $-200\text{ °C} \leq T \leq 0\text{ °C}$ est encore celle de l'EIPT 68 (cf. [2], p. 442) :

$$R_T = R_0[1 + 3,90802 \cdot 10^{-3}T - 5,80195 \cdot 10^{-7}T^2 - 4,2735 \cdot 10^{-12}T^3(T - 100)]$$

R_0 est la résistance à 0 °C et T la température exprimée en degré Celsius. La relation n'étant pas simple, la conversion $R \rightarrow T$ peut se faire à l'aide d'un solveur. Une autre solution consiste à calculer la fonction $R(T)$ au voisinage de -196 °C dans un tableur, puis tracer la courbe $T(R)$. On s'aperçoit alors qu'on a quasiment une droite donc il suffit de faire une régression linéaire pour obtenir une relation de conversion plus simple dans cette zone de température. C'est la méthode utilisée ici et voici à titre indicatif le résultat d'une série de mesures :



La résistance de platine a été mesurée à 0 °C dans un bain de glace pour faire le tracé de la courbe $R = f(T)$ autour de -196 °C . La linéarisation de cette caractéristique a donné la relation $T(\text{°C}) = 2,2966 \times R(\Omega) - 242,62$. On a mesuré $R_{2\text{ fils}} = 21,816\ \Omega$ et $R_{4\text{ fils}} = 20,472\ \Omega$ avec un multimètre 6 ½ Digits pour la résistance de platine plongée dans l'azote liquide à la pression atmosphérique. La

différence de $1,34 \Omega$ donnant la correction à apporter aux mesures faites en 2 fils n'était donc pas négligeable (erreur systématique de l'ordre de 3 K).

La linéarisation de la caractéristique au début de la courbe donne une pente $dP/dT = 102,2 \text{ Pa.K}^{-1}$ permettant de calculer L_V à partir de la relation de Clapeyron. Voici les résultats pour les premiers points de mesure :

T (K)	78,13	78,09	78,04	77,99	77,95	77,88	77,81	77,63	77,51	77,40	77,28	77,17	77,12
P(hPa)	1030	1024	1015	1007	989	976	967	956	946	935	926	919	911
L_V (J/g)	180	181	182	183	187	189	190	191	193	195	196	197	198

On obtient $L_V \approx 180 \text{ J.g}^{-1}$ au voisinage de la pression atmosphérique, soit un écart d'environ 7 % avec la valeur attendue.

IV POINT TRIPLE ET POINT CRITIQUE

IV.1 Etude du point triple

Cette manipulation peut se faire avec l'eau ou le diazote mais les mesures sont plus faciles avec le diazote car la pression du point triple de l'eau est à la limite de ce que peuvent atteindre les pompes à vide courantes (cf. [2], p. 361) :

$$\text{H}_2\text{O} \rightarrow T_T = 0,01 \text{ }^\circ\text{C} ; P_T = 4,58 \text{ mm Hg} = 6,1 \text{ mbar}$$

$$\text{N}_2 \rightarrow T_T = - 210 \text{ }^\circ\text{C} ; P_T = 94 \text{ mm Hg} = 125,32 \text{ mbar}$$

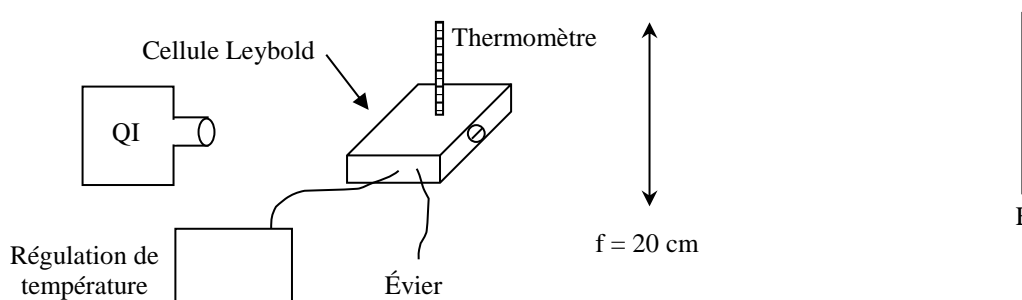
Montage :

Il suffit de reprendre le montage du § précédent et poursuivre la baisse de pression jusqu'à atteindre $\approx 125 \text{ mbar}$. Lorsqu'on atteint cette valeur, de l'azote solide doit commencer à se former dans le Dewar et la pression doit se stabiliser ainsi que la température (on peut essayer de moduler l'intensité du pompage pour se maintenir au mieux sur le point triple). L'observation est facilitée si on dispose d'un Dewar transparent. Si on n'en a pas, on peut filmer l'intérieur du Dewar avec une caméra.

IV.2 Etude du point critique

On utilise une cellule spéciale qui contient de l'hexafluorure de soufre (SF_6). Les coordonnées critiques pour cette molécule sont $P_C = 37,6 \text{ bars}$, $T_C = 45,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Montage :



La principale difficulté est de contrôler finement le chauffage de la cellule. Le constructeur préconise un chauffage à la vapeur d'eau mais il est nettement plus simple d'utiliser une régulation de température. On règle la régulation vers $47 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à atteindre le point critique et on baisse tout

de suite la régulation de quelques degrés. On peut accélérer le refroidissement avec un sèche-cheveux à air froid.

Observation à la montée en température ($T < T_C$) :

La lumière transmise se teinte en jaune : c'est l'opalescence critique. La compressibilité du gaz devient infinie au point critique. Les fluctuations de densité, donc d'indice, deviennent très grandes et cela provoque une diffusion importante de la lumière. Le gaz prend donc une couleur bleue (intensité transmise en $1/\lambda^4$) et la lumière transmise, initialement blanche, devient légèrement jaune.

$T = T_C$:

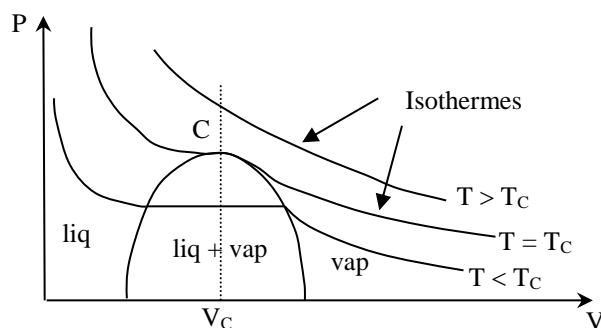
Le ménisque disparaît car les deux phases deviennent identiques (même masse volumique).

$T > T_C$:

Une seule phase ; la lumière transmise redevient progressivement blanche.

Descente en température :

Lorsque T devient très légèrement inférieure à T_C , le système redevient diphasique. Il apparaît un brouillard dense formé par des « gouttelettes » des deux phases. Les gouttelettes d'une même phase coalescent et les phases liquides 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). Il faut noter que l'observation du point critique est conditionnée par des valeurs P_C , T_C , V_C fixées qui ne dépendent que du produit (cf. diagramme PV) alors que pour le point triple, P_T et T_T sont fixés mais le volume V peut être quelconque. L'expérience des tubes de Natterer (cf. [2], p. 144) illustre bien cette contrainte sur le volume.



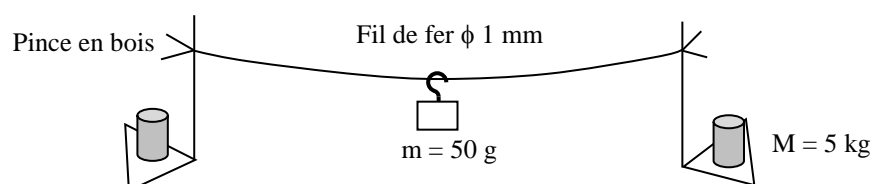
V TRANSITIONS STRUCTURELLES ET MAGNETIQUES

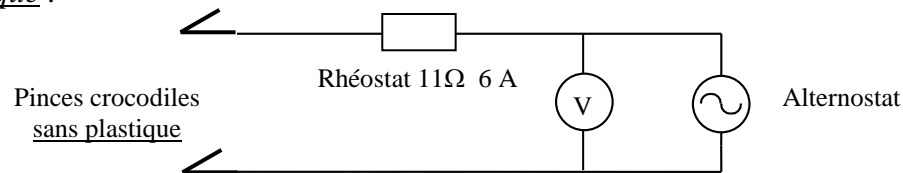
V.1 Transition $Fe_\alpha \rightleftharpoons Fe_\gamma$

On montre le changement de variété allotropique du fer.

Manipulation :

[2], p. 144



Montage électrique :

Il faut éviter de toucher les pincettes crocodiles (**dangereux**) et monter en tension lentement jusqu'à ce que le fil soit rouge, quasiment jusqu'à la masse. On maintient cette tension pendant quelques secondes puis on coupe brusquement le courant. Le fil doit commencer par se contracter et remonter. Au cours du refroidissement (à 906 °C mais non mesurable ici), la masse cesse brusquement de remonter et redescendre avant de reprendre son ascension (dilatation puis reprise de contraction).

Analyse :

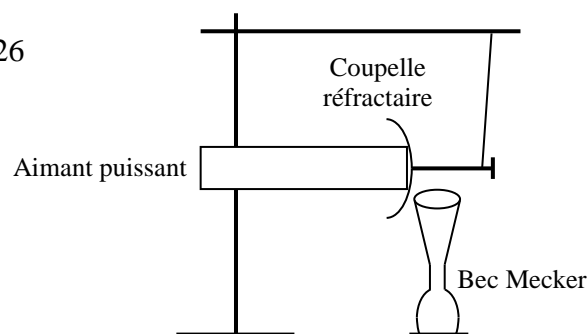
Le fer subit une modification de sa structure cristalline. Il a une structure CFC lorsque T est supérieur à 906 °C (Fe_γ). À $T = 906$ °C, le fer change de structure : $Fe_\gamma \rightleftharpoons Fe_\alpha$. Lorsque T devient inférieur à 906 °C, le fer adopte une structure CC (Fe_α). Or un réseau CC est moins compact qu'un CFC. Comme la masse du fil reste constante, on a $V_{CC} > V_{CFC}$ donc $V_{Fe\alpha} > V_{Fe\gamma}$ et $L_{Fe\alpha} > L_{Fe\gamma}$ si on suppose que la section du fil reste constante. Ceci explique la dilatation du fil à la transition. On peut noter qu'il existe aussi une dilatation anormale dans le cas de l'acier mais qui est due dans ce cas à la décomposition de la cémentite Fe_3C qui est un des composants de l'acier (cf. [2], p. 145).

Conclusion :

A la transition, on observe une discontinuité du volume du fer solide. Cette transition est bien de première espèce (cf. § II.1). Cette manipulation montre **directement** le ΔV . La modification du volume lors d'une transition du premier ordre peut aussi se montrer avec d'autres expériences (cf. [2], p.236). On peut par exemple montrer la modification de la masse volumique de la paraffine ou des glaçons qui flottent dans l'eau.

V.2 Transition ferro- para du FerManipulation :

[2], p. 459 ; [5], p. 326

Analyse :

$T < 770^\circ\text{C}$: le fer est ferromagnétique ; les moments magnétiques sont ordonnés en domaines \rightarrow la susceptibilité χ est forte.

$T = 770^\circ\text{C}$: transition ferro - para : l'agitation thermique « casse » les domaines.

$T > 770^\circ\text{C}$: le fer est paramagnétique \rightarrow les moments magnétiques $\vec{\mu}$ des atomes sont désordonnés en l'absence de champ magnétique. En présence d'un champ, ils s'orientent de façon à minimiser l'énergie potentielle d'interaction $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ compte tenu de l'agitation thermique $\rightarrow \chi \approx 1000$ fois plus faible \rightarrow faible aimantation.

A la différence des transitions précédentes (excepté le point critique), celle-ci est de deuxième ordre. Ce type de transition se caractérise par :

- la continuité de $G(P, T)$
- la continuité de ses dérivées premières
- la discontinuité de ses dérivées secondes

Conséquences :

Continuité des 1^{ères} \rightarrow pas de ΔV , ΔS , L à la transition.

Discontinuité des 2^{ndes}

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_p}{T}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = -\frac{\partial V}{\partial P} = -V\chi$$

$\rightarrow C_p$ et le coefficient de compressibilité isotherme χ subissent des variations discontinues

Remarque :

On n'observe pas deux phases séparées par une surface nette (comme pour le premier ordre). La transformation se produit à l'intérieur d'une phase unique (cf. [7], p.340).

Autres exemples de transformation de seconde espèce :

Le point critique (cf. [2], p 357)

Plastique isotrope \leftrightarrow Plastique

anisotrope.

Transformation λ de l'hélium \rightarrow cf.

[7], p 270 ou [5], p. 327.

Enfin, le cas important correspondant au passage à l'état supraconducteur.

Bibliographie :

- [1] : Gréhan : Physique des semi-conducteurs
- [2] : Quaranta II : Thermodynamique et applications
- [3] : Pérez de thermodynamique
- [4] : Bertin Faroux Renault de thermodynamique
- [5] : Bruhat, Thermodynamique, cinquième édition, p. 252- 338
- [6] : Berty Escault, Physique pratique, tome II p. 229-287
- [7] : Fleury Matthieu, Thermodynamique - Chaleur
- [8] : Archambault : montages de physique Capes p. 69-70