



SORBONNE
UNIVERSITÉ

université
PARIS-SACLAY

Centre interuniversitaire de préparation à l'agrégation de Montrouge

TRANSITIONS DE PHASE

2024-2025



This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited. This license does not permit commercial exploitation or the creation of derivative works without specific permission.

Table des matières

| | | |
|----------|---|----------|
| 1 | [1P] Monovariance d'un équilibre entre deux phases : équilibre solide-liquide pour l'étain | 3 |
| 2 | Chaleur latente | 3 |
| 2.1 | [1P] Chaleur latente de vaporisation du diazote | 3 |
| 2.2 | [2P] Relation de Clapeyron | 5 |
| 3 | [1P] Isothermes du SF₆ | 6 |
| 4 | Point critique : observation d'un point critique liquide-gaz | 7 |
| 4.1 | [1P] Observation et interprétation lors de la montée en température | 8 |
| 4.2 | [2P] Lors de la descente en température | 8 |
| 5 | [1P] Point triple de l'azote | 8 |
| 6 | Retards aux changements d'état | 9 |
| 6.1 | Surfusion de l'étain | 9 |
| 6.2 | [AP] Surfusion du salol | 9 |
| 7 | Autres changements d'état facilement observables | 9 |
| 7.1 | [1P] Transition ferromagnétique-paramagnétique du fer | 9 |
| 7.2 | [1P] Transition normal-supraconducteur d'un échantillon d'YBaCuO | 9 |
| 7.3 | [1P] Changement de variété allotropique du fer | 9 |
| 7.4 | [AP] Transition nématique-isotrope | 10 |

Bibliographie :

- 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.

Nous n'envisageons ici que le cas des corps purs. 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.

Une grande partie des manipulations proposées prend un certain temps, notamment lorsqu'il faut chauffer (équilibre solide/liquide de l'étain, transition ferro/para du fer, observation de l'opalescence critique du SF_6), attendre le rétablissement d'un l'équilibre thermique (isothermes du FS6), ou bien utiliser la pompe à vide (point triple de l'azote). Pour profiter autant que possible des 4h de TP, on essaiera d'effectuer en parallèle plusieurs manipulations.

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.

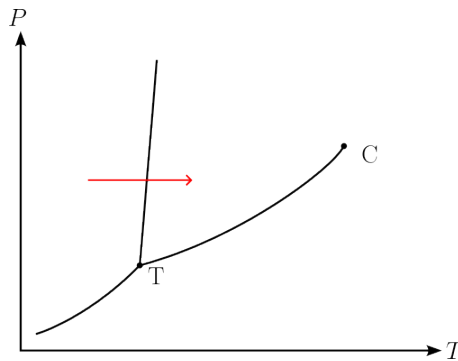


FIGURE 1 – Trajet parcouru dans le diagramme $P(T)$. On traverse la courbe de fusion à pression constante.

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.

2.1 [1P] Chaleur latente de vaporisation du diazote

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

$$P_F = - \left(\frac{dm}{dt} \right)_0 L_v \quad \text{et} \quad UI + P_F = - \left(\frac{dm}{dt} \right)_c L_v. \quad (1)$$

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

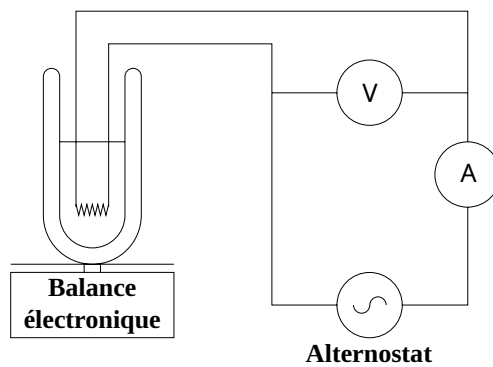


FIGURE 2 – Mesure de la chaleur latente de vaporisation de l'azote

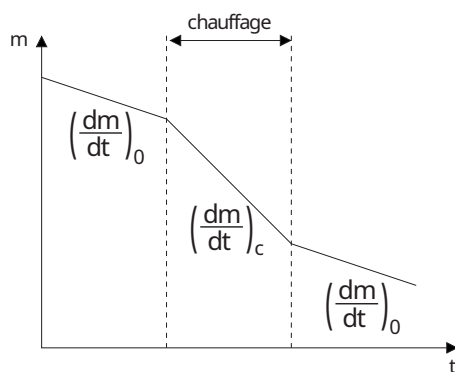


FIGURE 3 – Variation de la masse d'azote avec le temps

Remarque : Pour une mesure plus précise de la chaleur latente (mais également plus coûteuse en temps), on peut répéter 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.

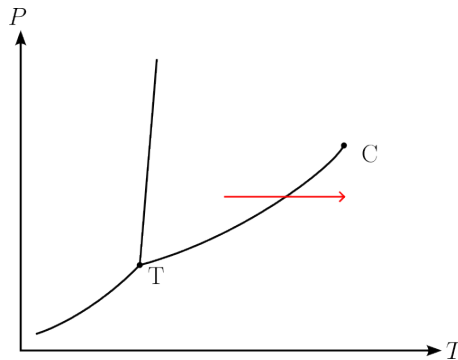


FIGURE 4 – Trajet parcouru dans le diagramme (P, T) . On traverse la courbe de vaporisation à pression constante.

Protocole avec de l'eau : La même expérience peut être réalisée avec de l'eau, en adaptant légèrement le protocole. L'eau ne s'évaporant pas à température ambiante, il est plus difficile d'évaluer pertes en coupant le chauffage. En procédera plutôt en effectuant le chauffage avec différentes puissances électriques. Tant que le volume d'eau évaporé n'est pas trop important, on pourra considérer les pertes thermiques constantes. La donnée de la masse d'eau évaporée par unité de temps pour différentes puissances électriques fournies permet alors de remonter à la chaleur latente de vaporisation de l'eau.

Valeurs tabulées :

- $L_{v,eau} = 2257.5 \text{ kJ/kg}$ à 100°C
- $L_{v,N_2} = 199 \text{ kJ/kg}$ à -195.55°C

(Handbook of chemistry and physics 43e ed. 1961-1962 p.2354-2355)

[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 ?

2.2 [2P] Relation de Clapeyron

Cette manipulation peut être effectuée en même temps que l'observation du point triple de l'azote (voir plus loin).

On se propose de vérifier la relation

$$L_v = T(V_v - V_l) \frac{dp}{dT} \approx TV_v \frac{dp}{dT} \quad (2)$$

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.

3 [1P] Isothermes du SF_6

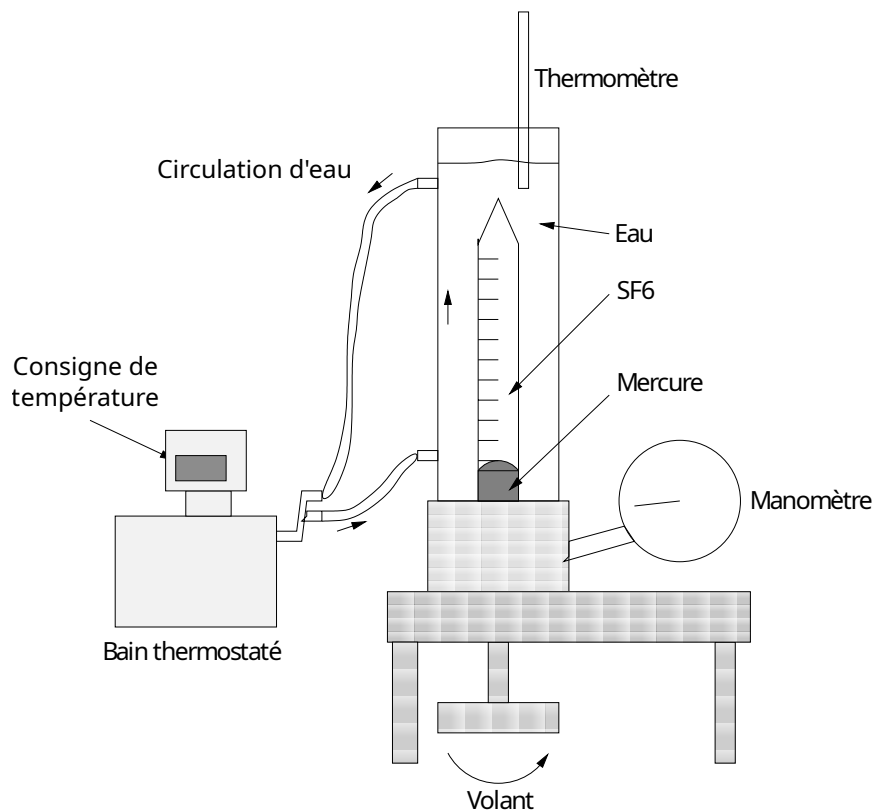


FIGURE 5 – Dispositif expérimental

Le dispositif est constitué d'une éprouvette de verre graduée, verticale, contenant un fluide inerte (hexafluorure de soufre, SF_6) que l'on comprime via un joint de mercure en tournant un volant.

On mesure le volume de SF_6 en relevant la position du ménisque du mercure sous le SF_6 , 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 SF_6 , 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 SF_6 . 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 SF_6 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 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 $P_{\text{crit}} = 38\text{ bars}$.

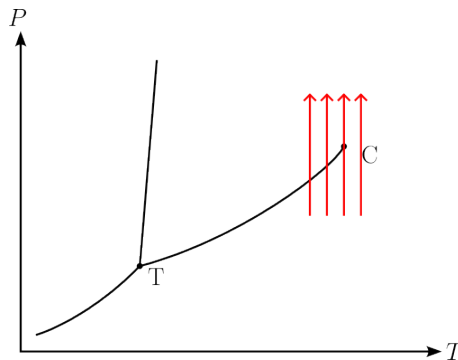


FIGURE 6 – Trajet parcouru dans le diagramme (P, T) . On fait plusieurs isothermes autour du point critique.

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

On dispose de cellules Leybold contenant de l'hexafluorure de soufre (SF_6) dont le volume molaire est égal à celui du point critique. Ces cuves présentent en continu un équilibre liquide-vapeur, la pression est donc toujours égale à la pression de saturation. 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.

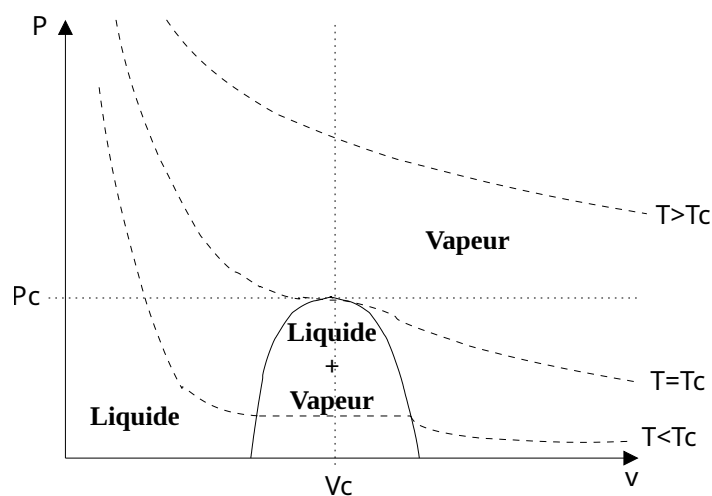


FIGURE 7 – Fig. 5 Diagramme (P, V) d'un corps pur

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

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

4.1 [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 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.

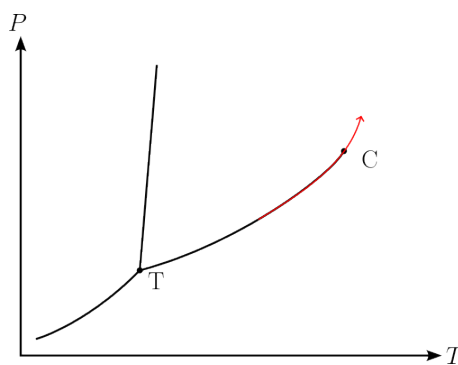


FIGURE 8 – Trajet parcouru dans le diagramme (P, T) . On suit la courbe de saturation jusqu'à passer par le point critique, où a lieu l'opalescence critique.

4.2 [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).

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 Retards aux changements d'état

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

6.1 Surfusion de l'étain

Voir plus haut dans ce poly.

6.2 [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.

7 Autres changements d'état facilement observables

7.1 [1P] 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.

7.2 [1P] Transition normal-supraconducteur d'un échantillon d'YBaCuO

L'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 !

7.3 [1P] 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 !

7.4 [AP] Transition nématique-isotrope

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