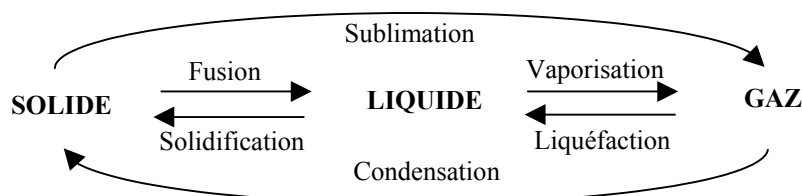


TRANSITIONS DE PHASE

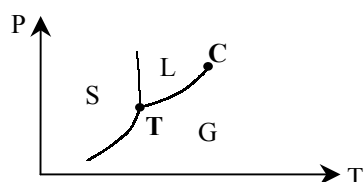
INTRODUCTION

On rappelle les différentes transitions de phase affectant les corps purs :



Chaque phase ayant un domaine d'existence fonction de P, V et T, on peut représenter leur domaine d'existence sur différents diagrammes :

Ex : diagramme à V = cte



On étudiera sur des cas particuliers différents changements d'états et les points particuliers T, C qui sont des caractéristiques des corps étudiés. On étudiera aussi d'autres transitions pour un corps dans une même phase (S, L ou G).

I EQUILIBRES DES CORPS PURS

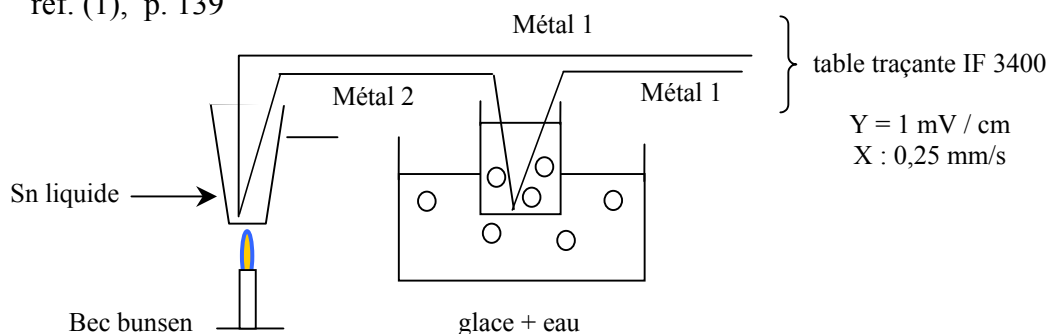
1.1 Transitions solide - liquide

1.1.1 Monovariance de l'équilibre

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

Montage :

réf. (1), p. 139



Mesure de la température :

Prendre les thermocouples Nickel/Nickel-chrome gainés avec du réfractaire avec prise bouchon. Vérifiez qu'ils sont bien de même nature : les tester en les

mettant ensemble dans un bain de glace ; mesurez V au Keithley $\Rightarrow V \cong 0$ mV).

Etalonnage :

Les thermocouples mettent à profit l'effet Seebeck (effet thermoélectrique cf. réf (1), p. 118 et réf (2), p.105). La d.d.p. mesurée est de la forme :

$$U = (Q_1 - Q_2) \cdot (T - T_{\text{ref}})$$

ou Q sont les pouvoirs thermoélectriques des métaux ou des alliages constituant le thermocouple. Ces coefficients sont fonctions de la température mais sont pratiquement constants sur une gamme limitée de température $\rightarrow U \approx$ proportionnel à T . Avec cette hypothèse, l'étalonnage nécessite seulement deux points de mesure :

- mettre les deux

thermocouples dans le bain glacé : réglez le zéro sur la table traçante.

- mettre T_1 dans de l'eau

chaude, T_2 dans le bain glacé : faire défiler rapidement le crayon sur 1 cm de papier. Mesurez la température correspondante avec un thermomètre électronique.

Pour la deuxième mesure, l'eau doit être agitée pour que la température soit homogène \Rightarrow la chauffer avec un plateau chauffant avec agitation magnétique (pour l'enregistrement, arrêtez l'agitation sinon la trace vibre). Après étalonnage, ne plus retoucher les réglages de la table traçante !

Mesure :

On observe au refroidissement un palier en température. Mesurez la température de fusion de l'étain sous la pression atmosphérique ; comparez à la valeur donnée dans la réf. (1), p.139.

Remarque :

Quand on chauffe l'étain, il s'oxyde à l'air et une couche solide peut apparaître à la surface du liquide ($T_{f \text{ oxyde}} > T_{f \text{ Sn pur}}$). Au refroidissement, cette couche peut perturber le palier (corps impur) \rightarrow ne pas chauffer l'échantillon plus que nécessaire et enlevez les oxydes formés juste avant d'arrêter le chauffage.

Analyse :

Ce palier caractérise la monovariance d'un tel type d'équilibre pour un corps pur (cf. réf. (1), p. 54).

$$v = c + 2 - \phi = 1 + 2 - 2 = 1$$

Ici, P fixée à 1 bar $\rightarrow T_f$ imposée par le système $\text{Sn}_S \leftrightarrow \text{Sn}_L$

L'existence de ce palier montre que ce type d'équilibre est un changement d'état de première espèce. Cela veut dire que l'on a :

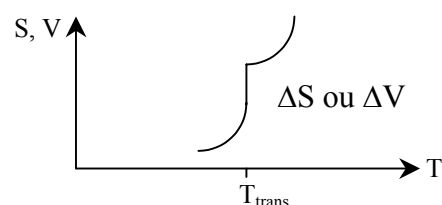
- continuité de l'enthalpie libre $G_S(T, P) = G_L(T, P)$
- discontinuité des dérivées premières de ces mêmes

fonctions . On a donc :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) \cdot T \neq 0$$

et

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) \cdot P \neq 0$$



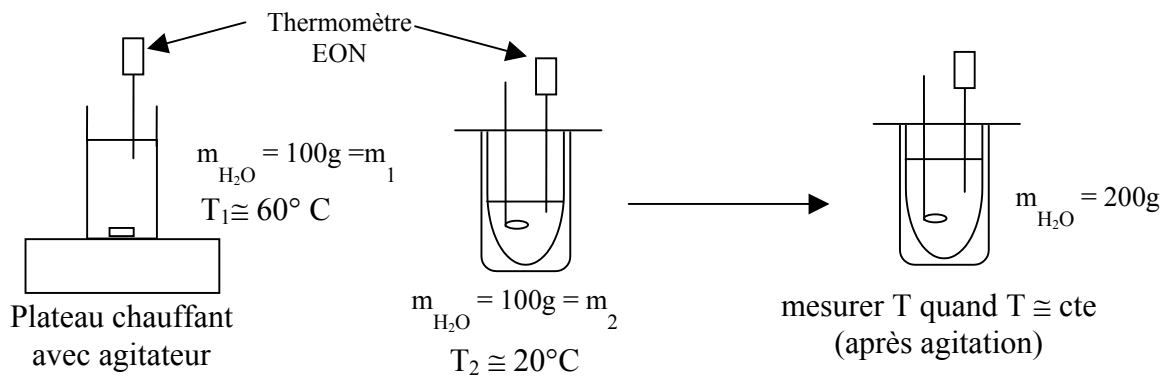
Par conséquent, on aura forcément lors de ces transitions de phase une discontinuité du volume donc une modification de la masse volumique et une discontinuité ΔS de l'entropie et donc une existence de chaleur latente de changement d'état $L = T \cdot \Delta S$ (relation de Clapeyron). Cette chaleur latente explique le palier.

1.1.2 Mesure de L_f de l'eau

La méthode classique consiste à utiliser une méthode calorimétrique.

Détermination de μ_{cal} :

C'est la masse équivalente en eau du calorimètre. Elle est définie comme étant la masse d'eau ayant le même comportement thermique que **l'ensemble des constituants internes du calorimètre**. On y a recours car il est difficile de calculer la chaleur massique d'un tel système. De plus, elle peut être mesurée expérimentalement et permet de simplifier l'expression ultérieure du bilan thermique. Une méthode possible consiste à mettre en présence dans le calorimètre deux masses d'eau de températures différentes. Il suffit alors de mesurer la température finale (cette détermination est à faire en préparation) :



Précautions :

Prendre un bon calorimètre \rightarrow à Rennes, prendre celui avec tube dewar + récipient en fer qui se ferme (réf. P 70).

Il est très important d'avoir des systèmes en équilibre thermique \rightarrow la masse d'eau froide doit être introduite dans le calorimètre 10mn avant le début de la manip avec tous ses accessoires (fermez le calorimètre !). Elle doit être agitée pour avoir une température homogène. De même, il faut chauffer l'eau chaude doucement avec agitation pour avoir une température stable et homogène.

Bilan thermique :

$$\Sigma Q = 0$$

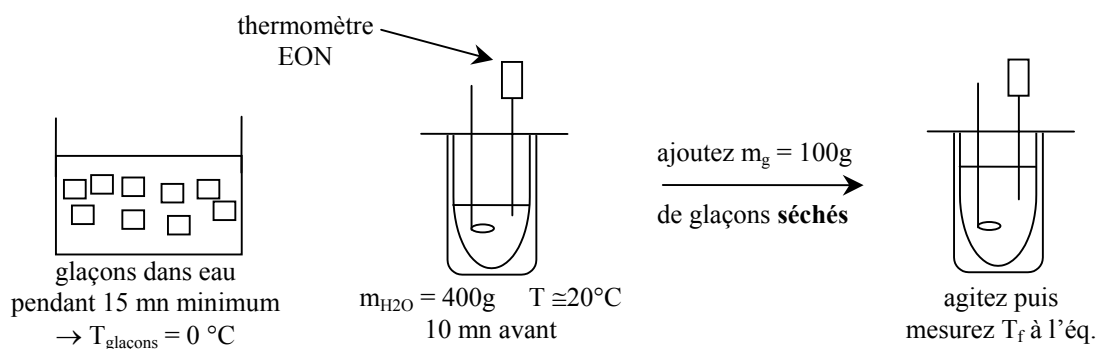
$$m_1 C_e (T_f - T_1) + m_2 C_e (T_f - T_2) + \mu_{cal} C_e (T_f - T_2) = 0$$

Après calculs, vous devez obtenir une masse équivalente en eau : $\mu_{cal} \approx 20 - 40 g$

L'incertitude peut vite devenir importante ($> 100\%$) si on manipule mal !

Détermination $L_f(H_2O)$:

Faire une manip soignée pour avoir des résultats corrects !



On conseille de prendre des masses d'eau et de glace importantes pour minimiser l'incertitude sur la valeur de μ_{cal} .

Bilan thermique :

$$\Sigma Q = 0$$

$$m_1 C_e (T_f - T_1) + \mu_{\text{cal}} C_e (T_f - T_2) + m_2 L_f + m_2 C_e (T_f - 0) = 0$$

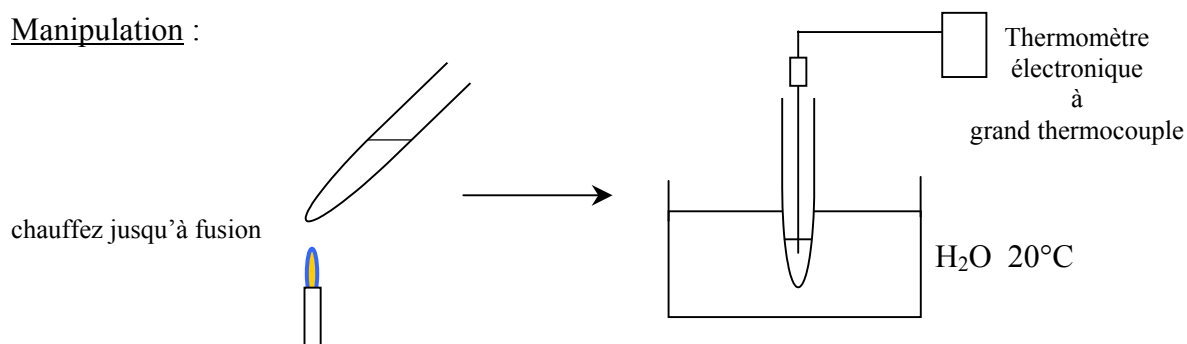
$$\text{AN : } C_e = 4,18 \text{ J.g}^{-1}$$

$$L_f (\text{H}_2\text{O}) = 335 \text{ J.g}^{-1}$$

1.1.3 Phénomène de surfusion

Lors de ce changement d'état, on peut avoir un certain retard à la transition. De nombreuses manipulations sont possibles (cf. réf. (1), p. 142-209-320). On propose de mettre en évidence ce phénomène sur le salol ($T_f = 42^\circ \text{C}$ sous 1 bar) mais l'état surfondu (état liquide dans le domaine solide) peut être pris par la plupart des substances à condition de les chauffer préalablement suffisamment longtemps au-dessus de leur point de fusion pour éliminer les germes cristallins, et de les refroidir très lentement sans vibrations. Cette manip est aussi faisable aussi avec l'acide acétique mais sa température de fusion est de 16°C → il faut le refroidir dans un bain de glace ce qui est gênant pour l'observation.

Manipulation :



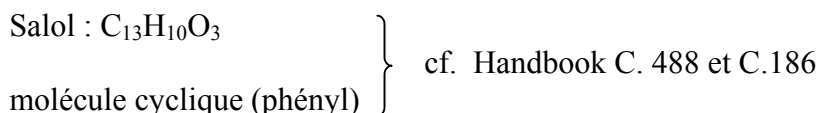
Observation :

Le salol reste liquide jusqu'à $20\text{-}25^\circ \text{C}$. Grattez la paroi avec le thermocouple ou ajoutez un cristal de salol solide ⇒ la solidification s'amorce. T augmente jusqu'à $\approx 42^\circ \text{C}$. La remontée en température est d'autant plus efficace que le dégagement de chaleur dû à la solidification est confiné au système ⇒ prendre une masse de salol assez importante et un tube de petite section pour minimiser les échanges de chaleur avec l'extérieur.

On peut enregistrer sur table traçante l'évolution de la température (cf. réf. (1), p. 210) pendant la préparation avec le même matériel qu'en 1.1. On le déconseille en montage car cela prend du temps et les autres manips sont déjà longues.

Analyse :

La plupart des substances peuvent prendre cet état surfondu. Cependant, on observe cet état métastable plus facilement avec des composés anisotropes visqueux à l'état liquide. En effet, la solidification correspond au passage d'un état désordonné à ordonné. Les particules (atomes, molécules, ...) se rangent 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 l'eau → TP Chimie 1^{ère} année) → les grosses molécules anisotropes auront du mal à s'orienter pour s'empiler (la viscosité augmente le phénomène).



Remarque :

On observe un retard à la solidification ; jamais à la fusion. On peut en revanche observer des retards à la vaporisation (cf. réf. (3), p.246 ou réf. (4), p. 206).

Lorsqu'on observe attentivement le processus de resolidification, on voit qu'il commence autour de la parcelle cristalline que l'on a introduit pour faire cesser la surfusion et qu'il se propage à partir de là dans toutes les directions. Il peut être intéressant de le montrer en amorçant la solidification de salol dans un tube en U dont on fait une projection optique (cf. réf (1), p. 143). Là encore, il faut tenir compte des contraintes de temps lors du montage. Cette manipulation est probante si le salol est exempt de tout germe cristallin et d'impuretés.

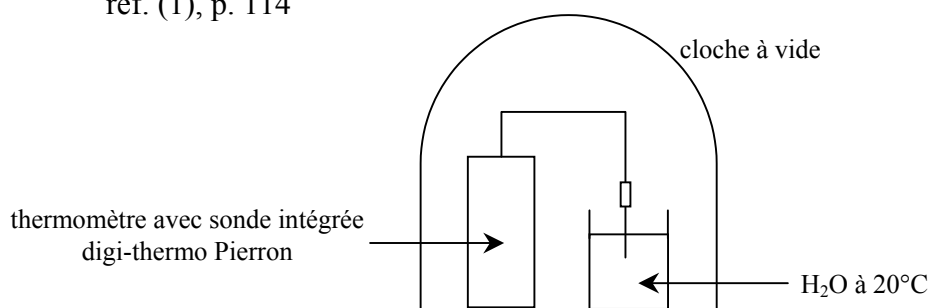
1.2 Equilibre liquide - gaz

1.2.1 Influence de la pression

La encore, plusieurs manipulations sont possibles : on peut montrer le bouillant de Franklin (cf. réf. (1), p. 113) mais on déconseille l'expérience de la glace coupée (cf. réf. (1), p. 141). On propose ici de montrer l'influence de la pression sur la température d'ébullition de l'eau.

Manipulation :

réf. (1), p. 114



Mettre de l'eau distillée dans le bêcher ; faire le vide. Notez l'évolution de la pression à l'aide du manomètre à mercure relié à la cloche à vide. A partir d'un certain moment, l'eau commence à bouillir à 20° C et la pression se stabilise. Mesurez T et P et comparez au Handbook p. D 143.

Si on répète la manipulation plusieurs fois, l'ébullition devient brutale (car il n'y a plus d'air dissous dans l'eau ou adhérent à la paroi qui permette son amorçage - cf. réf. (1), p. 111) → il faut alors changer l'eau.

Mesure de la pression :

Le système de mesure est un manomètre raccourci mettant à profit la faible pression de vapeur saturante du mercure (cf. Handbook p. D-145). Lorsque l'on fait le vide, le mercure remonte dans la section gauche. Soit h la différence de niveau entre les deux cotés du tube. On a alors :

$$\begin{aligned}\Delta P &= \rho \cdot g \cdot h \\ P_{\text{cloche}} - P_{\text{SAT}} &= \rho \cdot g \cdot h \\ \Rightarrow \quad &\boxed{P_{\text{cloche}} \approx \rho \cdot g \cdot h}\end{aligned}$$

Application :

La cocotte minute (c'est l'inverse $P > P_{\text{atm}} \rightarrow T_{\text{eb}} > 100^\circ\text{C} \Rightarrow$ les légumes cuisent plus vite).

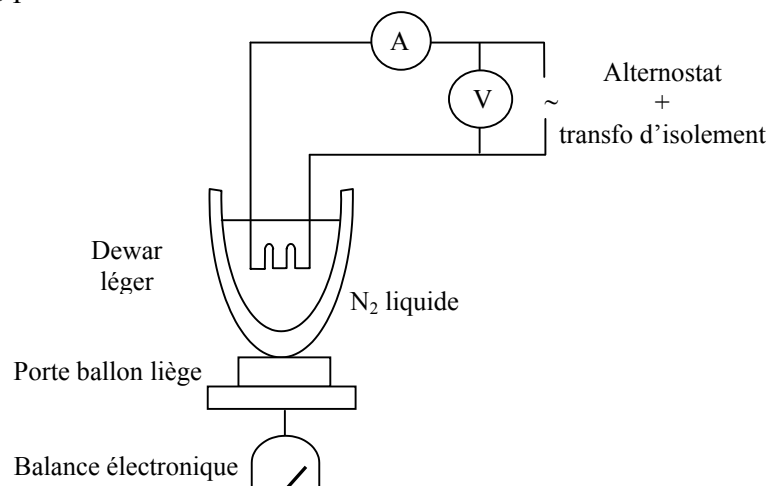
1.2.2 Mesure L_v du diazote

la température d'ébullition du diazote vaut

$T_{\text{eb}} = -195,8^\circ\text{C}$ sous 1 bar.

Montage :

réf. (1), p. 175



Mesurez la perte de masse du système en fonction du temps. Le faire d'abord sans chauffage

(fuites thermiques : $P_F = \left. \frac{dm}{dt} \right|_0 L_v$) puis avec chauffage ($P_C = U I = \left. \frac{dm}{dt} \right|_c L_v - P_F$).

Bilan :

$$\boxed{L_v(N_2) = \frac{U \cdot I}{\left. \frac{dm}{dt} \right|_c - \left. \frac{dm}{dt} \right|_0}} \quad \text{AN : } L_v = 196,5 \text{ J.g}^{-1}$$

II ETUDE DU POINT TRIPLE ET DU POINT CRITIQUE

2.1 Etude du point triple

Cette manipulation peut se faire sur l'eau ou sur le diazote. Les mesures sont cependant plus faciles avec le diazote.

Données :

cf. réf. (5), p. 298

Pour H_2O : $T_T = 0.01\text{ }^\circ\text{C}$

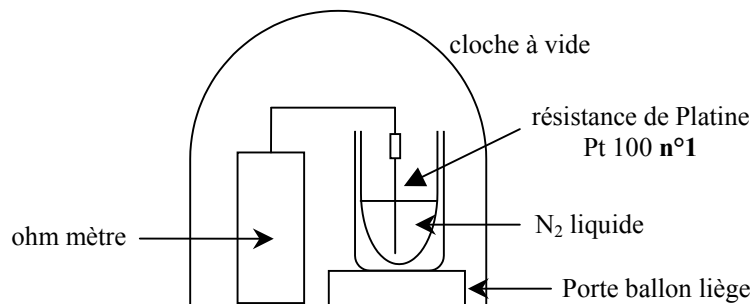
$P_T = 4.6\text{ mm Hg} = 6.1\text{ mbar}$

Pour N_2 : $T_T = -210\text{ }^\circ\text{C}$

$P_T = 94\text{ mm Hg} = 125.32\text{ mbar}$

→ la température du point triple de l'eau (cf. réf. (1), p. 219) n'est pas mesurable et la pression du point triple est proche de la limite que la pompe à vide peut atteindre ($\approx 3\text{ mm Hg}$). Les valeurs du diazote sont plus aisément mesurables. Pour la température, seule une sonde de platine est utilisable dans cette gamme de température.

Montage :



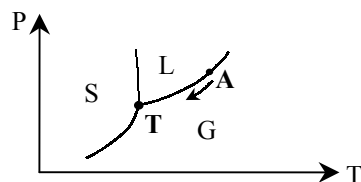
Ne pas prendre trop de diazote ($\approx 100\text{-}200\text{ ml}$) sinon il faut beaucoup pomper.

Mesurez la pression à l'aide du manomètre raccourci (il y aura à l'oral une cloche à vide avec un manomètre électronique). Pour la mesure de température, se reporter à l'annexe du montage M 4 (thermométrie) pour la conversion $R \leftrightarrow T$. Montrez que P et T restent constants tant que les 3 phases coexistent → invariance de l'équilibre (P_T, V_T imposés).

Précautions :

Pour faciliter l'observation, l'idéal consiste à placer le diazote dans un Dewar transparent. Le problème consiste alors à en avoir un qui passe dans la cloche à vide. On peut prendre à défaut un bûcher. L'observation est moins facile car la vapeur d'eau contenue initialement dans l'air a tendance à se condenser sur les parois du bûcher → le givre perturbe l'observation. Il faut aussi **poser le bûcher sur un support isolant**. En effet, l'expérience montre que l'on a du mal à atteindre le point triple dans le cas contraire à cause des échanges de chaleur entre le bûcher et la base métallique de la cloche à vide.

Analyse :



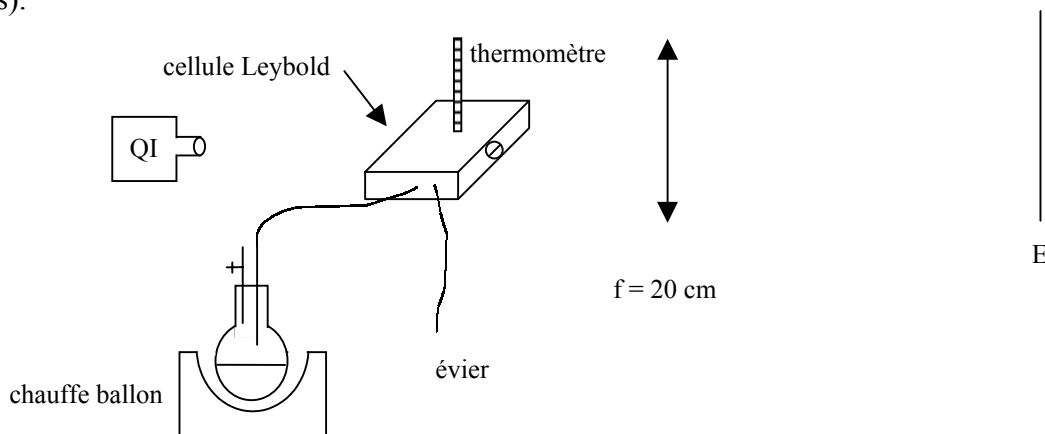
Avant le pompage, on a pratiquement dans le Dewar un système $\text{N}_{2\text{ liq}} \rightleftharpoons \text{N}_{2\text{ gaz}}$ → en A sur le diagramme. Pendant le pompage, on baisse la pression P mais les deux phases sont encore présentes → on suit la courbe liquide-gaz. Comme la pression baisse, du diazote se vaporise (phénomène de détente, comme dans les bouteilles de gaz). Cette transformation nécessite de la chaleur (L_v) ⇒ le système voit sa température baisser. On arrive ainsi au point triple en partant de A et en se rapprochant de T sur la courbe $L \rightleftharpoons G$.

2.2 Etude du point critique

On utilise une cellule spéciale qui contient de l'hexafluorure de soufre (SF_6) : $P_C = 37,6$ bars, $T_C = 45,5$ °C.

Montage :

Le principal problème dans cette manipulation est le chauffage de la cellule. Le constructeur préconise un chauffage à la vapeur d'eau. On indique dans ce qui suit le protocole à suivre dans ce cas mais il faut savoir que le chauffage est nettement plus simple si l'on dispose d'une régulation de température → cette solution est préférable (c'est le cas à Rennes).



Le tuyau amenant cette vapeur dans la cellule doit être **le plus court possible** pour limiter la recondensation d'eau dedans (cette eau peut empêcher le passage de la vapeur). Placez le ballon à **un niveau plus bas que la cellule** pour permettre à l'eau condensée de redescendre dans le ballon.

Chauffez jusqu'à $T \approx 45$ °C. Contrôlez la montée en température en agissant sur le débit de vapeur à l'aide du robinet sur le ballon. On peut accélérer le refroidissement avec un sèche cheveux à air froid.

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

La lumière transmise par la cellule 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 alors très grandes : 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.

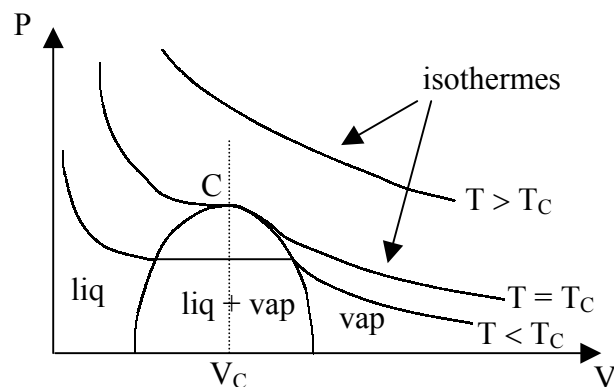
Lors de la descente en température, lorsque T devient très légèrement inférieur à T_C , le système devient diphasique : apparition d'un brouillard dense formé par des "gouttelettes" des deux phases ; les gouttelettes d'une même phase coalescent et les phases liquide et vapeur se

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).

A l'oral comme à Rennes, vous avez à votre disposition pour de plus amples informations la notice du constructeur (Leybold ou Phywe).

Remarque :

Signalez que, contrairement au point triple, l'observation du point critique est conditionné par des valeurs P_c , T_c , V_c fixées, ne dépendant que du produit (cf. diagramme PV) alors que pour le point triple P_T , T_T fixés, V quelconque :



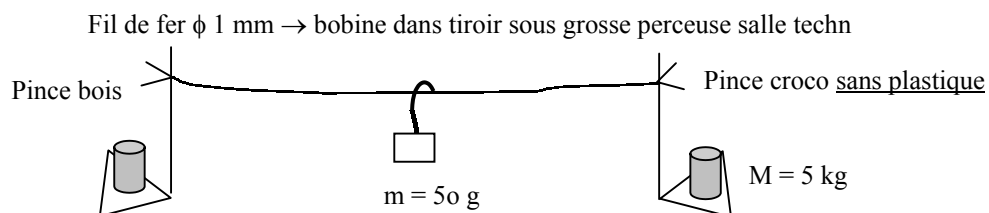
III TRANSITIONS STRUCTURELLES ET MAGNETIQUES

3.1 Transition $Fe_\alpha \Leftrightarrow Fe_\gamma$

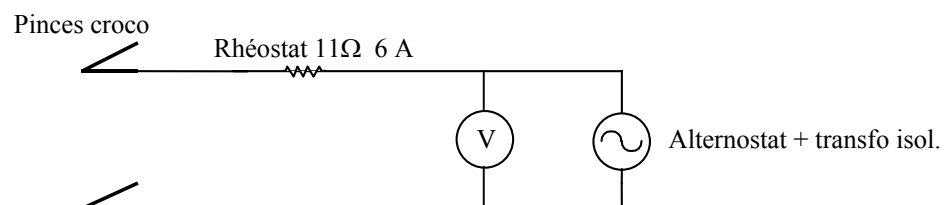
On montre le changement de variété allotropique (polymorphisme) du fer.

Manipulation :

réf. (1), p. 88 et 245



Montage électrique :



Dédoublez les cordons BNC ; ne pas toucher les pinces croco : **dangereux !**

Montez en tension lentement jusqu'à ce que le fil soit rouge (il doit être rouge jusqu'à la masse). Maintenir cette tension pendant 5 secondes puis coupez brusquement le courant → le fil doit commencer à se contracter et remonte. Lors du refroidissement (à 906° C mais non mesurable ici), le fil se dilate (on voit la masse redescendre brusquement) puis reprend sa contraction.

Analyse :

Le fer subit une modification de sa structure cristalline en fonction de la température :

pour $T > 906^{\circ}\text{C}$, le fer est CFC : Fe_{γ}

à $T = 906^{\circ}\text{C}$, le fer change de structure : $\text{Fe}_{\gamma} \rightleftharpoons \text{Fe}_{\alpha}$

lorsque $T < 906^{\circ}\text{C}$, le fer est CC : Fe_{α}

Or un réseau CC est moins compact qu'un CFC → pour une même masse, $V_{\text{CC}} > V_{\text{CFC}}$. Comme ici la masse du fil reste constante, → $V_{\text{Fe}\alpha} > V_{\text{Fe}\gamma}$. Le fil gardant une section $\approx \text{cte}$ ⇒ $L_{\text{Fe}\alpha} > L_{\text{Fe}\gamma}$ ce qui explique la dilatation du fil à la transition.

Conclusion :

A la transition, on observe une discontinuité du volume du fer solide. Cette transition est bien de première espèce (cf. § 1.1.1). Cette manip montre **directement** le ΔV .

Remarque :

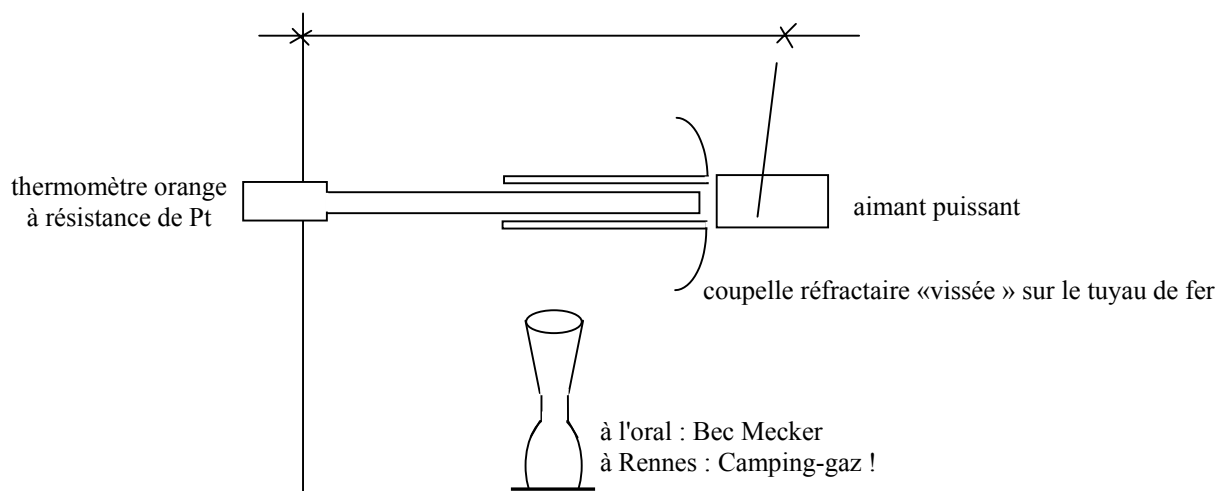
Il existe aussi une dilatation anormale dans le cas de l'acier mais qui est due dans ce cas à la décomposition de la cémentite Fe_3C qui est un des composants de l'acier (l'autre étant le fer α - cf. réf. (6), p. 231).

La modification du volume lors d'une transition du premier ordre peut aussi se montrer avec d'autres expériences (cf. réf. (1), p.137). On peut par exemple montrer la modification de la masse volumique de la paraffine ou des glaçons qui flottent dans l'eau (il faut alors les présenter dans le premier chapitre).

3.2 Transition ferro- para du Fer

réf. (5), p. 326

Manipulation :



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 $\Rightarrow \chi \cong 1000$ fois plus faible \Rightarrow faible aimantation.

Remarque :

A la différence des transitions précédentes, celle-ci est de deuxième ordre. Ce type de transformation se caractérise par :

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

} à la transition

Conséquences :

Continuité des 1^{ères} \Rightarrow pas de $\Delta V, \Delta S, L$ à la transition !
Discontinuité des 2^{ndes}

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} &= -\frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{C_p}{T} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} &= -\frac{\partial V}{\partial P} = -V\chi \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} C_p \text{ et } \chi \text{ subissent des variations discontinues} \\ \text{coefficient de compressibilité isotherme} \end{array}$$

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. réf. (7), p.340).

Autres exemples de transformation de seconde espèce :

Plastique isotrope \square Plastique anisotrope \Rightarrow cf. réf. (1), p. 214.

Transformation λ de l'hélium \Rightarrow cf. réf. (7), p 270 ou réf. (5), p. 327

Enfin, le cas important correspondant au passage à l'état supraconducteur. Consultez la notice du dispositif spécialement prévu à cet effet.

Bibliographie :

réf. (1) : Quaranta II

réf. (2) : Gréhant : Physique des semi-conducteurs (réf. BU 537 C10678)

réf. (3) : Pérez de thermodynamique

réf. (4) : Bertin Faroux Renault de thermodynamique

réf. (5) : Bruhat, Thermodynamique, cinquième édition, p. 252- 338

réf. (6) : Berty Escault, Physique pratique, tome II p. 229-287

réf. (7) : Fleury Matthieu, Thermodynamique - Chaleur

réf. (8) : Archambault : montages de physique Capes p. 69-70