

# MP05 : Transitions de phase.

Jérémy FERRAND & Paco MAURER

2012/2013

## Bibliographie :

- B.Diu, Thermodynamique, *Hermann*
- Quaranta, Dictionnaire de physique : thermodynamique tome 2, *Pierron*
- Papon, Thermodynamique des états de la matière, *Hermann*
- Un Handbook bien **gras**
- L.P Lévy - Magnétisme et supraconductivité (pour la transition ferro-para et la supraconductivité)

Les remarques et éventuelles questions des correcteurs sont mises en gras. Le montage a été trop long de 8 min dont quelques minutes à se battre à régler la flexcam que personnellement je ne sortirais pas le jour de l'oral.

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Transition du premier ordre</b>	<b>2</b>
2.1	Transition solide-solide . . . . .	2
2.2	Transition liquide-vapeur . . . . .	3
2.3	Diagramme de Clapeyron . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Transition du second ordre</b>	<b>7</b>
3.1	Opalescence critique . . . . .	7
3.2	Supraconductivité . . . . .	7
3.3	Transition ferromagnétique-paramagnétique . . . . .	10
<b>4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>11</b>

## Remarques du jury

[2012, 2011, 2010] "Ce montage peut et doit être quantitatif. Il faut pour cela avoir bien réfléchi aux conditions permettant d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Dans ce domaine, les mesures à la volée sont souvent très imprécises. La chaleur latente peut provenir de mesures calorimétriques, pas seulement de la courbe  $p(T)$ ."

[2009] "Ce montage peut et doit être quantitatif. La notion de chaleur latente est trop sou-vent absente."

[2008] "Ce montage doit faire l'objet de mesures. L'établissement des équilibres thermiques étant parfois long, il est nécessaire de bien gérer le temps et d'anticiper le démarrage des expériences . La durée des régimes transitoires doit être prise en compte dans les interprétations."

[2007] "Il est important de ne pas se contenter d'une série d'expériences qualitatives."

[2005] "La mesure d'une chaleur latente de changement d'état (enthalpie de changement d'état) est trop rarement effectuée."

[1999] "Le montage ne saurait se limiter à la détermination de quelques points du diagramme de phase d'un corps pur. Il est souhaitable de mesurer, par exemple, une chaleur latente. Lorsqu'il s'agit de la chaleur latente de vaporisation (enthalpie)  $L_v$  de l'azote liquide à la pression atmosphérique, le protocole souvent mis en oeuvre consiste à introduire une résistance chauffante dans le calorimètre Dewar ; la détermination de l'énergie électrique consommée pendant un certain temps et la mesure de la masse du liquide vaporisé permettent de trouver l'enthalpie cherchée , même si on se place, le plus souvent à tort, dans l'hypothèse très défavorable des grandeurs corrélées,

la détermination classique de l'incertitude (portant sur les mesures de masse, de temps, de tension et d'intensité) ne permet pas en général de justifier l'écart important entre la valeur de  $L_v$  ainsi déterminée et la valeur tabulée : le mode opératoire introduit en effet des erreurs systématiques qui doivent être prises en compte pour aboutir à un résultat corrigé. La manipulation est même un bel exemple pour illustrer ce sujet : l'hypothèse qui sous-tend la mesure est que toute l'énergie électrique consommée sert à vaporiser le liquide, or, en général, la résistance chauffante est loin de plonger toute entière dans celui-ci, à défaut de pouvoir résoudre totalement ce problème on se placera dans les conditions les moins défavorables possibles. De plus, si on n'y prête pas attention, la pesée du calorimètre contenant l'azote liquide prend en compte la poussée d'Archimède exercée sur la résistance chauffante qui varie évidemment avec le niveau du liquide ; la vaporisation a lieu même si on ne chauffe pas, la correction nécessaire est facile à déterminer. Elle peut être non négligeable. Ce n'est qu'après avoir corrigé tous ces biais qu'on peut commencer à évaluer l'incertitude."

## 1 Introduction

Les transitions de phases sont couramment observables dans la vie quotidienne. De la neige qui se transforme en eau, de l'eau qui bout... Pour caractériser une transition on peut utiliser deux points de vues différents qui se recouvrent souvent.

On a déjà fait l'expérience (ou entendu parler des personnes qui l'on fait) de placer une bouteille pleine d'eau au congélateur. La glace qui se forme occupe plus de place que le liquide et au meilleur des cas le bouchon a sauté et au pire des cas la bouteille a explosé. Dans cette expérience on a d'un côté le changement d'état du système et de l'autre la discontinuité d'une grandeur : le volume. Cependant cette définition n'est pas tout à fait exacte.

Dans le point de vue d'Ehrenfest, l'ordre de la transition est donné par la discontinuité de la  $n$ -ème dérivée de l'énergie libre par rapport aux variables thermodynamiques, alors que dans le point de vue de Landau il faut définir et choisir un paramètre d'ordre qui est une quantité qui caractérise l'état d'un système physique au cours d'une transition de phase. Pour un système du première ordre le paramètre d'ordre n'existe pas ou si celui-ci est discontinu à la transition, alors que la transition est du second ordre si le paramètre d'ordre est continu à la transition. La difficulté réside à trouver le paramètre d'ordre pertinent.

Dans l'expérience de la bouteille au congélateur, on voit que le paramètre discontinu est le volume  $V = \frac{\partial G}{\partial P}$ . Cependant le paramètre pertinent de la transition de phase c'est à dire le paramètre d'ordre est la masse volumique<sup>1</sup>. Ici elle est discontinue ainsi la transition de phase est du premier ordre. Ainsi la glace a une masse volumique plus faible que l'eau et c'est pourquoi les glaçons flottent dans un verre ainsi que les icebergs dans l'océan.

Durant ce montage on illustrera des transitions d'ordres différents associées à différents paramètres d'ordres, comme le volume, l'aimantation, ou même une fonction complexe dans le cas de la supraconductivité et les informations que l'on peut en tirer.

## 2 Transition du premier ordre

### 2.1 Transition solide-solide

On a vu une transition entre deux états de la matière différents. Mais une transition de phase peut se faire aussi entre deux états de la matière identique comme dans les cristaux liquides. Ici nous illustrons une transition de phase entre deux variétés allotropiques différentes du fer.

**Expérience 1 : Transition fer  $\alpha$  fer  $\gamma$ .** Fil de fer chauffé par effet joule jusqu'à avoir une couleur orange sur lequel est accroché une masse. On visualise la transition par l'élévation de la masse et l'abaissement de la masse lorsque le courant est coupé. (*Quaranta T2 p. 451*)

Ainsi on a plusieurs phases :

- On chauffe le fil, il se dilate donc la masse descend, le fer change de variété allotropique mais cela n'est pas visible car va dans le même sens que la dilatation thermique,
- On coupe le courant, le fil se refroidit et se rétracte se transforme en fer  $\gamma$  qui est une forme plus compacte donc la rétractation est plus grande (et donc pas très visible),

1. En vrai c'est la différence de la masse volumique du fluide avec celle du gaz.

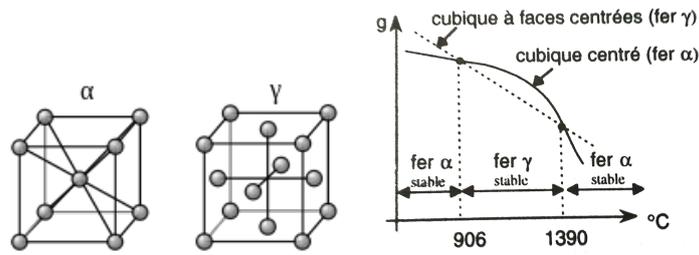


FIGURE 1 – Mailles élémentaires du fer  $\alpha$  et  $\gamma$  ainsi que l'enthalpie molaire en fonction de la température.

– à  $906^\circ\text{C}$  le fer  $\gamma$  va se retransformer en fer  $\alpha$  qui est moins compact et ainsi le fil va se dilater de manière plus importante que la rétractation due à la température et on voit ainsi la masse redescendre.

On ne peut pas faire de mesure quantitative de la masse volumique à cause de la dilatation thermique on peut cependant montrer que le fer  $\gamma$  est plus dense que le fer  $\alpha$ . De même le phénomène est trop rapide pour pouvoir mesurer la température de transition. Le paramètre d'ordre ici est la variation de volume massique.

## 2.2 Transition liquide-vapeur

Les correcteurs ont un peu été surpris de cette manip car habituellement elle est faite avec une résistance chauffante. Il existe des Dewar avec une résistance intégrée mais on pense que cette mesure donne qu'un ordre de grandeur et non une valeur précise.. Il faut essayer avec la résistance chauffante et voir si cela donne des résultats concluants. La manip avec le cuivre n'est pas dure mais il faut bien arriver à expliquer la manip et prendre en compte la capacité thermique du cuivre qui varie mais au final le calcul si il est déjà rentré sur Regressi ne prend pas de temps que ça. Cependant il est indispensable de faire une manip de calorimétrie pour évaluer une chaleur latente.

On va chercher à caractériser plus précisément un changement d'état en mesurant la chaleur latente liée à la transition de phase (mesure possible si la transition est du premier ordre car il faut que la transition soit du premier ordre pour pouvoir définir une chaleur latente).

**Expérience 2 : Détermination de l'enthalpie de vaporisation de l'azote par la méthode des mélanges.** On plonge un bloc de cuivre de capacité massique connu  $C$ , de masse  $m_{Cu}$  et de température connue  $\theta_0$  (typiquement un bloc de cuivre thermalisé dans de l'eau du robinet à température mesurable) dans un Dewar rempli d'azote liquide posé sur une balance. On mesure la masse  $m$  d'azote vaporisé. Attendre l'équilibre thermique (en un temps  $t$ ) *Quaranta T2 p. 51*

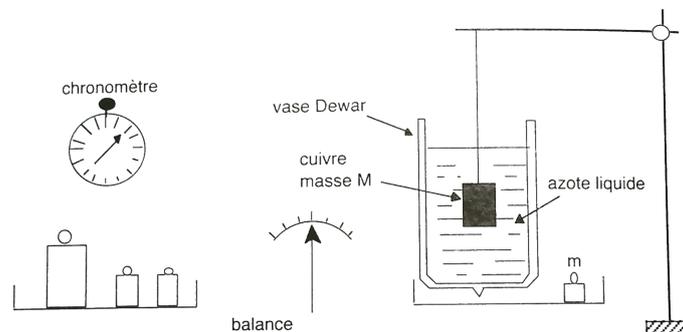


Figure C12 : vaporisation de l'azote liquide

FIGURE 2 – Dispositif expérimental de la mesure de la chaleur latente de vaporisation de l'azote

En faisant un bilan thermique (attendre l'équilibre, on supposera l'azote liquide à l'équilibre avec sa phase

gazeuse soit à  $\theta = -196^\circ\text{C}$ ), on a l'énergie nécessaire pour refroidir le cuivre :

$$Q = C_{Cu}m_{Cu}(\theta_0 - \theta) \quad (1)$$

où  $\theta_0$  est la température initial du cuivre et  $\theta$  la température de l'azote liquide. L'énergie que fourni l'azote vaut :

$$Q' = L(m_{fin} - m_{ini} - m_{Cu}) \quad (2)$$

A cette valeur il faut retirer les pertes d'azote liquide qui se font par fuite. Pour cela on évalue la perte d'azote liquide par unité de temps. Pour un temps  $t_p$  les pertes  $p$  (masse  $m_p$ ) peuvent s'écrire sous la forme :

$$p = Lm_p \quad \text{pour un temps } t_p \quad (3)$$

En préparation on a mesurer les pertes :

$$m_p = 29,3 \text{ g} \quad t_p = 27 \text{ min } 04 \text{ s} = 1624 \text{ s}$$

Ainsi le bilan global s'écrit :

$$Q = Q' - \text{pertes} \Rightarrow C_{Cu}m_{Cu}(\theta_0 - \theta) = L(m_{ini} + m_{Cu} - m_{fin}) - Lm_p \frac{t}{t_p}$$

$$L = \frac{m_{Cu}C(\theta_0 - \theta)}{(m_{ini} + m_{Cu} - m_{fin}) - \frac{m_p t}{t_p}} \quad (4)$$

En fait dans ce calcul on a fait l'hypothèse que la capacité thermique du cuivre était constante sur la plage de température 77-300 K et ceci n'est pas du tout vérifié puisque la capacité passe du simple au double entre 77 et 300 K. Il faut donc intégrer la capacité thermique entre  $\theta$  et  $\theta_0$  et ainsi :

$$L = \frac{m_{Cu}/M_{Cu}}{(m_{ini} + m_{Cu} - m_{fin}) - \frac{m_p t}{t_p}} \int_{\theta}^{\theta_0} C_m(T) dT \quad (5)$$

Où  $C_m$  est la capacité thermique molaire du cuivre et  $M_{Cu} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$ . On trouve dans un article (*Heat Capacity of Reference Materials : Cu and W G. K. White and S. J. Collocott*) que pour T entre 25 et 300 K on a un polynôme d'ordre 8 mais c'est un peu fastidieux. On peut en première approximation tracer l'évolution sur Regressi avec les valeurs de l'article et modéliser par un polynôme d'ordre 3, puis on intègre avec Regressi entre les deux points qui nous intéresse.

On pèse la masse de cuivre  $m_{Cu}$  et on mesure sa température  $\theta_0$  (le cuivre aura été préalablement mis dans l'eau pour le thermaliser à une température connue), la masse totale du Dewar avec l'azote liquide avant ( $m_{ini}$ ) et après ( $m_{fin}$ ) avoir introduit le cuivre et attendu l'équilibre thermodynamique au bout d'un temps  $t$ .

$$t = 1 \text{ min } 56 \text{ s} = 116 \text{ s} \quad m_{cu} = 24,9 \pm 0,1 \text{ g} \quad m_{ini} = 1025 \pm 1 \text{ g} \quad m_{fin} = 1039 \pm 1 \text{ g} \quad \theta_0 = 18,3 \pm 1^\circ\text{C}$$

On a donc :

$$\int_{\theta}^{\theta_0} C_m(T) dT \sim 4000 \text{ J.mol}^{-1}$$

En ce qui concerne les incertitudes, il serait inutile et trop long de tout prendre en compte. La capacité thermique massique du cuivre est tabulé donc on prend aucune incertitude dessus. On suppose que l'on atteint l'équilibre à la fin et donc que  $\theta = 77,36 \text{ K}$ . De plus le terme d'évaporation naturelle est très petit devant la variation de la masse d'azote  $m_{fin} - m_{ini} - m_{Cu}$  donc on peut négliger les erreurs sur ce terme. Au final il reste 4 grandeurs avec des erreurs :  $m_{fin}$ ,  $m_{ini}$ ,  $m_{Cu}$  et  $\theta_0$ . Ainsi l'incertitude s'écrit. Si on appelle  $\delta m = m_{fin} - m_{ini} - m_{Cu}$  alors on a

$$\Delta(\delta m) = \sqrt{(\Delta(m_{fin}))^2 + (\Delta(m_{ini}))^2 + (\Delta(m_{Cu}))^2} = 0,14\%$$

Puis enfin on aura :

$$\frac{\Delta L}{L} = \sqrt{\left(\frac{\Delta(m_{Cu})}{m_{Cu}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(\theta_0)}{\theta_0 - \theta}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(\delta m)}{\delta m}\right)^2} = 0,57\%$$

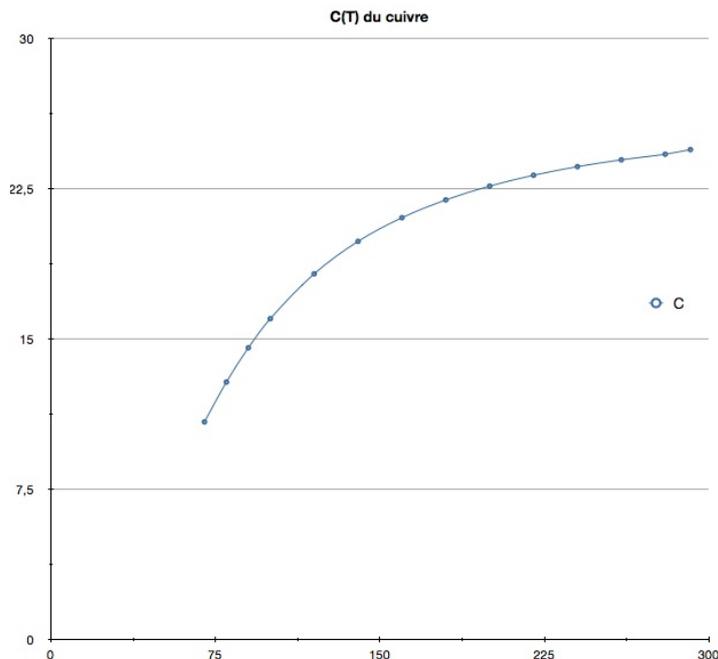


FIGURE 3 – Capacité thermique ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ) du cuivre en fonction de la température (K)

La littérature donne une valeur de :

$$L_{tab} = 198.38 kJ/kg \qquad L_{mes} = (198 \pm 2) kJ/kg \qquad (6)$$

**Remarque :** Possibilité de mesurer l'enthalpie par résistance chauffante.

Le fait qu'une transition de phase du premier ordre possède une enthalpie libre de changement d'état (ou chaleur latente) à des conséquences directes sur le comportement de certaines grandeurs d'états du système. C'est ce que nous allons voir maintenant grâce au diagramme de Clapeyron.

### 2.3 Diagramme de Clapeyron

Au final cette manip est celle qui prend le plus de temps car il faut tracer des isothermes et le résultat à la fin est tout de même assez ridicule avec une erreur de 20 à 30 %. Cette manip sert essentiellement pour 2 choses : illustrer les isothermes d'Andrews et faire la transition premier au second ordre avec le fluide supercritique. Donc on peut dire que cette manip n'est pas très rentable mais elle est indispensable ? On peut remplacer ceci par la mesure de la chaleur latente de vaporisation de l'eau avec la courbe  $p = f(T)$ . La manip est décrite dans le fascicule, il s'agit de remplir un ballon d'eau de le chauffer puis de le boucher et le laisser refroidir en mesurant p et T régulièrement puis avec Clapeyron on remonte à L.

**Expérience 3 : Vaporisation de l'héx fluorure de soufre ( $SF_6$ ).** Visualisation du changement de phase. Tracé des isothermes d'Andrews. Visualisation de la courbe d'ébullition et de la courbe de rosée. *Quaranta T2 p. 491*

On voit ainsi que la transition de phase est caractérisée par un pallier de condensation (ou de vaporisation) et donc une discontinuité du volume mais plus précisément de la masse volumique.

Pour pouvoir estimer la chaleur latente de vaporisation il faut déterminer au préalable la quantité d'héx fluorure de soufre via la loi des gaz parfaits. On se place à la température la plus basse possible et au volume le plus grand possible (limite des gaz parfaits). On détermine la quantité de matière :

$$n = \frac{PV}{RT} \qquad n = \quad \pm \quad mmol \qquad (7)$$

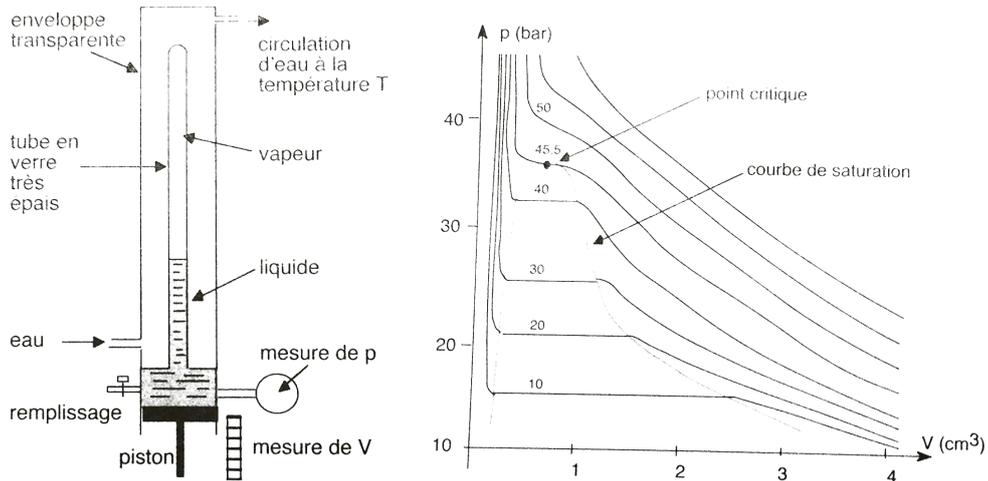


FIGURE 4 – Schéma du dispositif et tracé théorique des isothermes

$$\frac{\Delta n}{n} = \sqrt{\left(\frac{\Delta P}{P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2} \quad (8)$$

On peut remonter à la chaleur latente de vaporisation. A la température T on a :

$$L(T) = \frac{h_1(T) - h_2(T)}{n} \quad (9)$$

$$= \frac{T(s_2 - s_1)}{n} \quad (10)$$

$$= \frac{T \Delta V}{n} \frac{dP_{sat}}{dT} \quad (11)$$

Pour calculer cette chaleur latente de vaporisation à 25°C on trace tout d'abord  $P_{sat}$  en fonction de T en repérant chaque pallier. On trace ainsi la courbe et on obtient la valeur  $\frac{dP_{sat}}{dT}$  à 25°C en mesurant la pente de la tangente ou en calculant la dérivée. On trouve :

$$\frac{dP_{sat}}{dT} = \pm \text{Pa.K}^{-1}$$

On trouver la valeur de la pente et l'incertitude on trace un trait entre deux points vers 24 et 26°C et on trace les deux tangentes aux ellipses pour déterminer l'incertitude.

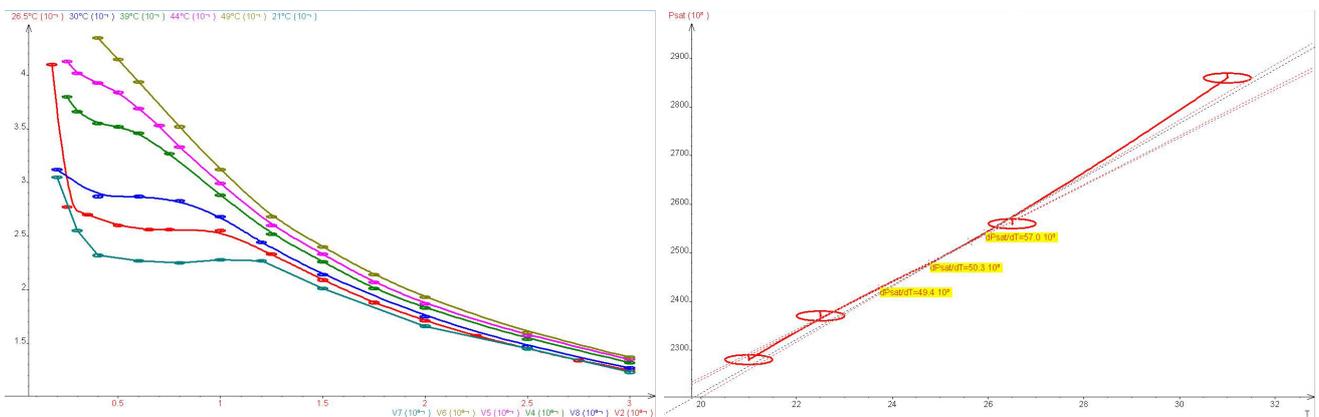


FIGURE 5 – Isothermes du  $SF_6$  et tracé de  $P_{sat} = f(T)$

Il faut ensuite mesurer le  $\Delta V$  pour l'isotherme effectué à 25°C. Si vous n'avez pas fait d'isotherme à 25°C comme nous car il faut 24°C et 26°C pour la pente, on fait une moyenne entre celle à 24°C et celle à 26°C et on remonte ainsi à  $L(25^\circ\text{C})$ .

Un handbook fourni la chaleur latente de vaporisation du  $SF_6$  :

$$L_{tab}(25^\circ C) = 8.99 \text{kJ.mol}^{-1} \quad L_{mes} = 7,2 \pm 1,8 \text{kJ.mol}^{-1} \quad (12)$$

Avec :

$$\frac{\Delta L_{mes}}{L_{mes}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(\Delta V)}{\Delta V}\right)^2 \left(\frac{\Delta n}{n}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\left(\frac{dP_{sat}}{dT}\right)}{\frac{dP_{sat}}{dT}}\right)^2}$$

Au fur et à mesure que l'on monte en température la largeur du palier diminue et la dérivée de la pression de vapeur saturante avec la température tend vers 0. A  $T = T_c$ , on attend le point critique. A partir de ce point critique la transition de phase n'est plus d'ordre 1 mais d'ordre 2. Il y a continuité du paramètre d'ordre (la masse volumique) lors de la transition. On peut estimer les coordonnées du point critique à partir de

Nous allons maintenant s'intéresser de plus près au transition d'ordre 2 autour du point critique et au phénomène d'opalescence.

### 3 Transition du second ordre

#### 3.1 Opalescence critique

**La manip n'a pu être faite mais si on veut la faire on fait l'image de la lucarne et on pose un glaçon sur la lucarne pour refroidir le fluide supercritique.**

On a vu précédemment que l'on pouvait observer une transition de phase du premier ordre correspondant à la liquéfaction ou la vaporisation du  $SF_6$ . Cependant nous sommes resté pour cela à des températures inférieures à 45,5°C. Que se passe-t-il si l'on augmente la température et qu'on réessaye de faire la transition vapeur liquide ?

**Expérience 4 : Opalescence critique du  $SF_6$ .** On reprend le système utilisé pour tracer les isothermes d'Andrews et on augmente la température au dessus de 45,5°C. On essaye de liquéfier la vapeur mais à la place du liquide on voit apparaître un fluide opalescent. Pour le visualiser on utilise le module avec une lucarne que l'on éclaire avec une QI et on fait l'image avec une lentille. *Le module avec la lucarne est indisponible pour le moment car le  $SF_6$  a fuit mais il sera réparé pour les oraux ou sinon Cachan en apporte un mieux apparemment. Quaranta p358*

Ainsi on observe une transition de phase différente et on a plus deux phases distinctes mais une seule phase que l'on appelle **fluide super-critique** mais toutes les grandeurs qui étaient auparavant discontinues lors de la transition de phases sont maintenant continues. En effet la masse volumique ne subit pas de discontinuité et on a pas de plateau de pression. On passe au-dessus du point critique.

Jusqu'ici on a observé des transitions de phase entre différents états de la matière (gaz, liquide, solide) mais les transitions de phases sont des phénomènes beaucoup plus généraux en physique. En effet la thermodynamique permet de prévoir des transitions de phase avec tout paramètre physique tant que l'on peut lui associer une variable conjuguée. On va s'intéresser ici à deux transitions particulière taisant intervenir la conductivité et l'aimantation.

#### 3.2 Supraconductivité

**La mesure que l'on a fait de la résistance est un peu compliqué a mettre en place avec le port USB... Il est possible de faire une mesure 4 fils directement avec un courant I imposé et on mesure la tension que l'on suit sur Synchronie que l'on peut amplifier aussi. Une autre manip proposé est d'utiliser un gradient de température avec un fond d'azote liquide et monter progressivement le module avec le supraconducteur pour faire des mesure point par point. Est-ce que le Ybucuo est un supraconducteur BCS ? (Non en fait c'est un supraconducteur de type II qui n'est pas expliqué théoriquement à l'heure actuelle). Une application de la pente raide de la résistance en thermométrie ? (Permet des mesures très précises sur des gammes très petites : thermomètres à transition supraconducteurs). Un autre phénomène à basse température peu commun ? (Superfluidité)**

On a vu que lors des transitions de phase un ou des paramètres du système étaient modifiés mais les transitions de phase peuvent aussi permettre de découvrir une toute nouvelle physique et c'est l'exemple de la supraconductivité. La supraconductivité se caractérise par deux propriétés :

- une conductivité qui diverge vers l'infini donc une résistivité nulle,
- un comportement diamagnétique parfait qui repousse tout champ magnétique : effet Meissner

Nous allons mettre en évidence ces propriétés sur un matériau qui est un supraconducteur "haute température" le Ybaco ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ).

**Expérience 5 : Mesure de la résistivité du  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  entre 70 et 300 K.** On utilise le module monté exprès pour cette manip. Il est équipé d'un morceau de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  branché à un montage 4 fils pour mesurer la résistance. Un thermocouple est placé juste à coté afin de mesurer la température du supraconducteur. Pour la mesure de la résistance on utilise un voltmètre en mode résistance 4 fils et on utilise un voltmètre pour mesurer la température à l'aide du thermocouple. Pour faire la mesure en continu et ne pas prendre point par point (ce qui peut s'avérer difficile car la résistance augmente brusquement) il faut prendre le microvoltmètre avec une sortie que l'on branche sur Synchronie et pour la mesure de la résistance un multimètre qui fait la mesure 4 fils et une sortie USB (car pas de sortie...). On peut ainsi lancer la manip et les 2 acquisitions en même temps puis recoller les données sur l'ordinateur. Contrairement à ce que dit le Quaranta il est plus judicieux de refroidir le supraconducteur dans l'azote liquide placé dans un Dewar et d'attendre la température d'équilibre à 77 K et de retirer le module et de le laisser se réchauffer de manière homogène et lente dans un aire Dewar préalablement refroidit. *Quaranta p 83*

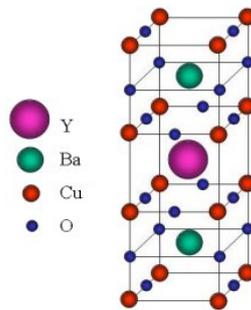


FIGURE 6 – Maille élémentaire du  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

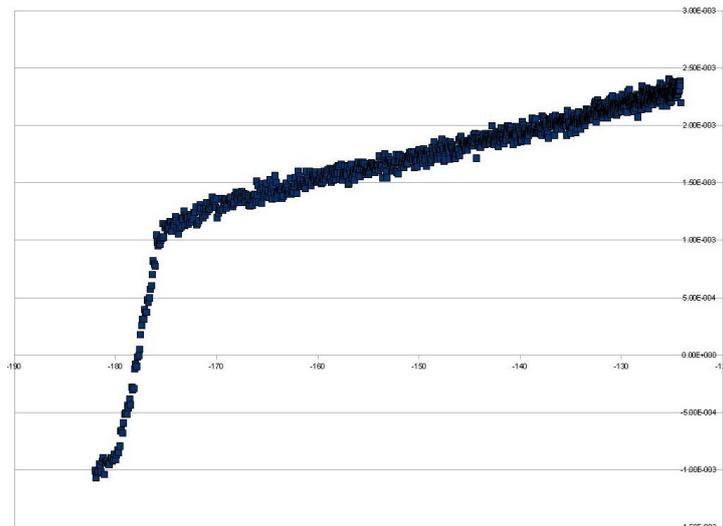


FIGURE 7 – Transition de phase supraconducteur avec une chute brutale de la résistivité. La température est en degré Celcius et la résistance en Ohm.

On observe une annulation de la résistance en dessous de 93 K ( $-180^\circ\text{C}$ ) qui est la température critique de changement d'état conducteur-supraconducteur. Il s'agit d'une transition de phase du second ordre où le paramètre d'ordre est une fonction complexe  $\psi(\mathbf{r})$  tel que  $n_s(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$  est proportionnel à la densité d'électrons supraconducteur (c'est à dire les électrons constituant des paires de Cooper). On peut alors définir l'énergie libre

de Ginzburg-Landau :

$$f_s(\mathbf{r}, T) = f_{n0}(T) + a|\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{b}{2}|\psi(\mathbf{r})|^4 + \frac{1}{2m_*} \left| \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - e_* \mathbf{A} \right) \psi(\mathbf{r}) \right|^2 + \frac{\mu_0 h^2(\mathbf{r})}{2}$$

où  $f_{n0}(T) = f_{n0}(0) + \gamma \frac{T^2}{2}$  est l'énergie libre du métal normal en champ nul et  $h(\mathbf{r})$  le champ magnétique local

Il nous reste à illustrer l'effet Meissner. Pour cela on va utiliser un aimant créant un champ magnétique permanent et le faire léviter au dessus du supraconducteur grâce à l'effet Meissner.

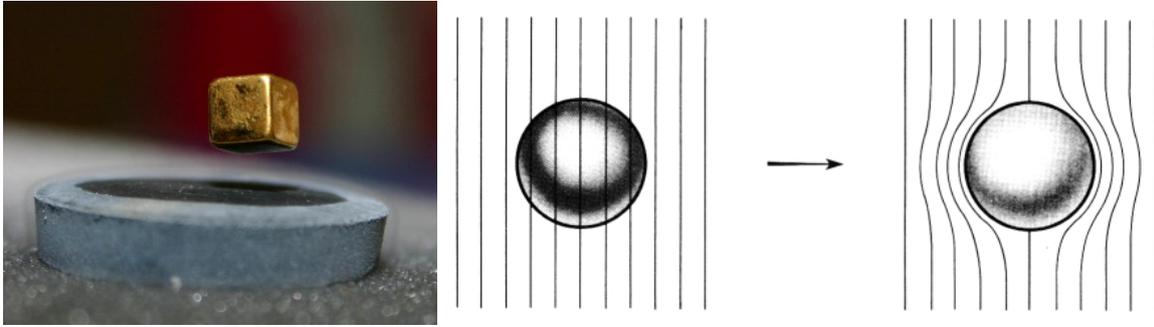


FIGURE 8 – Principe de l'effet Meissner et illustration.

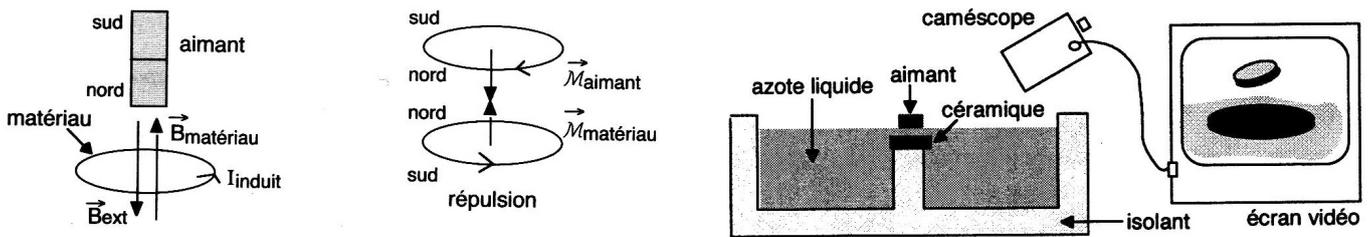


FIGURE 9 – Principe de la mise en évidence de l'effet Meissner d'un supraconducteur.

L'aimant permanent crée un champ magnétique et comme le supraconducteur est un diamagnétique parfait un courant induit va apparaître et qui va tendre à s'opposer au champ magnétique pour annuler le champ magnétique à l'intérieur du supraconducteur. Ce courant induit crée dans le matériau un moment magnétique  $\mathbf{M}$  de sens opposé au champ de l'aimant. Ainsi les moments magnétiques du supra et de l'aimant sont opposés et crée ainsi une force de répulsion  $\mathbf{F} = \text{grad}(\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}_{matériau})$  si cette force est supérieur au poids de l'aimant alors celui-ci lévite.

**Expérience 6 : Lévitiation d'un aimant au dessus du supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  pour la mise en évidence de l'effet Meissner.** On place le supraconducteur dans un récipient en polystyrène et on pose l'aimant dessus. On verse de l'azote liquide pour que le supraconducteur trempe dedans et l'aimant se met à léviter au dessus du supraconducteur.

On a ainsi complètement caractérisé la supraconductivité.

### 3.3 Transition ferromagnétique-paramagnétique

Une autre transition de phase modifiant les caractéristiques intrinsèques du matériau concerne la transition ferromagnétisme au paramagnétisme du fer.

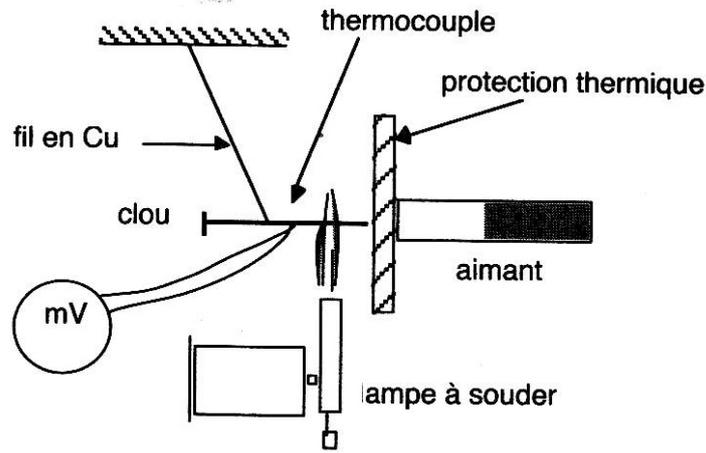


FIGURE 10 – Transition ferromagnétisme-paramagnétisme du fer.

**Expérience 7 : Transition ferromagnétisme-paramagnétisme du fer.** On accroche un aimant derrière une plaque isolante thermiquement. On accroche le morceau de fer muni d'un thermocouple sur une potence et on fait en sorte que le morceau de fer soit décollé de la plaque en l'absence de l'aimant. On chauffe le morceau de fer de façon homogène à l'aide d'un chalumeau et on suit la température avec le thermocouple. La seconde partie du thermocouple doit être plongé dans un bain d'eau glacé à 0°C pour avoir la bonne référence. Au bout d'un moment le morceau de fer se désaimante et cela se produit plus ou moins à la température de Curie du fer. Le fer devient paramagnétique et donc perd ses propriétés ferromagnétiques.

Cette transition est une transition du second ordre ou le paramètre d'ordre est l'aimantation du matériau. En effet on peut écrire l'énergie libre en puissance de  $M$  :

$$F_{fp}(\mathbf{M}, \mathbf{H}) = F_0 + a(T)m^2 + \frac{b(T)}{2}m^4 - \mu_0\mathbf{M}\cdot\mathbf{H}$$

où on trouve que  $a \propto (T - T_c)^\alpha$  et le dernier terme rend compte de la présence d'un champ extérieur  $\mathbf{H}$  excitateur. Ce champ extérieur ne modifie en rien l'ordre de la transition mais brise simplement la symétrie du problème en privilégiant une aimantation d'équilibre plutôt que l'autre ( $\pm m_0$ ). On peut tracer le diagramme de bifurcation :

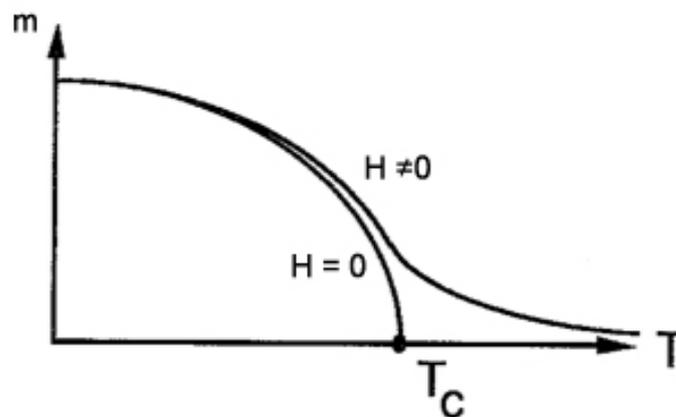


FIGURE 11 – Diagramme de bifurcation de la transition ferromagnétisme-paramagnétisme du fer.

Ainsi la présence du champ extérieur  $\mathbf{H}$  ne modifie pas la transition de phase mais aimante tout de même un petit peu le matériau. Ainsi il faut prendre un aimant assez faible pour ne pas avoir une aimantation trop importante à la transition et que le morceau de fer puisse se décoller. Ainsi il n'est pas étonnant de trouver une température de Curie légèrement supérieure à la valeur tablé comme on le voit sur le diagramme.

La température de Curie du fer est :

$$T_{tab} = 770^{\circ}\text{C} \quad T_{mes} = \quad \pm \quad (13)$$

## 4 Conclusion

Jusqu'ici nous avons vu que des systèmes à l'équilibre et dans un état stable et ainsi la thermodynamique pouvait prévoir l'évolution du système. Cependant cette prédiction peut s'avérer fausse lorsque le système passe par un état métastable durant la transformation et c'est le cas de la surfusion. Cet état métastable est prévu par la thermodynamique mais elle ne prévoit pas que l'on va passer par cet état au cours de la transformation. On va étudier la surfusion de l'étain pour illustrer ce phénomène.

**Expérience 8 : Étude de la surfusion de l'étain.** Dans un creuset on place un morceau d'étain pur ou on nettoie le morceau d'étain déjà présent. On chauffe le morceau jusqu'à le faire fondre à l'aide d'un bec bunsen. On utilise les thermocouples prévu pour cette manipulation et on en plonge un dans la glace fondante et l'autre dans l'étain liquide. On laisse refroidir l'étain et on effectue l'acquisition au cours du temps de la tension délivrée par le thermocouple. On peut effectuer ceci à la table traçante mais pour que ça soit plus pratique et joli on utilise un microvoltmètre qui possède une sortie et on branche cette sortie sur Synchronie pour faire l'acquisition.

On obtient la courbe ci-dessous.

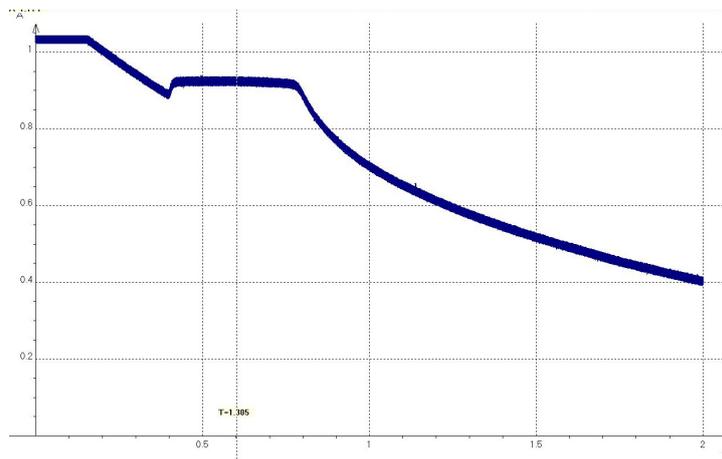


FIGURE 12 – Surfusion de l'étain.

On observe bien la surfusion de l'étain grâce à l'augmentation de température abrupte puis le pallier de solidification. On peut alors mesurer :

$$T_{fus,th} = \quad \pm \quad ^{\circ}\text{C} \quad T_{fus,th} = 232^{\circ}\text{C}$$

On a alors vu que la thermodynamique permet de décrire et dans la plupart des cas de prévoir les transitions de phase qui peuvent être du premier du second, ou d'un ordre supérieur. Lorsque celle-ci est du premier ordre on peut définir une chaleur latente que l'on peut mesurer à l'aide d'une méthode calorimétrique ou avec la relation de Clapeyron.

En fait les transitions de phase peuvent être expliquées par la théorie de la symétrie. En effet dans la plupart des cas les phases avant et après transition ont des symétries différentes. Considérons par exemple la transition entre un fluide (liquide ou gaz) et un solide cristallin. Le fluide est composé de molécules arrangées de manière désordonnée mais homogène, il possède une symétrie translationnelle continue : chaque point dans le fluide a les mêmes propriétés que n'importe quel autre point. Le solide cristallin par contre est fait d'atomes arrangés selon un réseau. Ce réseau est hétérogène et anisotrope : les propriétés varient grandement d'un point à un autre et selon les directions considérées, mais sont périodiques. En général, la phase la plus symétrique est la phase stable à haute température ; c'est par exemple le cas des transitions solide-liquide et ferromagnétique. En effet, l'Hamiltonien d'un système présente habituellement toutes les symétries possibles du système, et certaines de ces symétries sont absentes dans les états de basse énergie ; on appelle ceci la rupture spontanée de symétrie.

Tableau récapitulatif :

Expérience	Paramètre d'ordre	Ordre	Commentaires
Fonte du glaçon	$\rho$	1	Existence d'une chaleur latente
Transition fer $\alpha/\gamma$	$\rho$	1	Existence d'une chaleur latente
Morceau de cuivre dans azote	$\rho$	1	Mesure de la chaleur latente à pression atmosphérique
Isotherme de $SF_6$	$\rho$	1	Mesure de la chaleur latente à différentes pressions possible
Opalescence critique	$\rho$	2	Juste visuel
Supraconductivité	$\psi(\mathbf{r})$	2	Caractérisé par une résistivité nulle <b>ET</b> l'effet Meissner
Transition ferro-para	$M$	2	Ordre 1 si on fait varier le champ de $m > 0$ à $m < 0$
Surfusion étain	$\rho$	1	Surfusion non prévisible par la thermodynamique