

## CHAPITRE IV

### Thermodynamique des supraconducteurs

#### I La description thermodynamique

##### I-1 Deux objets de la thermodynamique

Le premier objet de la thermodynamique est de rendre compte des échanges de travail, de chaleur, éventuellement de matière entre un système et le milieu extérieur, là où se trouve l'expérimentateur.



Figure 1

Echange de chaleur et de travail entre le système et l'extérieur

La force de la thermodynamique est d'y parvenir à l'aide d'une connaissance minimale du système et au travers de seulement quelques paramètres tels que la pression, la température, le volume, l'aimantation, etc. Ces paramètres sont des grandeurs moyennes recouvrant les situations très complexes d'un grand nombre de particules microscopiques.

Les échanges sont reliés à la variation de fonctions thermodynamiques. Ainsi, la variation de l'énergie interne d'un système est égale à la somme de l'échange de travail et de l'échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur. Il s'agit là d'un bilan, essence du premier principe.

Le second principe est un principe d'évolution. Il dicte le sens de l'évolution: certaines opérations peuvent réalisées, d'autres ne le peuvent pas (par exemple de la chaleur ne peut pas spontanément et totalement être transformée en travail). L'évolution d'un système va toujours dans le sens de l'augmentation d'entropie de l'univers.

Figure 2



L'équilibre d'un système est réalisé par la minimisation du potentiel thermodynamique adapté aux contraintes

Selon les contraintes auxquelles est soumis le système, le maximum d'entropie d'univers se trouve réalisé par le maximum ou le minimum de paramètres ou de fonctions d'état du système. Ces grandeurs jouent le rôle de potentiel thermodynamique. Ainsi, à P et T imposés, le système chimique (système habituel des gaz) atteint son équilibre thermodynamique lorsque la fonction de Gibbs  $G = U + PV - TS$  est minimale. Si V et T sont imposés, la condition d'équilibre correspond à la minimisation de la fonction de Helmholtz  $F = U - TS$ , etc...

Ainsi apparaissent deux aspects de la thermodynamique:

- L'évaluation des échanges (matière, travail, chaleur)
- La détermination des situations d'équilibre.

#### I-2 Caractères généraux d'un problème de thermodynamique

La première étape de traitement d'un problème consiste à définir le système: choix entre système ouvert et système fermé, puis tracé de la frontière entre le système et l'extérieur. En système fermé (nous travaillerons toujours dans ces conditions), cela revient à définir quelle matière fait partie du système, et quelle matière est située à l'extérieur.

La seconde étape du traitement d'un problème de thermodynamique est la détermination des variables intensives et des variables extensives couplées. Les variables extensives sont celles qui doublent si l'on multiplie par deux la quantité de matière du système, par exemple le volume. Les variables extensives sont celles qui ne varient pas lors d'une telle opération, par exemple la pression. Deux variables couplées conduisent, par la variation de la variable extensive à un échange de travail entre le milieu et l'extérieur. Dans le système chimique, l'échange de travail entre le système et l'extérieur s'écrit:  $\delta W = -P dV$ . Plus généralement cet échange s'écrit:  $\delta W = -P dV + X dY + \dots$

Aux couples de variables décrivant des échanges de travail s'ajoute le couple température-entropie (T,S) où T est la variable intensive et S la variable extensive. A ce couple est lié l'échange de chaleur entre le système et l'extérieur:  $\delta Q = T dS$ . Une petite variation des variables extensives conduit à une variation de l'énergie interne par  $dU = \delta Q + \delta W$ .

Les principales fonctions thermodynamiques du système chimique sont: l'énergie interne U, l'enthalpie  $H = U + PV$ , l'énergie libre ou fonction de Helmholtz  $F = U - TS$ , l'enthalpie libre ou fonction de Gibbs  $G = U + PV - T$ .

### I-3 Les données d'un problème

Outre les caractères généraux de la thermodynamique, chaque problème a sa spécificité qui se manifeste par des données expérimentales numériques.

La premier ingrédient expérimental est la, ou les, équation(s) d'état. Ce sont des relations entre les variables thermodynamiques. Elles résultent d'expériences et/ou de modèles microscopiques. Les relations sont à priori complexes mais telles que  $PV = nRT$ , elles peuvent se réduire à des équations simples dans des domaines limités (ici de pression ou de température)

Le second apport expérimental est la donnée de chaleurs spécifiques de coefficients de dilatation thermique ou de compressibilité: typiquement les dérivées secondes de la fonction de Gibbs (il n'est pas nécessaire de les mesurer toutes car elles sont liées entre elles)

## **II Les variables thermodynamiques d'un système magnétique**

### III-1 Travail de charge d'un solénoïde "vide"

Considérons un solénoïde relié à un générateur extérieur que l'on assimile à l'expérimentateur.

Pour charger le solénoïde de façon réversible, l'expérimentateur fait croître progressivement le courant  $i^0$  du conducteur: de  $i^0 = 0$  à l'instant initial à la valeur finale  $i^0 = I^0$  à l'instant final.

Appelons  $i^0$  le courant établi dans le solénoïde à l'instant  $t$ . Selon les relations classiques du solénoïde, le champ magnétique dans le solénoïde et le flux à travers ses propres spires sont respectivement:

$$B^0(t) = \mu_0 n i^0(t) \quad \text{et} \quad \phi(t) = N \iint B^0 ds = N B^0(t) S$$

où  $n$  est le nombre de spires par unité de longueur,  $N = nL$  le nombre total de spires,  $S$  la section du solénoïde et  $L$  sa longueur. Le champ magnétique est uniforme à l'intérieur du solénoïde et nul à l'extérieur.  $ds$  est l'élément de section droite.

Faisons croître ce courant de  $i^0$  à l'instant  $t$ , à  $i^0 + \delta i^0$  à l'instant  $t + \delta t$ .

Au cours de cet intervalle de temps, le champ magnétique croît de  $B^0$  à  $B^0 + \delta B^0$  et son flux de  $\phi^0$  à  $\phi^0 + \delta \phi^0$ .

Il s'instaure pendant le temps  $\delta t$  une force électromotrice induite  $e^0 = -\delta \phi^0 / \delta t$  qui s'oppose à la croissance du courant et contre laquelle doit lutter l'expérimentateur en fournissant un travail  $\delta W_{\text{exp}} = -e^0 i^0 \delta t$ . Soit:

$$\delta W_{\text{exp}} = i^0 \delta \phi^0$$

$$\delta W_{\text{exp}} = i^0 \delta \phi^0 = \left( \frac{B^0}{\mu_0 n} \right) (n L S \delta B^0) = V \frac{B^0}{\mu_0} \delta B^0$$

que l'on écrit aussi de façon plus générale lorsque la géométrie du circuit exciteur est plus compliquée (dans le vide  $B^0 / \mu_0 = H^0$ ):

$$\delta W_{\text{exp}} = V H^0 \delta B^0$$

La façon dont les termes sont groupés peut paraître artificielle, mais nous allons voir que cette relation se généralise à la charge d'un solénoïde en présence de matière aimantée.

### III-2 Travail de charge d'un solénoïde en présence d'un milieu à polarisation induite

Voyons maintenant le travail fourni par l'expérimentateur pour charger le même solénoïde en présence de matière dont l'aimantation est induite par la charge du solénoïde.

On se trouve en présence de deux types de courant:

les courants des conducteurs  $i^0$  dans le solénoïde

les courants ampériens (ou supraconducteurs) dans la matière aimantée.

Les courants des conducteurs créent le champ magnétique  $B^0$ .

Les courants ampériens (supraconducteur) créent  $B^a$ .

$$\phi, \text{ le flux de } B = B^0 + B^a \text{ est celui de } B^0 \text{ et de } B^a. \phi = \iint (B^0 + B^a) ds$$

la force électromotrice est  $e = -\delta \phi / \delta t$  est reliée au flux total des deux sources de champ magnétique.

L'expérimentateur n'a, pour charger le solénoïde, que le courant des conducteurs  $i^0$  à pousser contre  $e$ . Il fournit le travail:

$$\delta W_{\text{exp}} = -e i^0 \delta t$$

Puisque:

$$H = n i^0 \quad \text{et} \quad \phi = n L B S$$

où  $n$  est le nombre de tour par unité de longueur

$$\delta W_{\text{exp}} = i^0 \delta \phi = (H / n) (n L \iint_{\text{espace}} \delta B ds) = \int_{\text{espace}} H \delta B dt$$

Les deux types de courants, s'ils ne sont pas à distinguer pour leurs effets en terme de champ magnétique, sont à distinguer pour leur origine.

Le courant de conducteurs  $i^0$  est envoyé par l'expérimentateur et il effectue un travail pour cela.

L'autre courant n'est pas directement envoyé par l'expérimentateur et n'apparaît qu'indirectement, par influence du champ magnétique créé par  $i^0$ .

### III-3 Généralisation

L'expression du travail fourni par l'expérimentateur se généralise à un système dont les géométries du circuit conducteur et de la matière aimantée sont complexes.

Si le champ magnétique  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$  et l'excitation magnétique  $\mathbf{H}(\mathbf{r})$

$$\delta W_{\text{exp}} = \int_{\text{espace}} \mathbf{H} \delta \mathbf{B} \, d\tau$$

où  $\mathbf{H}$  est l'excitation magnétique totale  $\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \mathbf{H}^m$   
et  $\mathbf{B}$  le champ magnétique total  $\mathbf{B} = \mathbf{B}^0 + \mathbf{B}^a$ .

Cela est très bien développé dans [BER-élec 4-p. 238]

Lorsqu'on écrit ainsi le travail, il est bien clair ( et on aurait dû commencer par bien le préciser) que le système est l'ensemble "matière + solénoïde"

### III-4 travail d'aimantation de la matière

Lorsqu'on s'intéresse à la matière seule, il est souvent préférable de limiter le système à la matière seule.

Avec cette nouvelle définition du système, le travail que lui fournit l'expérimentateur est égal au travail de charge du solénoïde avec matière diminué du travail de charge sans matière soit:

$$\delta W = \int_{\text{espace}} (\mathbf{H} \delta \mathbf{B} - \mathbf{H}^0 \delta \mathbf{B}^0) \, d\tau$$

Comme montré dans plusieurs ouvrages tel que Landau et Lifchitz électrodynamique (LAN-p.170), ce travail est égal à:

$$\delta W = \int_{\text{matière}} \mu_0 \mathbf{H}^0 \delta \mathbf{I} \, d\tau$$

où  $\mathbf{I}$  est la densité d'aimantation par unité de volume de matériau et  $\mathbf{H}^0$  l'excitation magnétique en l'absence de matière aimantée. L'intégration porte seulement sur l'échantillon aimanté.

### III Thermodynamique du cylindre infini

Dans le cas général d'une forme quelconque d'échantillon, le traitement est complexe. Aussi nous travaillerons dans le cadre d'un échantillon sans champ démagnétisant tel qu'un échantillon infiniment long placé dans un solénoïde infini.

#### III - 1 Système thermodynamique

Le système est la matière seule qui se présente sous forme d'un cylindre infiniment long.

Si nous consacrons un paragraphe à préciser le système, c'est que parfois, et en particulier en théorie de Ginzburg-Landau, on choisit le système "solénoïde + matière". La physique sera bien sûr inchangée mais il faut bien faire attention de travailler de façon cohérente.

#### III-2 Expression du travail

Si l'on place un échantillon infiniment long à l'intérieur d'un solénoïde infini, il n'y a pas de champ démagnétisant et donc, aussi bien à l'extérieur de l'échantillon qu'intérieur, l'excitation magnétique  $\mathbf{H}$  est égale à  $\mathbf{H}^0$ .

Par ailleurs  $\mathbf{B}$  (différent de  $\mathbf{B}^0$ ) et  $\mathbf{I}$  sont uniformes. Dans ce cas:

$$\delta W = \mu_0 \mathbf{H} \delta \mathbf{I} \quad V = \mu_0 \mathbf{H} \, d\mathbf{M}$$

Manifestement l'aimantation totale  $\mathbf{M}$  est doublée si on double la quantité de matière alors que  $\mathbf{H}$  est inchangé.

$\mathbf{M}$  est la variable extensive

$\mu_0 \mathbf{H}$  est la variable intensive

Vu l'expression du travail,  $\mathbf{M}$  et  $\mu_0 \mathbf{H}$  viennent remplacer les variables  $V$  et  $-PdV$  système chimique où l'expression du travail est  $\delta W = -PdV$

#### III-3 Les fonctions thermodynamiques

Par simple substitution, les fonctions thermodynamiques s'écrivent:

Energie interne  $U$   
 Enthalpie  $H = U - \mu_0 \mathbf{H} \mathbf{M}$   
 Energie libre (Helmholtz)  $F = U - TS$   
 Enthalpie libre (Gibbs)  $G = U - TS - \mu_0 \mathbf{H} \mathbf{M}$

$dU = Tds + \mu_0 \mathbf{H} d\mathbf{M}$   
 $dH = Tds - \mu_0 \mathbf{M} d\mathbf{H}$   
 $dF = -S dT + \mu_0 \mathbf{H} d\mathbf{M}$   
 $dG = -S dT - \mu_0 \mathbf{M} d\mathbf{H}$

Elles peuvent être ramenées par unité de volume en remplaçant  $\mathbf{M}$  par  $\mathbf{I}$ . Dans ce cas on emploiera les minuscules:  $s$  pour l'entropie et  $u, h, f, g$  pour les fonctions d'état volumiques. Dans la mesure où on ne tient pas compte des variations de volume, travailler à unité de volume, c'est travailler à quantité de matière constante.

### III-3 Les relations thermodynamiques utiles.

Il est dès lors possible de refaire toute la thermodynamique. Nous la récapitulons dans ces deux tableaux.

Le premier tableau redéfinit les fonctions thermodynamiques, leurs expressions différentielles et les relations de Maxwell.

Le second tableau rappelle les relations utiles lorsque l'on travaille à température et aimantation constantes ou à température et à champ constants.

Energie interne	Enthalpie	Energie libre (fonction de Helmholtz)	Enthalpie libre (fonction de Gibbs)
$u$	$h = u - \mu_0 \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}$	$f = u - Ts$	$g = u - Ts - \mu_0 \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}$
$du = T ds + \mu_0 \mathbf{H} d\mathbf{I}$	$dh = T ds - \mu_0 \mathbf{I} \cdot d\mathbf{H}$	$df = -s dT + \mu_0 \mathbf{H} d\mathbf{I}$	$dg = -s dT - \mu_0 \mathbf{I} \cdot d\mathbf{H}$
		$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\mathbf{I}}$	$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{\mathbf{H}}$
$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{I}}\right)_s = -\mu_0 \left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial s}\right)_{\mathbf{I}}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{H}}\right)_s = -\mu_0 \left(\frac{\partial \mathbf{I}}{\partial s}\right)_{\mathbf{H}}$	$-\left(\frac{\partial s}{\partial \mathbf{I}}\right)_T = \left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial T}\right)_{\mathbf{I}}$	$\left(\frac{\partial s}{\partial \mathbf{H}}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial \mathbf{I}}{\partial T}\right)_{\mathbf{H}}$

Tableau I : Fonctions thermodynamiques, expressions différentielles et relations de Maxwell dans le système excitation magnétique-aimantation

Variables indépendantes	Température T et Densité d'aimantation I	Température T et Excitation magnétique H
-------------------------	--	--

Fonctions caractéristiques	$f = u - TS$	$g = u - TS - \mu_0 \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}$
	$T ds = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\mathbf{I}} dT + T \left(\frac{\partial s}{\partial \mathbf{I}}\right)_{\mathbf{I}} d\mathbf{I}$	$T ds = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\mathbf{H}} dT + T \left(\frac{\partial s}{\partial \mathbf{H}}\right)_{\mathbf{H}} d\mathbf{H}$
Définitions des chaleurs spécifiques	$c_1 = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\mathbf{I}} = -T \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2}\right)_{\mathbf{I}}$	$c_H = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\mathbf{H}} = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_{\mathbf{H}}$
Equations en TdS	$T ds = c_1 dT - \mu_0 T \left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial T}\right)_{\mathbf{I}} d\mathbf{I}$	$T ds = c_H dT + \mu_0 T \left(\frac{\partial \mathbf{I}}{\partial T}\right)_{\mathbf{H}} d\mathbf{H}$
Différentielles de u et h	$du = c_1 dT + \mu_0 \left[ \mathbf{H} - T \left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial T}\right)_{\mathbf{I}} \right] d\mathbf{I}$	$dh = c_H dT - \left[ \mathbf{I} - \mu_0 T \left(\frac{\partial \mathbf{I}}{\partial T}\right)_{\mathbf{H}} \right] d\mathbf{H}$
Formes des chaleurs spécifiques	$c_1 = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{\mathbf{I}}$	$c_H = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{\mathbf{H}}$
Potentiels thermodynamiques	minimum d'énergie libre f	minimum d'enthalpie libre g

Tableau II: Energie libre et enthalpie libre: propriétés et relations thermodynamiques associées.

## IV. Données du problème

### IV-1 Leurs origines

Au delà des équations générales d'un système magnétique, chaque système magnétique présente ses propres caractéristiques et ses données numériques.

Ces données sont le résultat de mesures ou/et de modèles microscopiques qui viennent se compléter et se conforter. Dans le problème qui nous préoccupe, deux phases sont en présence: l'état supraconducteur et l'état normal. Les données seront:

- Equations d'état dans chacune des phases.
- Chaleurs spécifiques dans chacune des phases.
- Equation de la ligne séparant les phases.

### IV-2 Equation d'état

Chaque phase présente sa propre fonction d'état.

- dans l'état normal, l'aimantation est nulle, l'équation d'état est  $\mathbf{I} = \mathbf{0}$
  - dans la phase supraconductrice, le champ magnétique  $\mathbf{B}$  est nul. Pour cela  $\mathbf{I} = -\mathbf{H}$ .
- C'est l'équation d'état: elle lie  $\mathbf{I}$  et  $\mathbf{H}$ .

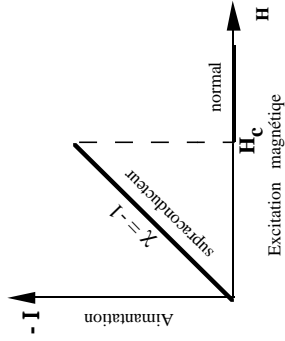


Figure 3

Représentation des équations d'état dans l'état supraconducteur et dans l'état normal

### IV-3 Chaleurs spécifiques

#### Phase normale

La chaleur spécifique de la phase normale renferme deux contributions: la chaleur spécifique électronique  $c_n^{(e)}$  et la chaleur spécifique de vibration atomique  $c_n^{(v)}$ .

La chaleur spécifique électronique  $c_n^{(e)}$  provient de l'excitation des électrons avec la température. Dans un modèle d'électrons libres, tous les électrons sont situés sur des niveaux présentant une densité d'état  $g(\epsilon)$  continue.  $g(\epsilon)$  de est le nombre de niveaux d'énergie compris entre l'énergie  $\epsilon$  et  $\epsilon + d\epsilon$ .

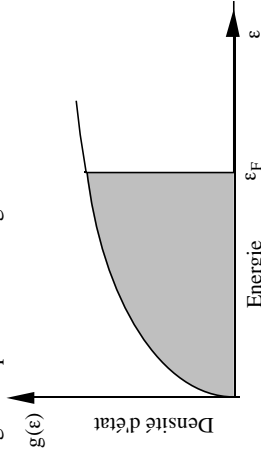


Figure 4

Densité d'état d'électrons libres et remplissage jusqu'au niveau de Fermi

A 0K, les électrons occupent les niveaux les plus bas jusqu'à un niveau caractéristique appelé niveau de Fermi  $\epsilon_F$ . Lorsque la température croît, les électrons situés juste en dessous du niveau de Fermi (sur  $\Delta\epsilon = k_B T$ ) peuvent être excités. Ces électrons sont au nombre de  $g(\epsilon_F) k_B T$ . Ils reçoivent chacun une énergie de l'ordre de  $k_B T$ . L'augmentation d'énergie est de l'ordre de

$$\Delta E^{(e)} = g(\epsilon_F) k_B T \cdot k_B T$$

La chaleur spécifique d'origine électronique  $c_n^{(e)}$  est la dérivée de cet accroissement d'énergie par rapport à la température. Elle varie proportionnellement avec la température. Un calcul exact conduit à:

$$c_{ne} = \gamma T \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{2\pi^2}{3} g(\epsilon_F) k_B^2 T$$

La chaleur spécifique de réseau  $c_n^{(v)}$  provient de l'agitation thermique des atomes autour de leur position d'équilibre dont "l'amplitude" augmente lorsque la température croît. Elle peut être raisonnablement déduite du modèle de Debye.

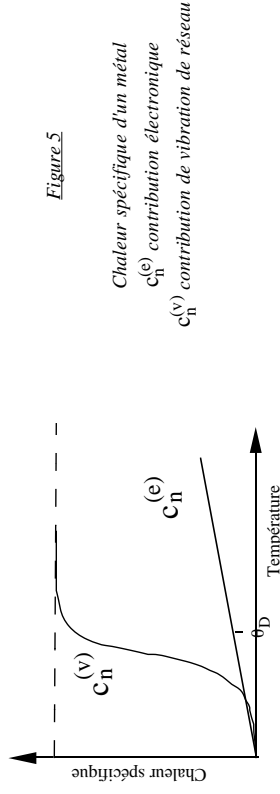


Figure 5

Chaleur spécifique d'un métal  
 $c_n^{(e)}$  contribution électronique  
 $c_n^{(v)}$  contribution de vibration de réseau

A haute température, c'est la loi de Dulong et Petit  $c_n^{(v)} = 3 N_a k_B$ . A basse température, elle varie comme le cube de la température:

$$c_n^{(v)} = A \frac{T^3}{\theta_D^3} \quad \text{où} \quad A = \frac{12\pi^4 N_a k_B}{5}$$

$N_a$  est la densité atomique et  $\theta_D$  est la température de Debye.

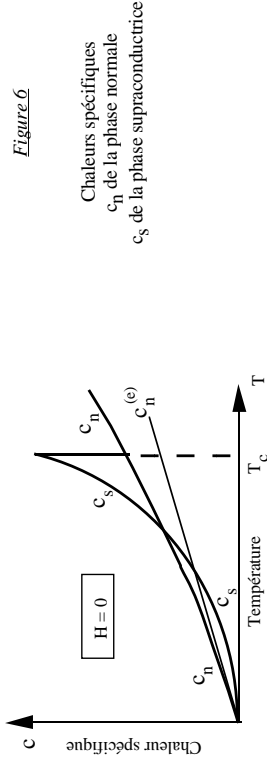
Typiquement vers 2K, ces deux termes sont du même ordre de grandeur. le terme électronique l'emporte à basse température alors que le terme de vibration de réseau l'emporte à température plus élevée.

Il est toujours possible de mesurer la chaleur spécifique de l'état normal, même sous la température de transition  $T_c$ , en soumettant le système à un champ magnétique supérieur au champ critique.

#### Phase supraconductrice

Les chaleurs spécifiques sont mesurées en champ nul ou sous champ.

De nouveau, deux contributions entrent en jeu: la chaleur spécifique de vibration de réseau, à priori identique à celle du matériau à l'état normal, et la chaleur spécifique électronique.



La comparaison des chaleurs spécifiques en champ nul est représentée à la figure 6.

$c_n$  tangente sa contribution  $c_n^{(e)}$  à 0K et à basse température s'en écarte en  $T^3$ , c'est-à-dire très lentement.

$c_s$  tangente l'axe horizontal à 0K. Au départ, il croît plus lentement que  $c_n$  puis au-delà de quelques K, croît beaucoup plus vite et passe au-dessus de  $c_n$ . Une discontinuité de chaleur spécifique apparaît à la température critique.

Cela indique que la chaleur spécifique électronique est très modifiée dans le supraconducteur.

Le fait que, au voisinage de 0K,  $c_s$  croisse très lentement avec la température, indique qu'une augmentation de température ne conduit à une aucune augmentation de l'énergie, comme si les électrons ne pouvaient pas passer facilement sur des états excités. Cela voudrait dire que les états excités ne sont pas très proches de l'état fondamental. Il y aurait un "gap" dans la densité d'état, c'est à dire un domaine d'énergie sans niveaux d'énergie, ce qui n'était pas vrai pour le métal normal.

Le grand succès de BCS sera d'expliquer ce gap et de montrer qu'il est la raison même de la supraconductivité. La théorie microscopique devra dire sous l'influence de quelles interactions ce gap est présent.

#### IV-4 Ligne critique

Une ligne critique  $H_c(T)$  sépare la phase supraconductrice de la phase normale. Avec une bonne approximation, elle peut se mettre sous la forme:

$$H_c = H_{c0} \left( 1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right)$$

appelée loi empirique de Tuyn.  $T_c$  est la température critique en champ nul et  $H_{c0}$  le champ critique extrapolé à température nulle. (les écarts entre les résultats expérimentaux et la loi de Tuyn n'excèdent pas quelques pour cent [COU-p.480] (voir figure chapitre III).

Des lois plus élaborées ont été proposées [ZEM-p.387] par exemple pour l'étain:

$$H_c(T) = H_{c0} \left[ 1 - 1.2117 \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 + 0.2117 \left( \frac{T}{T_c} \right)^3 \right]$$

### V Thermodynamique de la transition de phase

#### V-1 Equilibre des phases

L'état d'équilibre d'un système dont les variables intensives sont imposées (ici H et T) est atteint avec la minimisation de l'enthalpie libre molaire, que l'on appelle aussi le potentiel chimique.

(Vu la remarque de la fin du § IV-2, on travaillera en unité de volume)

La température T et le champ H étant donnés, la phase stable sera celle pour laquelle l'enthalpie volumique est la plus faible.

Les deux phases coexistent si elles ont même enthalpie volumique. Une température T étant donnée, la coexistence des phases se produit au champ critique  $H_c(T)$ . Cela signifie:

$$g_s(T, H_c) = g_n(T, H_c)$$

#### IV-2 Enthalpie libre de condensation

Sachant qu'à  $H_c$  les deux enthalpie libres volumiques sont égales, il est possible de déterminer la différence d'enthalpie volumique des deux phases en champ nul.

Partons de la relation, aussi bien valable dans l'état normal que dans l'état supraconducteur:

$$dg = -s dT - \mu_0 dH$$

*Enthalpie libre de l'état normal en fonction de H*

Vu l'équation d'état  $I = 0$  de l'état normal, on a:

$$g_n(T, H) = g_n(T, H=0)$$

A température donnée, l'enthalpie de l'état normal est indépendante du champ. Elle apparaît comme une droite horizontale sur la figure 7.

*Enthalpie libre de l'état supraconducteur en fonction de H*

Vu l'équation d'état  $I = -H$  de l'état supraconducteur, il vient:

$$g_s(T, H) = g_s(T, H=0) + \mu_0 \frac{H^2}{2}$$

A une température donnée, l'enthalpie molaire de l'état supraconducteur dépend paraboliquement du champ.

Représentons à une température donnée T l'évolution de  $g_s(H)$  et de  $g_n(H)$ .

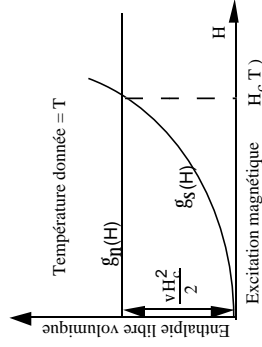


Figure 7

Variation des enthalpies libres volumiques de la phase normale et de la phase supraconductrice en fonction de l'excitation magnétique.

La température T est fixée.

*Equilibre au champ critique*

La température étant donnée, il y a, à  $H_c$ , équilibre entre les phases et égalité des enthalpies volumiques, ce qui entraîne:

$$g_n(T, H=0) = g_s(T, H=0) + v \frac{H_c^2}{2}$$

la différence d'enthalpie volumique en champ nul entre l'état supraconducteur et l'état normal:

$$\Delta g_s(T, H=0) = g_s(T, H=0) - g_n(T, H=0) = - \frac{\mu_0 H_c^2(T)}{2}$$

$\frac{\mu_0 H_c^2}{2}$  est l'enthalpie libre de condensation

V-3 Expression générale de l'enthalpie libre volumique

L'enthalpie libre volumique de l'état supraconducteur soumis à une excitation magnétique H s'écrit:

$$g_s(T, H) = g_n(T, 0) - \frac{\mu_0 H_c^2(T)}{2} + \frac{\mu_0 H^2}{2}$$

V-4 Equation de Clapeyron

A l'équilibre, les enthalpies molaires des phases normales et supraconductrices sont égales. Cela est vrai en (1) et en (2) de la figure 8.

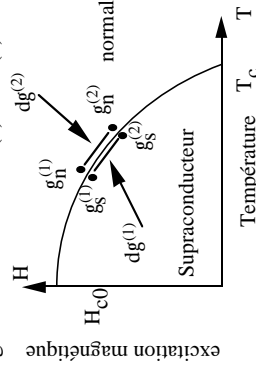


Figure 8

Diagramme des phases normal/supraconducteur

$$g_s^{(1)} = g_n^{(1)} \quad \text{et} \quad g_s^{(2)} = g_n^{(2)}$$

ce qui signifie que le long de la courbe d'équilibre:

$$d g_s = d g_n \text{ le long de la courbe d'équilibre}$$

En exprimant les différentielles des enthalpies libres, on obtient:

$$d g_n = -s_n dT - \mu_0 I_n dH_c$$

$$d g_s = -s_s dT - \mu_0 I_s dH_c$$

et donc:

$$(s_n - s_s) dT = \mu_0 (I_s - I_n) dH_c$$

Soit en tenant compte des équations d'état:

$$I_n = 0 \quad \text{et} \quad I_s = -H$$

La différence entre les entropies des phases normale et supraconductrice de part et d'autre de la ligne critique sont:

$$(s_n - s_s) = - \mu_0 H_c \left( \frac{dH_c}{dT} \right)_{\text{éq}}$$

La chaleur latente de transformation s'écrit alors:

$$L = T (s_n - s_s) = - \mu_0 T H_c \left( \frac{dH_c}{dT} \right)_{\text{éq}}$$

qui est l'équation de Clapeyron de la transition de phase supraconducteur-normal. Ecrite ainsi, c'est la quantité de chaleur que reçoit le système lorsqu'il passe de l'état supraconducteur à l'état normal.

V-5 Chaleur latente

Si nous prenons la loi de Tuyn comme équation de  $H_c(T)$ , il vient:

$$\frac{dH_c}{dT} \Big|_{\text{Equi}} = -2 H_{c0} \frac{T}{T_c}$$

Et:

$$L(T) = \frac{2 \mu_0 H_{c0}}{T_c} T^2 H_c(T)$$

La chaleur latente à une température T est proportionnelle au carré de la température et à la valeur du champ critique à cette température.

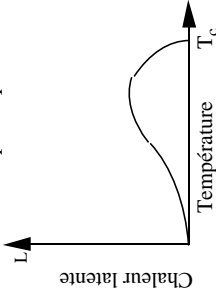


Figure 9

Chaleur latente de transformation lors du passage de la phase normale à la phase supraconductrice.

La chaleur latente est nulle à  $T_c$  et à  $T=0$ .

Elle est différente de 0 aux autres températures.

Cela signifierait que la transition normal-supraconducteur sous champ est du premier ordre avec discontinuité des dérivées premières de l'enthalpie (aimantation et entropie).

La transition, le long de la ligne champ nul, qui s'effctue à  $T_c$  est sans chaleur latente et est a priori du deuxième ordre.

### V-3 Chaleurs spécifiques

La chaleur spécifique à H constant (très proche de celle à I constant) est:

$$c_H = T \left( \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_H$$

La différence entre les chaleurs spécifiques des états normaux et supraconducteurs critique s'écrit:

$$c_n - c_s = T \left( \frac{\partial^2 [g_n - g_s]}{\partial T^2} \right)_H$$

Et en tenant compte de l'expression du § IV-5 et de l'équation de  $H_c(T)$ , la différence entre les chaleurs spécifiques des états normaux et supraconducteurs infiniment proches situés et d'autre de la ligne critique au champ  $H_c(T)$  s'écrit:

$$(c_n - c_s)_{H_c(T)} = \frac{\mu_0 T}{2} \left\{ \left( \frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_H^2 + H_c \left( \frac{\partial^2 H_c}{\partial T^2} \right)_H \right\}$$

Si ces points sont situés sur la ligne  $H=0$  de part et d'autre de  $T_c$ , la différence de chaleur spécifique prend la forme:

$$(c_n - c_s)_{T_c} = \frac{\mu_0 T_c}{2} \left( \frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_{T=T_c}^2$$

C'est le saut de chaleur spécifique qui apparaît sur la figure 6.

Cette relation est connue sous le nom de formule de Rutgers.

Ainsi le saut de chaleur spécifique peut être déterminé par des mesures calorimétriques directes ou indirectement par la mesure de l'évolution de  $H_c$  et de sa dérivée avec la température.

	Sn	In	Tl	Ta	Pb
$T_c$ (K)	3.72	3.40	2.39	4.39	7.2
$(c_s - c_n)$ mesures calorimétriques $10^{-3} \text{W.s (mol.K)}$	10.6	9.75	6.2	41.5	52.6
$(c_s - c_n)$ déduites de mesures magnétiques et la formule de Rutgers	10.6	9.62	6.15	41.6	41.8

Tableau [ BUC-p.99]

## VI Fonctions thermodynamiques en champ nul

### VI-1 Métal normal

Energie interne:

$$u_n(T,0) - u_n(0,0) = \int_0^T c_n(T) dT$$

Entropie:

Selon l'équation en Tds, à champ nul on a:

$$ds = \frac{c}{T} dT$$

Et par intégration:

$$s_n(T,0) = s_n(0,0) + \int_0^T \frac{c_n}{T} dT$$

$s^{(n)}(0,0)$  sert de référence

*Energie libre:*

A partir de  $u$  et  $s$ , il est aisé d'écrire  $f$ :

$$f_n(T,0) = u_n(T,0) - T s_n(T,0)$$

*Enthalpie libre:*

Vu la définition de  $g = u - Ts - \mu_0 I H$

$$g_n(T,0) = u_n(T,0) - T s_n(T,0)$$

VI-3 Fonctions thermodynamiques à l'équilibre des phases.*Enthalpies libres:*

les enthalpies libres sont identiques en tout point de la ligne d'équilibre.

$$g_s(H_c(T)) = g_n(H_c(T))$$

et en particulier:

$$g_s(T_{c,0}) = g_n(T_{c,0})$$

*Entropies:*

les entropies sont les mêmes en champ nul à  $T_c$

$$s_s(T_{c,0}) = s_n(T_{c,0})$$

*Energies libres:*

Les énergie libres toujours identiques aux enthalpies libres en champ nul. on a donc:

$$f_s(T_{c,0}) = f_n(T_{c,0})$$

De plus dans le diagramme ( $f, T$ ) de  $f$  n'est autre que l'entropie. Puisque à ( $T_c, H=0$ ) les entropies des deux phases sont nulles: les énergies libres se rejoignent tangentiellement à  $T_c$  en champ nul [TIN-p.7]

*Energies internes*

En champ nul, les énergies internes sont elles aussi identiques puisque elles sont définies par  $u = f + Ts$  avec des entropies elles mêmes identiques:

$$u_s(T_{c,0}) = u_n(T_{c,0})$$

IV-4 Fonctions thermodynamiques du supraconducteur en champ nul*Enthalpie libre:*

La différence entre les enthalpies libres volumique est l'enthalpie de condensation à cette température soit comme on l'a vu au § :

$$g_s(T,0) = g_n(T,0) - \frac{\mu_0 H_c^2(T)}{2}$$

*Energie libre:*

En champ nuls énergies libres et enthalpies libres sont égales et donc:

$$f_s(T,0) = f_n(T,0) - \frac{\mu_0 H_c^2(T)}{2}$$

*Energie interne:*

La différence entre les énergies internes se déduit de la différence entre les chaleurs spécifiques et s'écrit:

$$u_n(T,0) - u_n(0,0) = \int_0^T c_n(T,0) dT \quad u_s(T,0) - u_s(0,0) = \int_0^T c_s(T,0) dT$$

$$(u_s - u_n)(T,0) - (u_s - u_n)(0,0) = \int_0^T (c_s - c_n)(T,0) dT$$

et on obtient:

$$(u_n - u_s)(0,0) = \int_0^{T_c} (c_s(T,0) - c_n(T,0)) (T) dT$$

Par ailleurs, on a toujours:

$$u(0,0) = g(0,0)$$

ce qui compte tenu de:

$$g_s(0,0) = g_n(0,0) - \frac{\mu_0 H_{c0}^2}{2}$$

conduit à:

$$H_{c0} = \sqrt{\frac{2}{\mu_0} \int_0^{T_c} (c_s(T,0) - c_n(T,0)) dT}$$

De telles relations sont typiques de la thermodynamique où il apparaît que tout n'est pas à mesurer systématiquement, sinon pour vérifier la cohérence interne.

Suggestion: tracer les fonctions thermodynamique en fonction de  $T$  à  $H=0$  comme fait dans [TIN-p.37] à partir d'une courbe d'évolution  $H_c(T)$ .

VII Fonctions thermodynamiques en champ et en température

Il est simple pour chacune des fonctions thermodynamiques de déduire son comportement en champ et en température. Rappelons simplement la principale relation:

$$g_s(T,H) = g_n(T,0) - \frac{\mu_0 H_c^2(T)}{2} + \frac{\mu_0 H^2}{2}$$