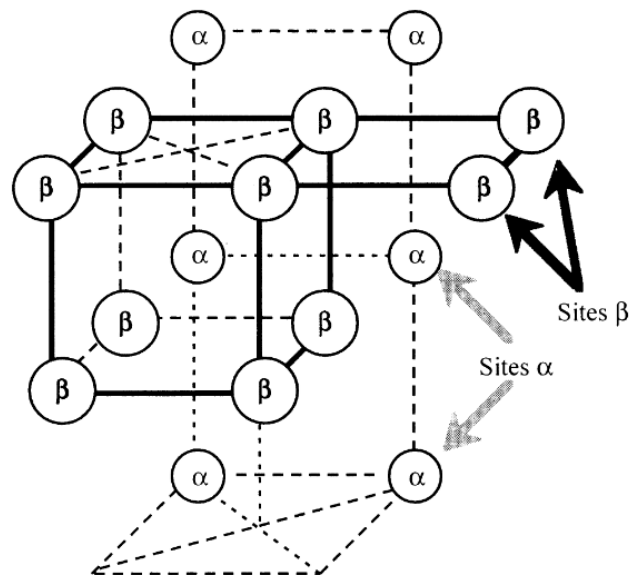

Travaux dirigés de physique statistique

1 Étude de la transition ordre-désordre dans un alliage

Nous allons étudier quelques aspects thermodynamiques d'un phénomène décrit en 1934 par Bragg et Williams et observé en particulier sur le laiton, alliage de cuivre et de zinc.

Au-dessous d'une température T_c nommée *température critique*, les atomes de cuivre et de zinc ne sont plus distribués au hasard sur les nœuds du réseau cristallin, mais se séparent progressivement, sur deux réseaux qui s'interpénètrent. Le cristal est alors dit *ordonné*. Pour rendre compte de ce phénomène, on traite le problème simplifié d'un alliage binaire constitué de 50% d'atomes de type **A** et de 50% d'atomes de type **B**, et doté des propriétés suivantes :



- Le réseau cristallin comporte un nombre extrêmement élevé de sites (et que l'on pourra sans peine supposer pair). Ces N sites sont répartis en deux types notés respectivement sites α et sites β . Les $N/2$ sites α sont les sommets d'un réseau cubique simple. À basse température, ils sont occupés par les $N/2$ atomes de type **A**. Les $N/2$ sites de type β , situés aux centres des cubes définis par les sites de type α , forment eux aussi un réseau cubique simple. À basse température, ces sites sont occupés par les $N/2$ atomes de type **B**.
- On néglige toute interaction entre un atome donné et les atomes qui ne sont pas ses plus proches voisins. On néglige également tout effet de bord dans le cristal (N est très grand, de l'ordre de 10^{24}).
- L'énergie d'interaction entre deux atomes voisins de nature distinctes est noté V_{AB} . Pour deux atomes de même nature, on la note V_{AA} ou V_{BB} . On néglige toute contribution à l'énergie liée au mouvement des particules.

On note p_α la probabilité qu'un site α donné soit occupé par un atome de type **A** et p_β la probabilité qu'un site β donné soit occupé par un atome de type **B**. Dans un *cristal désordonné*, $p_\alpha^{(d)} = p_\beta^{(d)} = \frac{1}{2}$, ce qui signifie

que l'occupation des sites est aléatoire. Dans un *crystal ordonné*, $p_\alpha^{(d)} = p_\beta^{(d)} = 1$. Dans un crystal partiellement ordonné, $\frac{1}{2} < p_\alpha < 1$ et $\frac{1}{2} < p_\beta < 1$.

La relation

$$P = \frac{p_\alpha - p_\alpha^{(d)}}{p_\alpha^{(d)}} = 2p_\alpha - 1 \tag{1}$$

définit le paramètre d'ordre, P . Du milieu totalement désordonné au milieu totalement ordonné, on peut vérifier que P croît de 0 à 1 : $0 \leq P \leq 1$.

1. Exprimer en fonction du paramètre d'ordre P et du nombre total d'atomes N :

- le nombre $N_{\mathbf{A}}^\alpha$ d'atomes \mathbf{A} sur un site α ,
- le nombre $N_{\mathbf{A}}^\beta$ d'atomes \mathbf{A} sur un site β ,
- le nombre $N_{\mathbf{B}}^\beta$ d'atomes \mathbf{B} sur un site β ,
- le nombre $N_{\mathbf{B}}^\alpha$ d'atomes \mathbf{B} sur un site α .

En déduire une relation très générale entre p_α et p_β .

2. Exprimer les nombres $N_{\mathbf{AA}}$, $N_{\mathbf{BB}}$ et $N_{\mathbf{AB}}$ de liaisons \mathbf{AA} , \mathbf{BB} et \mathbf{AB} obtenues dans le crystal en fonction du paramètre d'ordre P et de N . Pour ce calcul, on remarquera qu'une liaison \mathbf{AA} , par exemple, nécessite un atome \mathbf{A} en un site α et un atome \mathbf{A} dans l'un des 8 sites β voisins. Vérifier la relation $N_{\mathbf{AA}} + N_{\mathbf{BB}} + N_{\mathbf{AB}} =$ nombre total de liaisons dans le crystal.

3. On pose $U_0 = V_{\mathbf{AA}} + V_{\mathbf{BB}} + 2V_{\mathbf{AB}}$ et $U_1 = V_{\mathbf{AA}} + V_{\mathbf{BB}} - 2V_{\mathbf{AB}}$. Montrer que l'énergie interne du crystal, notée U , peut s'écrire

$$U = NU_0 - NP^2U_1. \tag{2}$$

Sachant que les atomes \mathbf{A} occupent tous les sites α au zéro absolu, quelle inégalité est satisfaite entre $V_{\mathbf{AA}}$, $V_{\mathbf{BB}}$ et $V_{\mathbf{AB}}$?

En contact avec un thermostat qui lui impose la température T , le crystal subit une évolution à volume constant au cours de laquelle les atomes se redistribuent sur les sites. Dans ce qui suit on étudie cette redistribution.

4. Sachant que les atomes de même nature sont indiscernables et donc que toute permutation entre eux ne change rien, exprimer, en fonction de P et de N , le nombre de façons distinctes de placer $N_{\mathbf{A}}^\alpha$ atomes \mathbf{A} sur les $N/2$ sites α ; exprimer de la même manière le nombre de façons distinctes de placer $N_{\mathbf{B}}^\beta$ atomes \mathbf{B} sur les $N/2$ sites β .

5. Montrer que le nombre de façons distinctes Ω de placer un ensemble de $N_{\mathbf{A}}^\beta$ atomes \mathbf{A} et $N_{\mathbf{B}}^\beta$ atomes \mathbf{B} sur les $N/2$ sites β vaut :

$$\Omega = \frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{\left[(1+P)\frac{N}{4}\right]! \left[(1-P)\frac{N}{4}\right]!} \times \frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{\left[(1+P)\frac{N}{4}\right]! \left[(1-P)\frac{N}{4}\right]!}. \tag{3}$$

6. En déduire l'entropie statistique du crystal $S = k_B \ln(\Omega)$, où k_B est la constante de Boltzmann. Simplifier cette expression en appliquant la formule de Stirling à toutes les factorielles :

$$\ln(M!) \simeq M \ln(M) - M.$$

7. Sachant que l'état d'équilibre thermodynamique minimise l'énergie libre $F = U - TS$, établir l'équation vérifiée par le paramètre d'ordre P à l'équilibre thermodynamique. On introduira la *température critique* $T_c = \frac{2U_1}{k_B}$ et la température réduite $\theta = \frac{T}{T_c}$.

8. Montrer que, au voisinage de la température critique, $P \ll 1$. On pourra éventuellement s'aider de la figure 1. Sachant que pour $|x| \ll 1$,

$$\ln\left(\frac{1+x}{1-x}\right) \simeq 2\left(x + \frac{x^3}{3}\right)$$

établir que pour $T > T_c$ l'équation en P établie à la question précédente n'a comme solution que $P = 0$.

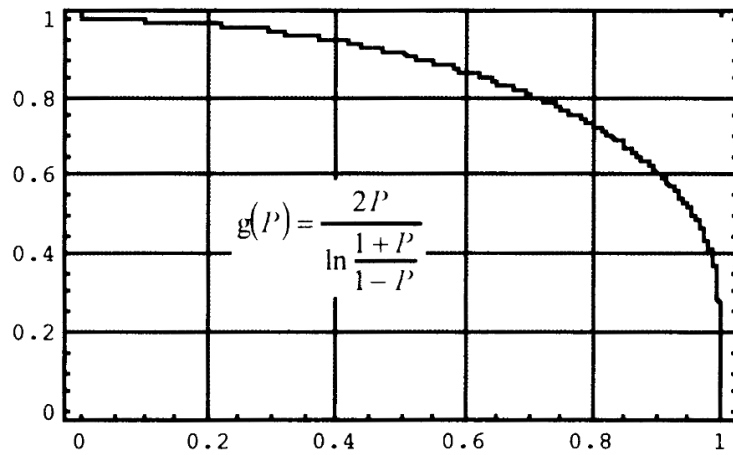


FIGURE 1 – Allure de la fonction $\frac{2x}{\ln\left(\frac{1+x}{1-x}\right)}$

9. Établir l'expression de $P(\theta) = P\left(\frac{T}{T_c}\right)$ à très basse température. Donner l'allure de $P(\theta)$ pour $0 \leq \theta \leq 1$.
10. On suppose que le volume du cristal ne dépend pas de la température. Par définition de la chaleur spécifique à volume constant,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial U}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial T}. \quad (4)$$

Calculer

$$\int_0^\infty C_V dT \quad (5)$$

exprimer le résultat en fonction de N , k_B et T_c .

11. Calculer la variation d'entropie qui accompagne la transition de phase à $T = T_c$. Cette transition est-elle du premier ordre (associée à une chaleur latente non nulle) ou du deuxième ordre (associée à une chaleur latente nulle) ?