
Travaux dirigés de physique statistique - Corrigé

1 Étude de la transition ordre-désordre dans un alliage

1. Commençons par remarquer que par définition du paramètre d'ordre P on a $p_\alpha = \frac{1+P}{2}$

- On dispose au total de $\frac{N}{2}$ atomes **A** et leur probabilité d'être sur un site α est p_α donc

$$N_{\mathbf{A}}^\alpha = (1+P)\frac{N}{4}$$

- Une fois placés ces $N_{\mathbf{A}}^\alpha$ atomes **A**, il en reste $\frac{N}{2} - N_{\mathbf{A}}^\alpha$ à placer sur des sites β donc

$$N_{\mathbf{A}}^\beta = (1-P)\frac{N}{4},$$

- il reste ensuite $\frac{N}{2} - N_{\mathbf{A}}^\beta$ sites β libres pour placer les $N_{\mathbf{B}}^\beta$ atomes **B** donc

$$N_{\mathbf{B}}^\beta = (1+P)\frac{N}{4},$$

- Puis il reste $\frac{N}{2} - N_{\mathbf{B}}^\beta$ atomes **B** à placer sur des sites α donc

$$N_{\mathbf{B}}^\alpha = (1-P)\frac{N}{4}.$$

On remarque que le fait qu'il y ait autant de sites que d'atomes impose

$$p_\alpha = p_\beta.$$

2. Commençons par calculer le nombre total de liaisons dans le cristal, en faisant attention à ne pas compter plusieurs fois les mêmes liaisons.

Une liaison correspondant à une connexion entre un site α et l'un de ses plus proches voisins sites β (quels que soit les atomes **A** ou **B** sur ces sites, cela représente une liaison par définition). Il y a au total $\frac{N}{2}$ sites α dans le réseau. Chaque site α possède 8 plus proches voisins β . Cela donne un total de $\frac{N}{2} \times 8$ liaisons. On se convaincra que, de cette façon, on a bien décompté les 8 liaisons impliquant un site α donné une et une seule fois et qu'on a ainsi évité de compter plusieurs fois la même liaison.

- Les liaisons **AA** sont constituées d'un site α occupé par un atome **A** (on a vu à la question précédente qu'il y en avait $(1+P)\frac{N}{4}$) et d'un des 8 sites β voisins occupé par un atome **A** (or la probabilité qu'un site β soit occupé par un atome **A** est $1-p_\beta$) donc

$$\begin{aligned} N_{\mathbf{AA}} &= N_{\mathbf{A}}^\alpha \times 8 \times (1-p_\beta) = (1+P)\frac{N}{4} \times 8 \times \frac{1-P}{2} \\ &= N(1+P)(1-P). \end{aligned}$$

- Pour les liaisons **BB**, on remarque que, comme les atomes **A** et **B** jouent des rôles parfaitement symétriques dans ce problème, on a

$$N_{\mathbf{BB}} = N_{\mathbf{AA}} = N(1+P)(1-P).$$

- Considérons tout d'abord les liaisons **AB** avec **A** sur un site α et **B** sur un site β :

$$\begin{aligned} N_{\mathbf{AB}}^{\alpha\beta} &= N_{\mathbf{A}}^{\alpha} \times 8 \times p_{\beta} = (1+P) \frac{N}{4} \times 8 \times \frac{1+P}{2} \\ &= N(1+P)^2 \end{aligned}$$

Puis les liaisons **AB** avec **A** sur un site β et **B** sur un site α :

$$\begin{aligned} N_{\mathbf{AB}}^{\beta\alpha} &= N_{\mathbf{A}}^{\beta} \times 8 \times (1-p_{\alpha}) = (1-P) \frac{N}{4} \times 8 \times \frac{1-P}{2} \\ &= N(1-P)^2 \end{aligned}$$

$$\text{Enfin } N_{\mathbf{AB}} = N_{\mathbf{AB}}^{\alpha\beta} + N_{\mathbf{AB}}^{\beta\alpha} = 2N(1+P^2).$$

On vérifie ensuite facilement que $N_{\mathbf{AA}} + N_{\mathbf{BB}} + N_{\mathbf{AB}} = 4N$.

3. L'énergie totale du cristal vaut donc

$$\begin{aligned} U &= N_{\mathbf{AA}}V_{\mathbf{AA}} + N_{\mathbf{BB}}V_{\mathbf{BB}} + N_{\mathbf{AB}}V_{\mathbf{AB}} \\ &= N(1-P^2)V_{\mathbf{AA}} + N(1-P^2)V_{\mathbf{BB}} + 2N(1+P^2)V_{\mathbf{AB}} \\ &= N(V_{\mathbf{AA}} + V_{\mathbf{BB}} + 2V_{\mathbf{AB}}) - NP^2(V_{\mathbf{AA}} + V_{\mathbf{BB}} - 2V_{\mathbf{AB}}) \\ &= NU_0 - NP^2U_1. \end{aligned}$$

Au zéro absolu tous les atomes **A** occupent les sites α , donc cela correspond à un paramètre d'ordre $P = 1$ (état parfaitement ordonné) et à une énergie interne $U = N(U_0 - U_1)$. D'autre part, au zéro absolu l'énergie interne est minimale, cela signifie que toutes les valeurs de l'énergie U doivent être supérieures à $N(U_0 - U_1)$, et en particulier, pour la phase complètement désordonnée où $P = 0$ on doit avoir

$$N(U_0 - U_1) \leq NU_0 \Leftrightarrow -NU_1 \leq 0 \Leftrightarrow U_1 \geq 0,$$

ce qui se traduit par

$$V_{\mathbf{AB}} \leq \frac{V_{\mathbf{AA}} + V_{\mathbf{BB}}}{2}$$

4. Pour placer $N_{\mathbf{A}}^{\alpha}$ atomes **A** *indiscernables* sur les $N/2$ sites α les possibilités sont

$$\binom{N/2}{N_{\mathbf{A}}^{\alpha}} = \frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{\left[(1+P)\frac{N}{4}\right]! \left[(1-P)\frac{N}{4}\right]!}.$$

De même pour placer $N_{\mathbf{B}}^{\beta}$ atomes **B** sur les $N/2$ sites β les possibilités sont

$$\binom{N/2}{N_{\mathbf{B}}^{\beta}} = \frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{\left[(1+P)\frac{N}{4}\right]! \left[(1-P)\frac{N}{4}\right]!}.$$

5. On en déduit l'expression du nombre de configurations :

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

6. On obtient donc en appliquant la formule $S = k_{\mathbf{B}} \ln(\Omega)$:

$$S = 2k_{\mathbf{B}} \left\{ \ln \left(\frac{N}{2} \right)! - \ln \left(\frac{(1+P)N}{4} \right)! - \ln \left(\frac{(1-P)N}{4} \right)! \right\},$$

puis en appliquant la formule de Stirling

$$\begin{aligned} S &\simeq 2k_{\mathbf{B}} \left\{ \frac{N}{2} \ln \left(\frac{N}{2} \right) - \frac{N}{2} - \frac{(1+P)N}{4} \ln \left(\frac{(1+P)N}{4} \right) + \frac{(1+P)N}{4} - \frac{(1-P)N}{4} \ln \left(\frac{(1-P)N}{4} \right) + \frac{(1-P)N}{4} \right\} \\ &\simeq Nk_{\mathbf{B}} \left\{ \ln \left(\frac{N}{2} \right) - \frac{1+P}{2} \ln \left(\frac{(1+P)N}{4} \right) - \frac{1-P}{2} \ln \left(\frac{(1-P)N}{4} \right) \right\}. \end{aligned}$$

7. La condition de minimalité de l'énergie libre à l'équilibre s'écrit

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_{\text{éq.}} = 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{\text{éq.}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{\text{éq.}}. \quad (1)$$

(**Attention** : P n'est pas une pression mais le paramètre d'ordre.) Calculons ces dérivées :

$$\frac{\partial U}{\partial P} = -2NP U_1 = -Nk_B P T_c, \quad \text{en posant} \quad T_c = \frac{2U_1}{k_B}$$

et

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial P} &= Nk_B \left\{ -\frac{1}{2} \ln\left(\frac{(1+P)N}{4}\right) - \frac{1+P}{2} \frac{N}{4} \frac{4}{N(1+P)} + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{(1-P)N}{4}\right) + \frac{1-P}{2} \frac{N}{4} \frac{4}{N(1-P)} \right\} \\ &= \frac{N}{2} k_B \ln\left(\frac{1-P}{1+P}\right). \end{aligned}$$

Donc la condition d'équilibre 1 s'écrit pour le paramètre d'ordre à l'équilibre $P_{\text{éq.}}(T)$ de manière implicite par la relation :

$$-Nk_B P T_c = \frac{N}{2} T k_B \ln\left(\frac{1-P}{1+P}\right) \Leftrightarrow 2P = \frac{T}{T_c} \ln\left(\frac{1+P}{1-P}\right).$$

En posant

$$g(P) = \frac{2P}{\ln\left(\frac{1+P}{1-P}\right)},$$

Le paramètre d'ordre à l'équilibre à la température T est fixé par :

$$P_{\text{éq.}} = 0 \quad \text{ou} \quad g(P_{\text{éq.}}) = \frac{T}{T_c}.$$

8. Au voisinage de la température critique le paramètre d'ordre vérifie $g(P_{\text{éq.}}) \simeq 1$. En étudiant la courbe de $g(P)$ fournie dans l'énoncé on voit que cela correspond à un paramètre d'ordre à l'équilibre $P_{\text{éq.}} \simeq 0$. Développons donc $g(P)$ autour de 0 en utilisant le développement :

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

qui nous donne

$$g(P) = \frac{2P}{\ln\left(\frac{1+P}{1-P}\right)} \simeq \frac{2P}{2\left(P + \frac{P^3}{3}\right)} \simeq \frac{1}{1 + \frac{P^2}{3}} \simeq 1 - \frac{P^2}{3} < 1.$$

Donc autour de $P = 0$ la fonction $g(P)$ reste inférieure à 1, d'où si $T > T_c$, la seule solution est $P_{\text{éq.}} = 0$.

9. À basse température, i.e. $T \ll T_c$, en étudiant la courbe fournie dans l'énoncé on en déduit que cela correspond à $P_{\text{éq.}} \simeq 1$, posons donc $P_{\text{éq.}} = 1 - \varepsilon$, $\varepsilon \geq 0$ et cherchons l'expression de ε .

Nous allons tout d'abord poser $\frac{T}{T_c} = \vartheta \ll 1$

$$g(P_{\text{éq.}}) = g(1 - \varepsilon) = \frac{2(1 - \varepsilon)}{\ln\left(\frac{2 - \varepsilon}{\varepsilon}\right)} = \vartheta$$

$$\Leftrightarrow 2 - 2\varepsilon = \vartheta \ln(2 - \varepsilon) - \vartheta \ln(\varepsilon) = \vartheta \left(\ln(2) + \ln\left(1 - \frac{\varepsilon}{2}\right) \right) - \vartheta \ln(\varepsilon)$$

$$\Leftrightarrow 2 - 2\varepsilon \simeq \vartheta \ln(2) - \vartheta \frac{\varepsilon}{2} - \vartheta \ln(\varepsilon) \quad (\text{car } \ln\left(1 - \frac{\varepsilon}{2}\right) \simeq -\frac{\varepsilon}{2} \text{ lorsque } \varepsilon \ll 1).$$

Trois ordres de grandeur sont présents dans la relation ci dessus : $\varepsilon \ll \text{cste.} \ll -\ln(\varepsilon)$, nous allons donc négliger les termes linéaires en ε :

$$2 \simeq \vartheta \ln(2) - \vartheta \ln(\varepsilon) \Leftrightarrow \ln(\varepsilon) = \ln(2) - \frac{2}{\vartheta} \Leftrightarrow \varepsilon = 2e^{-2/\vartheta}$$

donc $P_{\text{éq.}} = 1 - 2e^{-2/\vartheta}$ avec $\frac{T}{T_c}$.

10. Calculons la chaleur spécifique à volume constant

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) = -2NP U_1 \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) = -Nk_B T_c P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right),$$

donc, en se rappelant que lorsque $T = 0$, $P_{\text{eq.}} = 1$ et lorsque $T = \infty$ alors $P_{\text{eq.}} = 0$,

$$\int_0^\infty C_V dT = - \int_0^\infty Nk_B T_c P \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)}_{=dP} dT = - \int_1^0 Nk_B T_c P dP = \frac{Nk_B T_c}{2}.$$

11. À $T = T_c$ le paramètre d'ordre $P_{\text{eq.}}$ tend continument vers 0, or le nombre de configurations Ω est continue lorsque $P \rightarrow 0$ et on a

$$\Omega(P = 0) = \left(\frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{\left(\frac{N}{4}\right)!^2} \right)^2$$

donc S est continue en $P = 0$:

$$S(P = 0) = 2k_B \left[\ln \left(\frac{N}{2} \right)! - 2 \ln \left(\frac{N}{4} \right)! \right]$$

et cette transition est du deuxième ordre.