

Thermodynamique statistique

Thermodynamique des solutions

par **Catherine COLINET**

Docteur ès sciences physiques

Professeur à l'École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de Grenoble (ENSEEG). Institut National Polytechnique de Grenoble

1. Modèles de Bragg et Williams et de Guggenheim	AF 4 061	2
1.1 Hypothèses de base	—	2
1.2 Solution binaire de substitution	—	3
1.3 Solutions interstitielles : solution de carbone dans le fer	—	6
1.4 Mélanges de sels fondus	—	8
1.5 Transformations ordre-désordre dans un réseau cubique centré. Traitement de Bragg et Williams	—	10
1.6 Changement de support énergétique	—	13
2. Vers une meilleure approche	—	13
2.1 Présentation	—	13
2.2 Théorie de la méthode variationnelle des amas	—	13
2.3 Expression de l'entropie de configuration en CVM	—	14
2.4 Comparaison des diverses approximations	—	18
2.5 Méthodes de résolution des équations CVM	—	18
2.6 Calcul de diagrammes d'équilibre de phases	—	22
Pour en savoir plus	Doc. AF 4 062	

La compréhension et la détermination des équilibres complexes sont bien le souci majeur des thermodynamiciens chimistes, car les problèmes pratiques auxquels ils sont confrontés se ramènent souvent à la connaissance de ces équilibres. Or, la résolution des systèmes d'équations traduisant l'équilibre d'un système comportant des phases différentes, chacune d'elles étant formée de plusieurs constituants, nécessite d'exprimer les variations d'enthalpie et d'entropie de formation ou de mélange de chacune des phases et il s'agit non seulement d'évaluer ces grandeurs, mais, surtout, de formuler leurs variations avec la température et la composition (cf. « Thermodynamique chimique » dans le présent traité).

Ce fascicule traite de la thermodynamique statistique des phases condensées. Les exemples permettent de mettre en évidence l'importance de la structure de la phase considérée.

Nous décrivons différents modèles d'interaction qui permettent une représentation des grandeurs thermodynamiques de mélange de solutions solides de substitution ou d'insertion et de solutions liquides. En effet, il est possible de rendre compte des propriétés de ces solutions à partir de modèles atomiques simples (par exemple : paires de premiers voisins, triplets, tétraèdres, atomes entourés). Pour ces divers modèles, et à divers ordres d'approximation près, le calcul de la fonction de partition de la solution devient possible et permet le calcul des fonctions thermodynamiques.

En particulier, l'énergie libre de mélange $\Delta F'$ d'une solution A-B à partir des constituants purs A et B (qui représente la variation d'énergie libre du système entre l'état non mélangé et l'état mélangé) est donnée par :

$$\Delta F' = -kT(\ln Q_{AB} - \ln Q_A - \ln Q_B)$$

Q_{AB} , Q_A et Q_B étant respectivement les fonctions de partition de la solution et des constituants purs A et B.

Cette démarche permet de relier les propriétés macroscopiques des solutions aux propriétés atomiques de leurs constituants. Les initiateurs de tels modèles sont Bragg et Williams [5] et Guggenheim [6].

On se reportera également au tableau de notations en « Thermodynamique statistique. Présentation générale » AF 4 061.

1. Modèles de Bragg et Williams et de Guggenheim

1.1 Hypothèses de base

1.1.1 Fonction de partition de configuration

Considérons la solution A-B comme un système fermé défini par les variables indépendantes N_A , N_B , V et T . La fonction de partition en ensemble canonique est (cf. équation (13), AF 4 060) :

$$Q = \sum_j \exp\left[-\frac{E_j}{kT}\right]$$

dans laquelle E_j représente les énergies de tous les états quantiques accessibles du système.

Les diverses contributions à l'énergie de la solution sont :

- l'énergie de liaison des divers atomes entre eux, qui ne dépend que des positions respectives des atomes A et B ; cette énergie est appelée **énergie potentielle de configuration** ;

- l'**énergie de vibration** des atomes autour de leur position d'équilibre ;

- l'**énergie interne** due aux autres degrés de liberté internes aux atomes (rotation, translation, énergies électronique et nucléaire).

Toutes ces énergies sont *supposées indépendantes* : cette approximation constitue l'un des points faibles des modèles de Bragg et Williams et de Guggenheim. Les divers degrés de liberté des atomes A et B correspondant aux énergies, que l'on vient d'énumérer, peuvent être considérés comme des sous-systèmes indépendants auxquels correspondent des fonctions de partition :

Q_{AB}^{conf} ou Q_{conf} fonction de partition de *configuration* de la solution A-B ;

Q_A^{vib} et Q_B^{vib} fonction de partition de *vibration* respectivement des atomes A et des atomes B ;

Q_A^{int} et Q_B^{int} fonction de partition *interne* respectivement des atomes A et des atomes B.

La fonction de partition du système complet, c'est-à-dire de la solution A-B, s'écrit :

$$Q = Q_{conf} Q_A^{int} Q_B^{int} Q_A^{vib} Q_B^{vib} \tag{1}$$

avec
$$Q_{conf} = \sum_{conf} \exp\left[-\frac{\Phi}{kT}\right] \tag{2}$$

Φ étant l'énergie de configuration de la solution.

Un autre point faible du modèle apparaît dans l'hypothèse suivante : les *degrés de liberté interne et de vibration* des atomes A et B sont identiques dans la solution et dans les corps purs. Pour ces derniers les fonctions de partition s'écrivent :

$$Q_A = Q_A^{conf} Q_A^{int} Q_A^{vib} \text{ avec } Q_A^{conf} = \sum_{conf} \exp\left[-\frac{\Phi_A}{kT}\right]$$

$$Q_B = Q_B^{conf} Q_B^{int} Q_B^{vib} \text{ avec } Q_B^{conf} = \sum_{conf} \exp\left[-\frac{\Phi_B}{kT}\right]$$

Comme il n'existe qu'une seule configuration pour les corps purs, on a :

$$\left. \begin{aligned} Q_A^{conf} &= \sum_{conf} \exp\left[-\frac{\Phi_A}{kT}\right] = \exp\left[-\frac{\Phi_A}{kT}\right] \\ Q_B^{conf} &= \sum_{conf} \exp\left[-\frac{\Phi_B}{kT}\right] = \exp\left[-\frac{\Phi_B}{kT}\right] \end{aligned} \right\} \tag{3}$$

Grâce aux hypothèses que l'on vient d'énoncer (par exemple Q_A^{vib} identique dans le mélange et dans A pur, l'**énergie libre de mélange** ne dépend que des interactions et de la configuration (position des atomes) de la solution :

$$\Delta_{mix} F' = -kT \ln Q_{conf} - \ln Q_A^{conf} - \ln Q_B^{conf} \tag{4}$$

Lorsque l'on effectue des calculs en thermodynamique statistique, on a N_A molécules de A et N_B molécules de B. Par conséquent, les grandeurs thermodynamiques de mélange obtenues en premier lieu ne sont pas molaires d'où la notation F' . Après, il est nécessaire (par convention) d'exprimer les grandeurs molaires (F), par conséquent :

$$F = \frac{N_{Av} F'}{N_A + N_B}$$

Traitant ici de phases condensées, la variation d'enthalpie libre peut être assimilée à la variation d'énergie libre :

$$\Delta_{mix} G' = \Delta_{mix} F' \tag{5}$$

Cette hypothèse classique est fondée sur le fait qu'à pression donnée la différence $\Delta_{mix} G' - \Delta_{mix} F' = p \Delta_{mix} V$ peut être négligée.

Comme les grandeurs thermodynamiques de mélange sont **rapportées à une mole**, on a :

$$\Delta_{mix} G = \frac{N_{Av} \Delta_{mix} G'}{N_A + N_B} \tag{6}$$

1.1.2 Hypothèses sur le support énergétique

Le calcul de la fonction de partition de configuration de la solution nécessite le choix d'un **modèle de configuration**. Le plus simple consiste à prendre comme support énergétique de la solution la **paire d'atomes**. La seule contrainte imposée à la nature de la phase décrite est alors l'existence d'une structure en réseau ou, à défaut, en quasi-réseau. Les solutions solides de substitution ou d'insertion, les phases non stoechiométriques, les solutions ioniques entrent dans cette catégorie. Selon les cas, une décomposition du réseau de base en plusieurs sous-réseaux sera nécessaire. Il en est de même des solutions liquides moyennant l'hypothèse simpliste mais souvent utilisée de l'existence d'une structure en quasi-réseau. Généralement, le décompte des paires constituant la solution se borne aux paires d'atomes voisins.

La fonction de partition de configuration de la solution [relation (2)] est alors une somme étendue à toutes les suites possibles des valeurs des nombres de paires \mathcal{P}_{ij} compatibles avec les nombres d'atomes N_A et N_B et avec la structure :

$$Q_{\text{conf}} = \sum_{\text{conf}} \exp\left[-\frac{\Phi}{kT}\right] = \sum_{\mathcal{P}_{ij}} g(\mathcal{P}_{ij}) \exp\left[-\frac{\Phi(\mathcal{P}_{ij})}{kT}\right] \quad (7)$$

Le terme $g(\mathcal{P}_{ij})$ est déduit du fait que, pour une valeur particulière de l'énergie Φ , il existe un grand nombre g de configurations possibles. Les traitements statistiques ont pour but d'estimer cette expression et conduisent dans le cadre des hypothèses adoptées aux valeurs des \mathcal{P}_{ij} représentatives d'une configuration moyenne.

1.1.3 Traitement de Bragg et Williams

Il revient à supposer la configuration moyenne indépendante de l'énergie potentielle de configuration et déduite uniquement d'une **répartition désordonnée** \mathcal{P}_{ij}^* des atomes sur les sites du réseau ou des sous-réseaux [5].

Désignons par Ω le nombre total de configurations de la solution, c'est-à-dire le nombre de dispositions possibles des atomes sur les sites du réseau, il vient alors :

$$Q_{\text{conf}} = \Omega \exp\left[-\frac{\Phi(\mathcal{P}_{ij}^*)}{kT}\right] \quad (8)$$

où les valeurs des nombres de paires sont déduites d'une répartition désordonnée des atomes sur les sites du réseau.

L'**enthalpie libre molaire de mélange** (6) s'écrit alors, compte tenu des relations (3), (4) et (5) :

$$\Delta_{\text{mix}} G = \frac{N_{\text{Av}} \Delta_{\text{mix}} \Phi}{N_A + N_B} - \frac{RT}{N_A + N_B} \ln \Omega \quad (9)$$

en posant $\Delta_{\text{mix}} \Phi = \Phi - \Phi_A - \Phi_B$

Si $\Delta \Phi$ ne dépend pas de la température, il est aisé d'exprimer l'**enthalpie et l'entropie molaires de mélange** :

$$\Delta_{\text{mix}} H = \frac{\partial(\Delta_{\text{mix}} G / T)}{\partial(1/T)} = \frac{N_{\text{Av}}}{N_A + N_B} \Delta_{\text{mix}} \Phi \quad (10)$$

et :

$$\Delta_{\text{mix}} S = \frac{R}{N_A + N_B} \ln \Omega \quad (11)$$

1.1.4 Traitement de Guggenheim

Connu sous le qualificatif de **quasi chimique**, ce traitement est plus réaliste que celui de Bragg et Williams par le fait qu'il tient compte de l'énergie de la solution lors de l'établissement de la con-

figuration moyenne [6]. Selon Guggenheim, $g(\mathcal{P}_{ij})$ est le produit du nombre u de permutations entre les différentes paires qui constituent la solution par un **facteur de normalisation** $h(\mathcal{P}_{ij})$ calculé en remarquant que le nombre total des états est égal au nombre total de configurations Ω :

$$g(\mathcal{P}_{ij}) = h(\mathcal{P}_{ij}) u(\mathcal{P}_{ij}) \quad \text{avec} \quad \sum_{\mathcal{P}_{ij}} h(\mathcal{P}_{ij}) u(\mathcal{P}_{ij}) = \Omega \quad (12)$$

L'étude de la loi de distribution des configurations en fonction du nombre de paires \mathcal{P}_{ij} montre que l'on peut, avec une précision suffisante, remplacer l'expression (12) par son terme maximal $g(\mathcal{P}_{ij}^*)$ défini par la condition :

$$\frac{\partial \ln g(\mathcal{P}_{ij})}{\partial \mathcal{P}_{ij}} = 0 \quad (13)$$

Ainsi :

$$h(\mathcal{P}_{ij}) = \frac{\Omega}{u(\mathcal{P}_{ij}^*)} \quad (14)$$

$h(\mathcal{P}_{ij})$ n'est donc fonction que de \mathcal{P}_{ij}^* .

Nous verrons par la suite (§ 1.2.3) que les valeurs des \mathcal{P}_{ij} qui maximisent $g(\mathcal{P}_{ij})$ sont celles obtenues lorsque la répartition est désordonnée, c'est pourquoi dès à présent nous utilisons la notation \mathcal{P}_{ij}^* .

Dans l'estimation de la fonction de partition, Guggenheim remplace également la somme (7) par son terme maximal :

$$Q_{\text{conf}} = g(\overline{\mathcal{P}_{ij}}) \exp[-\Phi(\overline{\mathcal{P}_{ij}}) / kT] \quad (15)$$

$g(\overline{\mathcal{P}_{ij}})$ étant défini par la condition :

$$\frac{\partial \ln Q_{\text{conf}}}{\partial \overline{\mathcal{P}_{ij}}} = \frac{\partial \ln g(\overline{\mathcal{P}_{ij}})}{\partial \overline{\mathcal{P}_{ij}}} - \frac{1}{kT} \frac{\partial \Phi}{\partial \overline{\mathcal{P}_{ij}}} = 0 \quad (16)$$

La **fonction de partition** de la solution s'écrit alors :

$$Q_{\text{conf}} = \Omega \frac{u(\overline{\mathcal{P}_{ij}})}{u(\mathcal{P}_{ij}^*)} \exp\left[-\frac{\Phi(\overline{\mathcal{P}_{ij}})}{kT}\right] \quad (17)$$

1.2 Solution binaire de substitution

Soit une solution contenant N_A atomes A et N_B atomes B ; ces atomes, disposés aux nœuds d'un réseau régulier et sans lacunes, sont interchangeable. On admet également, sans tenir compte des distances interatomiques, que le nombre de proches voisins z , ou **nombre de coordination**, est le même pour les atomes dans la solution et les constituants purs ($z = 6$ pour un réseau cubique simple, 8 pour un réseau cubique centré, 12 pour un réseau cubique à faces centrées, de l'ordre de 10 pour un quasi-réseau liquide).

1.2.1 Établissement d'une configuration de la solution

Le support énergétique choisi est la paire de proches voisins, c'est-à-dire l'énergie d'interaction de deux atomes proches voisins. Ainsi, la solution binaire de substitution $A-B$ est-elle constituée de paires AA , BB et AB auxquelles sont attribuées respectivement les énergies ε_{AA} , ε_{BB} et ε_{AB} , supposées, d'une part, indépendantes l'une de l'autre, et d'autre part, indépendantes de leur environnement. L'énergie potentielle de configuration de la solution sera donc une somme des énergies de ces paires, fonction uniquement de leurs nombres.

Une solution contenant $N = N_A + N_B$ atomes disposés sur les sites d'un réseau de nombre de coordination z comprend zN atomes proches voisins ou $zN/2$ paires de proches voisins. Pour une configuration quelconque de la solution, le nombre de paires AB sera posé égal à $z\mathcal{P}$; ainsi le nombre total de proches voisins des atomes A est zN_A dont $z\mathcal{P}$ sont des atomes B . Le tableau 1 présente le décompte de paires d'atomes pour la solution et pour les corps purs.

Les énergies potentielles de configuration sont également données dans le tableau 1 pour A pur et B pur, et pour la solution, on a :

$$\Phi = z\mathcal{P}\left(\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}\varepsilon_{AA} - \frac{1}{2}\varepsilon_{BB}\right) + \frac{z}{2}N_A\varepsilon_{AA} + \frac{z}{2}N_B\varepsilon_{BB} \quad (18)$$

Ainsi, on a :

$$\Delta\Phi = \Phi - \Phi_A - \Phi_B = z\mathcal{P}\left(\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}\varepsilon_{AA} - \frac{1}{2}\varepsilon_{BB}\right) \quad (19)$$

Tableau 1 – Description d'une configuration de la solution binaire de substitution A-B			
Corps	Nature des paires	Nombre	Énergie
solution AB	AB	$z\mathcal{P}$	$z\mathcal{P}\varepsilon_{AB}$
	AA	$\frac{z}{2}(N_A - \mathcal{P})$	$\frac{z}{2}(N_A - \mathcal{P})\varepsilon_{AA}$
	BB	$\frac{z}{2}(N_B - \mathcal{P})$	$\frac{z}{2}(N_B - \mathcal{P})\varepsilon_{BB}$
A pur	AA	$\frac{z}{2}N_A$	$\frac{z}{2}N_A\varepsilon_{AA}$
B pur	BB	$\frac{z}{2}N_B$	$\frac{z}{2}N_B\varepsilon_{BB}$

Les fonctions de partition correspondantes se calculent en introduisant ces valeurs dans les expressions (2) et (3).

Rappelons que dans le modèle utilisé, il n'y a qu'une seule configuration pour les corps purs A et B . Pour la solution, Q_{conf} est une somme étendue à toutes les configurations possibles de $\exp[-\Phi/kT]$; pour N_A , N_B et T donnés, Φ ne dépend que de \mathcal{P} . On peut obtenir toutes les configurations possibles en recherchant le nombre de façons de placer N_A atomes A et N_B atomes B sur les $N_A + N_B$ sites du réseau, soit :

$$\Omega = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!} \quad (20)$$

1.2.2 Modèle des solutions régulières

Dans le traitement de Bragg et Williams, la fonction de partition (8) s'écrit avec la relation (20) :

$$Q_{\text{conf}} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!} \exp\left[-\frac{\Phi(\mathcal{P}^*, N_A, N_B)}{kT}\right] \quad (21)$$

le nombre $z\mathcal{P}^*$ de paires AB correspondant à une répartition désordonnée des atomes A et B .

Le nombre de paires issues de tous les atomes A est zN_A ; la probabilité de trouver un atome B proche voisin d'un atome A est :

$$x_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}$$

Le nombre de paires AB , dans l'hypothèse d'une répartition aléatoire des atomes A et B , est donc :

$$z\mathcal{P}^* = z\frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \quad (22)$$

L'expression (19) s'écrit alors :

$$\Delta_{\text{mix}}\Phi = z\frac{N_A N_B}{N_A + N_B}\left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2}\right) \quad (23)$$

En calculant $\ln\Omega$ à l'aide de l'approximation de Stirling, l'expression (9) de l'enthalpie libre molaire de mélange s'écrit :

$$\Delta_{\text{mix}}G = zN_{\text{Av}}\left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2}\right)x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (24)$$

où x_A et x_B sont respectivement les fractions molaires de A et B dans la solution.

L'énergie d'interchange :

$$\lambda = zN_{\text{Av}}\left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2}\right) \quad (25)$$

est, d'après nos hypothèses, indépendante des fractions molaires de A et B . Si, de plus, nous considérons que λ ne dépend pas de la température, les expressions de l'entropie et de l'enthalpie de mélange se déduisent immédiatement :

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (26)$$

$$\Delta_{\text{mix}}H = \lambda x_A x_B \quad (27)$$

De telles expressions des grandeurs thermodynamiques de mélange définissent le modèle des **solutions strictement régulières**.

Le modèle des **solutions idéales** en est un cas particulier pour $\lambda = 0$

L'enthalpie libre d'excès d'une solution régulière s'écrit :

$$\Delta_{\text{mix}}G^{xs} = \Delta_{\text{mix}}H = \lambda x_A x_B \quad (28)$$

Le coefficient d'activité de A , γ_A , est déduit de l'enthalpie libre partielle d'excès de mélange de A , $\Delta_{\text{mix}}G_A^{xs}$ par la relation :

$$\overline{\Delta_{\text{mix}}G_A^{xs}} = RT \ln \gamma_A = \lambda x_B^2 \quad (29)$$

Le modèle des solutions régulières permet de traduire les écarts à l'idéalité d'une solution en termes d'interaction : en effet, si la solution présente une déviation positive par rapport à l'idéalité, l'inégalité :

$$\varepsilon_{AB} > \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$$

correspond à une tendance à la ségrégation des atomes A et B . Inversement, si la solution présente une déviation négative par rapport à l'idéalité, il y a une tendance à l'association des atomes A et B et à la formation de composés définis.

1.2.3 Traitement de Guggenheim ou quasi chimique

Le traitement de Guggenheim permet, en supprimant l'hypothèse de répartition au hasard, de tenir compte des énergies d'interaction pour déterminer la configuration moyenne de la solution.

Revenons à l'expression (7) de la fonction de partition de configuration de la solution :

$$Q_{\text{conf}} = \sum_{\mathcal{P}} g(\mathcal{P}, N_A, N_B) \exp\left[-\frac{\Phi(\mathcal{P}, N_A, N_B)}{kT}\right] \quad (30)$$

Parmi toutes les configurations, il en existe un certain nombre $g(\mathcal{P}, N_A, N_B)$ possédant la même énergie potentielle Φ . En effet, en se plaçant au point de vue énergétique, la permutation des paires AA entre elles, des paires BB entre elles, des paires AB entre elles et des paires BA entre elles laisse inchangée l'énergie potentielle de configuration. La distinction faite entre les paires AB et les paires BA signifie que les énergies de paires sont considérées comme orientées de telle sorte que nous distinguons deux types d'occupation AB et BA . Le nombre de permutations entre ces paires à énergie Φ constante est :

$$u(\mathcal{P}, N_A, N_B) = \frac{[(z/2)(N_A + N_B)]!}{[(z/2)(N_A - \bar{\mathcal{P}})]! [(z/2)\bar{\mathcal{P}}]! [(z/2)(N_B - \bar{\mathcal{P}})]!} \quad (31)$$

Le **facteur de normalisation** h introduit par Guggenheim est défini par (12) en tenant compte de (20) :

$$\sum_{\mathcal{P}} g(\mathcal{P}, N_A, N_B) = \sum_{\mathcal{P}} h(N_A, N_B) u(N_A, N_B, \mathcal{P}) = \Omega = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$$

En utilisant la formule de Stirling et avec (31) :

$$\begin{aligned} \ln g(N_A, N_B, \mathcal{P}) &= \ln h(N_A, N_B) + \frac{z}{2}(N_A + N_B) \ln\left[\frac{z}{2}(N_A + N_B)\right] \\ &\quad - \frac{z}{2}(N_A - \bar{\mathcal{P}}) \ln\left[\frac{z}{2}(N_A - \bar{\mathcal{P}})\right] - z\bar{\mathcal{P}} \ln\left[\frac{z}{2}\bar{\mathcal{P}}\right] - \frac{z}{2}(N_B - \bar{\mathcal{P}}) \ln\left[\frac{z}{2}(N_B - \bar{\mathcal{P}})\right] \end{aligned}$$

on obtient :

$$\frac{\partial \ln g(N_A, N_B, \mathcal{P})}{\partial \bar{\mathcal{P}}} = \frac{z}{2} \ln\left[\frac{z}{2}(N_A - \bar{\mathcal{P}})\right] - z \ln\left[\frac{z}{2}\bar{\mathcal{P}}\right] + \frac{z}{2} \ln\left[\frac{z}{2}(N_B - \bar{\mathcal{P}})\right]$$

Cette expression est nulle si $z\bar{\mathcal{P}}$ satisfait à l'équation (22). Le nombre de paires AB qui maximise $g(N_A, N_B, \mathcal{P})$ selon la condition (13) est donc identique à celui déterminé dans le cas d'une distribution complètement désordonnée des atomes (§ 1.1.3). La valeur (14) du facteur de normalisation h s'écrit :

$$h(N_A, N_B) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \frac{1}{u(\bar{\mathcal{P}}^*, N_A, N_B)}$$

Dans l'estimation de la fonction de partition (30) de la solution, Guggenheim remplace la somme par son terme maximal (15), soit :

$$Q_{\text{conf}} = g(\bar{\mathcal{P}}, N_A, N_B) \exp\left[-\frac{\Phi(\bar{\mathcal{P}}, N_A, N_B)}{kT}\right]$$

En tenant compte des expressions (18) et (25), la définition (16) de $(\bar{\mathcal{P}})$ conduit à :

$$\frac{z}{2} \ln\left[\frac{z}{2}(N_A - \bar{\mathcal{P}})\right] - z \ln\left[\frac{z}{2}\bar{\mathcal{P}}\right] + \frac{z}{2} \ln\left[\frac{z}{2}(N_B - \bar{\mathcal{P}})\right] - \frac{\lambda}{RT} = 0$$

Cette équation, qui donne le nombre de paires $z\bar{\mathcal{P}}$ correspondant à la *configuration moyenne* de la solution, peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\bar{\mathcal{P}}^2}{(N_A - \bar{\mathcal{P}})(N_B - \bar{\mathcal{P}})} = \exp\left[-\frac{2\lambda}{zRT}\right] \quad (32)$$

qui rappelle celle de la constante d'équilibre chimique :



Cette analogie est à l'origine du qualificatif que porte ce modèle : quasi chimique.

Il est important de noter que la configuration moyenne de la solution, déterminée par $\bar{\mathcal{P}}$, dépend de l'énergie d'interchange λ et de la température T .

Le **fonction de partition** de configuration (17) s'écrit finalement :

$$Q_{\text{conf}} = \frac{(N_A + N_B) u(\bar{\mathcal{P}}, N_A, N_B)}{N_A! N_B! u(\bar{\mathcal{P}}^*, N_A, N_B)} \exp\left[-\frac{\Phi(\bar{\mathcal{P}}, N_A, N_B)}{kT}\right]$$

soit, en utilisant l'approximation de Stirling et compte tenu de (31) :

$$\begin{aligned} \ln Q_{\text{conf}} &= (N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B \\ &\quad + \ln u(\bar{\mathcal{P}}, N_A, N_B) - \ln u(\bar{\mathcal{P}}^*, N_A, N_B) - \frac{1}{kT} \Phi(\bar{\mathcal{P}}, N_A, N_B) \end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned} \ln u &= \frac{z}{2}(N_A + N_B) \ln\left[\frac{z}{2}(N_A + N_B)\right] - \frac{z}{2}(N_A - \bar{\mathcal{P}}) \ln\left[\frac{z}{2}(N_A - \bar{\mathcal{P}})\right] \\ &\quad - z\bar{\mathcal{P}} \ln\left[\frac{z}{2}\bar{\mathcal{P}}\right] - \frac{z}{2}(N_B - \bar{\mathcal{P}}) \ln\left[\frac{z}{2}(N_B - \bar{\mathcal{P}})\right] \end{aligned}$$

Les **grandeurs thermodynamiques de mélange** sont déduites de l'expression de $\ln Q_{\text{conf}}$ par l'intermédiaire des relations (4) et (6). En particulier, l'enthalpie de mélange $\Delta_{\text{mix}} H$ peut être calculée de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} H &= \frac{\partial(\Delta_{\text{mix}} G/T)}{\partial(1/T)} = -\frac{N_{\text{Av}} k}{N_A + N_B} \frac{\partial(\ln Q_{\text{conf}} - \ln Q_{\text{conf}}^{\text{conf}} - \ln Q_{\text{B}}^{\text{conf}})}{\partial(1/T)} \\ \Delta_{\text{mix}} H &= -\frac{N_{\text{Av}}}{N_A + N_B} \left[-\Phi(\bar{\mathcal{P}}, N_A, N_B) + \Phi_A + \Phi_B + k \frac{\partial \ln Q_{\text{conf}}}{\partial \bar{\mathcal{P}}} \frac{\partial \bar{\mathcal{P}}}{\partial(1/T)} \right] \end{aligned}$$

Φ , Φ_A et Φ_B étant calculés par les expressions (18) et du tableau 1. L'hypothèse de maximisation élimine le terme relatif à $\bar{\mathcal{P}}$, si bien que l'**enthalpie de mélange** s'écrit :

$$\Delta_{\text{mix}} H = \frac{\lambda \bar{\mathcal{P}}}{N_A + N_B} \quad (33)$$

où $\bar{\mathcal{P}}$ est solution de l'équation (32) et λ défini par l'équation (25).

L'**enthalpie libre de mélange** est la somme de deux termes :

$$\Delta_{\text{mix}} G = \Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}} + \Delta_{\text{mix}} G^{\text{xs}} \quad (34)$$

avec $\Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ enthalpie libre de mélange idéal ;

$$\Delta_{\text{mix}} G^{\text{xs}} = RT \frac{z}{2} \left(x_A \ln \frac{N_A - \bar{\mathcal{P}}}{N_A - \bar{\mathcal{P}}^*} + x_B \ln \frac{N_B - \bar{\mathcal{P}}}{N_B - \bar{\mathcal{P}}^*} \right) \text{ enthalpie libre de}$$

mélange d'excès, $\bar{\mathcal{P}}^*$ et $\bar{\mathcal{P}}$ étant donnés respectivement par les relations (22) et (32).

Les **enthalpies libres partielles** d'excès de mélange des constituants A et B dans la solution A-B se déduisent de cette relation :

$$\left. \begin{aligned} \overline{\Delta_{\text{mix}} G_A^{xs}} &= RT \ln \gamma_A = z \frac{RT}{2} \ln \frac{N_A - \overline{\mathcal{P}}}{N_A - \overline{\mathcal{P}}^*} \\ \overline{\Delta_{\text{mix}} G_B^{xs}} &= RT \ln \gamma_B = z \frac{RT}{2} \ln \frac{N_B - \overline{\mathcal{P}}}{N_B - \overline{\mathcal{P}}^*} \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

L'**entropie de mélange** $\Delta_{\text{mix}} S = (\Delta_{\text{mix}} H - \Delta_{\text{mix}} G)/T$, dont la formule analytique est complexe, présente, outre l'*entropie idéale*, une *entropie d'excès* due à la configuration non désordonnée de la solution. Le coefficient d'activité γ_A traduit également cet effet, car $(N_A - \overline{\mathcal{P}})/(N_B - \overline{\mathcal{P}}^*)$ n'est autre que le rapport du nombre de paires AA pour une configuration *quasi chimique*, à celui des paires AA pour une répartition *complètement désordonnée*.

L'enthalpie de mélange, proportionnelle au nombre de paires AB d'après (33), est une image de la variation de la configuration moyenne (nombre de paires AB à l'équilibre) en fonction de la fraction molaire. Comme le montre l'équation (32), $\overline{\mathcal{P}}$ dépend de λ , c'est-à-dire des interactions propres à un système. En particulier, si $\lambda < 0$, ce modèle augmente le nombre de paires AB par rapport à une distribution complètement désordonnée des atomes ; par contre, il le diminue si $\lambda > 0$. Autrement dit, en reliant les énergies d'interaction à la configuration moyenne de la solution, ce modèle accentue soit la tendance à la formation d'une phase intermédiaire, soit la tendance à la ségrégation des deux constituants de la solution. Cependant, il reste bien imparfait pour traduire les résultats expérimentaux obtenus dans les solutions : les grandeurs thermodynamiques dont il peut rendre compte doivent être symétriques par rapport à $x = 0,5$, ce qui est rarement le cas et, de plus, on a négligé d'autres contributions à l'entropie que l'entropie d'excès de configuration, notamment l'entropie de vibration.

1.3 Solutions interstitielles : solution de carbone dans le fer

L'importance de la structure des phases à plusieurs constituants est rarement mise en évidence dans les ouvrages de thermodynamique des solutions. L'exemple particulier de l'**austénite** que nous allons traiter montre d'ailleurs qu'il est difficile de présenter de façon générale l'influence de ce facteur. Il faut donc, en reprenant le canevas général de l'établissement des modèles d'interaction présenté dans le paragraphe 1.1, établir, pour chaque structure envisagée, la formulation des calculs conduisant aux expressions analytiques des grandeurs thermodynamiques de mélange.

1.3.1 Description structurale de l'austénite

Le réseau cubique à faces centrées (c.f.c.) du fer γ comporte des sites interstitiels tétraédriques et octaédriques (figure 1).

Pour des raisons d'encombrement, nous considérons que seuls les sites octaédriques du réseau du fer peuvent être occupés par les atomes de carbone. Certaines mesures de diffraction neutronique et de frottement interne ont permis de confirmer cette hypothèse.

L'analyse de la structure c.f.c. permet de dégager les caractéristiques suivantes :

- à chaque site du réseau c.f.c. correspond un site interstitiel octaédrique ;
- un site du réseau c.f.c. est entouré de $z = 12$ sites du réseau c.f.c. (figure 1b) et de $z' = 6$ sites du réseau interstitiel octaédrique (figure 1a) ;
- un site du réseau interstitiel est entouré de $z = 12$ sites du réseau interstitiel et de $z' = 6$ sites du réseau c.f.c.

Les sites du réseau c.f.c. sont tous occupés par des atomes de fer ; ceux du réseau interstitiel octaédrique sont partiellement occupés

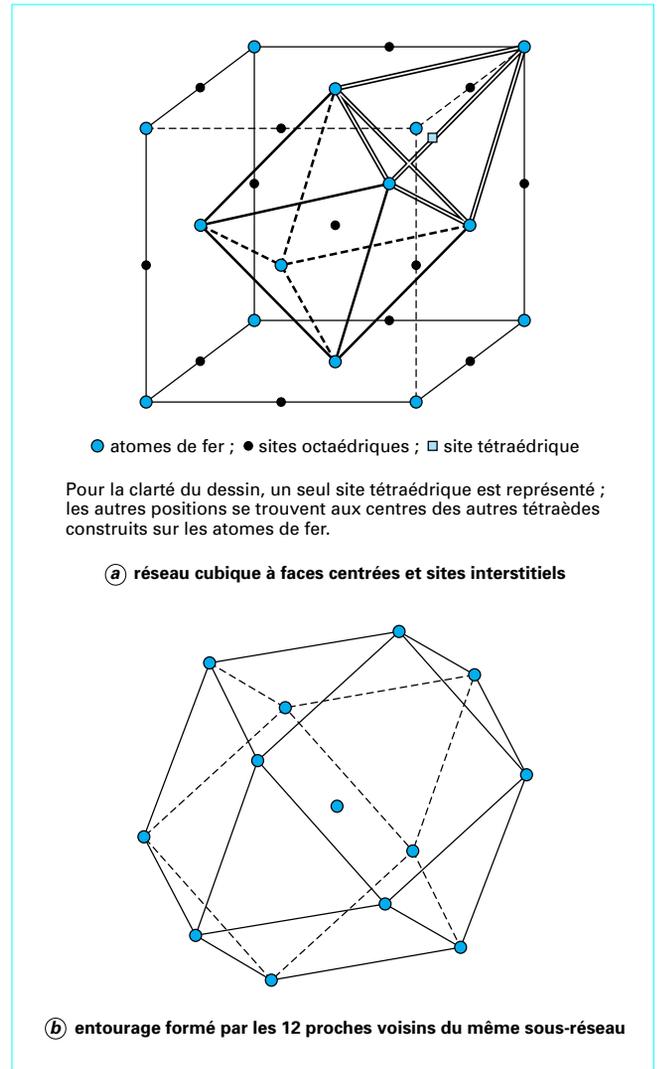


Figure 1 - Structure de l'austénite

par des atomes de carbone. Les sites interstitiels inoccupés sont appelés **lacunes** ; nous les désignerons par le symbole \square . Cette description impose la contrainte suivante :

$$N_{\text{Fe}} = N_{\text{C}} + N_{\square} \quad (36)$$

1.3.2 Description d'une configuration de la solution

Dans la solution solide considérée, dont le **support énergétique élémentaire est la paire** (§ 1.1.2), il existe divers types de paires. Le tableau 2 présente la description en paires de la solution et des éléments purs. Le terme $z^{\mathcal{P}}$ désigne le nombre de paires C- \square sur le réseau interstitiel.

Pour le **graphite pur**, on ne peut admettre que l'énergie de liaison ϵ_{CC}^0 soit la même que celle de deux voisins carbonés en position interstitielle dans le fer c.f.c.

Tableau 2 – Description d'une configuration de la solution interstitielle Fe-C

Corps	Nature des paires	Réseau	Nombre	Énergie
Solution Fe - C	Fe - Fe	c.f.c.	$\frac{z}{2} N_{Fe}$	$\frac{z}{2} N_{Fe} \varepsilon_{FeFe}$
	□ - C	interstitiel	$z \mathcal{P}$	$z \mathcal{P} \varepsilon_{\square C}$
	□ - □	interstitiel	$\frac{z}{2} (N_{Fe} - N_C - \mathcal{P})$	$\frac{z}{2} (N_{Fe} - N_C - 3) \varepsilon_{\square \square}$
	C - C	interstitiel	$\frac{z}{2} (N_C - \mathcal{P})$	$\frac{z}{2} (N_C - 3) \varepsilon_{CC}$
	Fe - C	c.f.c./interstitiel	$z' N_C$	$z' N_C \varepsilon_{FeC}$
	Fe - □	c.f.c./interstitiel	$z' (N_{Fe} - N_C)$	$z' (N_{Fe} - N_C) \varepsilon_{Fe \square}$
Fer pur	Fe - Fe	c.f.c.	$\frac{z}{2} N_{Fe}$	$\frac{z}{2} N_{Fe} \varepsilon_{FeFe}$
	Fe - □	c.f.c./interstitiel	$z' N_{Fe}$	$z' N_{Fe} \varepsilon_{Fe \square}$
	□ - □	interstitiel	$\frac{z}{2} N_{Fe}$	$\frac{z}{2} N_{Fe} \varepsilon_{\square \square}$
Graphite	C - C	hexagonal compact	$\frac{z}{2} N_C$	$\frac{z}{2} N_C \varepsilon_{CC}$

L'énergie potentielle de configuration de la solution peut s'écrire, en tenant compte des valeurs respectives de z et z' :

$$\Phi = 6 N_{Fe} (\varepsilon_{FeFe} + \varepsilon_{\square \square} + \varepsilon_{Fe \square}) + 6 N_C (\varepsilon_{CC} + \varepsilon_{FeC} - \varepsilon_{Fe \square} - \varepsilon_{\square \square}) + 6 \mathcal{P} (2 \varepsilon_{\square C} - \varepsilon_{\square \square} - \varepsilon_{CC})$$

Les énergies potentielles de configurations des corps purs sont :

$$\Phi_{Fe} = 6 N_{Fe} (\varepsilon_{FeFe} + \varepsilon_{\square \square} + \varepsilon_{Fe \square})$$

$$\Phi_C = 6 N_C \varepsilon_{CC}^0$$

L'expression de $\Delta_{mix} \Phi = \Phi - \Phi_{Fe} - \Phi_C$ s'écrit :

$$\Delta_{mix} \Phi = 6 N_C (\varepsilon_{CC} - \varepsilon_{CC}^0 + \varepsilon_{FeC} - \varepsilon_{Fe \square} - \varepsilon_{\square \square}) + 6 \mathcal{P} (2 \varepsilon_{\square C} - \varepsilon_{\square \square} - \varepsilon_{CC}) \quad (37)$$

L'enthalpie libre de mélange est définie par :

$$\Delta_{mix} G' = -kT (\ln Q_{conf} - \ln Q_{Fe} - \ln Q_C)$$

avec :

$$Q_{conf} = \sum_{conf} \exp\left[-\frac{\Phi}{kT}\right] = \sum_{\mathcal{P}} g(\mathcal{P}) \exp\left[-\frac{\Phi(\mathcal{P})}{kT}\right] \quad (38)$$

$$\text{et : } Q_{Fe} = \exp\left[-\frac{\Phi_{Fe}}{kT}\right]; \quad Q_C = \exp\left[-\frac{\Phi_C}{kT}\right]$$

Le nombre maximal de termes $g(\mathcal{P})$ dans la somme de l'expression (38) est le nombre de combinaisons possibles entre les diverses espèces de chaque réseau ; c'est-à-dire le nombre de

façons de placer N_{Fe} atomes de fer sur les N_{Fe} sites que comporte le réseau c.f.c. et N_C atomes de carbone sur les N_{Fe} sites du réseau interstitiel, soit :

$$\sum_{\mathcal{P}} g(\mathcal{P}) = \Omega = \frac{N_{Fe}!}{N_{Fe}! N_C! (N_{Fe} - N_C)!} \quad (39)$$

1.3.3 Traitement de Bragg et Williams

Dans cette approximation (§ 1.1.3), la fonction de partition de configuration de la solution est donnée par l'équation (8). Le nombre de paires $z \mathcal{P}^*$ est obtenu comme au paragraphe 1.2.2 en supposant une répartition désordonnée des atomes de carbone et des lacunes sur le réseau interstitiel :

$$z \mathcal{P}^* = \frac{z N_C (N_{Fe} - N_C)}{N_{Fe}} \quad (40)$$

Compte tenu des relations (9) et (39), l'enthalpie libre de mélange, rapportée à une mole de solution Fe-C, s'écrit alors en fonction des fractions molaires :

$$x_C = \frac{N_C}{N_{Fe} + N_C} \quad \text{et} \quad x_{Fe} = \frac{N_{Fe}}{N_{Fe} + N_C}$$

$$\Delta_{mix} G = RT [x_C \ln x_C + (x_{Fe} - x_C) \ln (x_{Fe} - x_C) - x_{Fe} \ln x_{Fe}] + \frac{N_{Av}}{N_{Fe} + N_C} \Delta_{mix} \Phi \quad (41)$$

où $\Delta_{mix} \Phi$ est obtenu à l'aide de la relation (37).

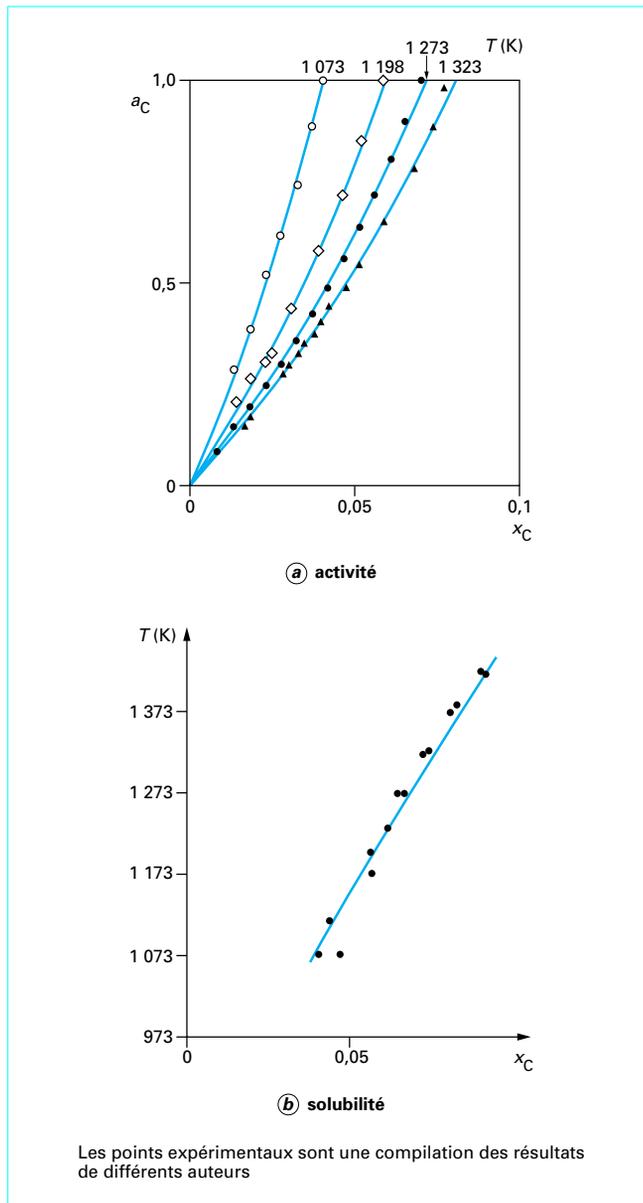


Figure 2 – Comparaison des valeurs calculées de l'activité et de la solubilité du carbone dans l'austénite avec les données expérimentales

Les énergies potentielles comme la configuration moyenne, sont indépendantes de la température ; ainsi l'**enthalpie de mélange** (10) s'écrit-elle en fonction des fractions molaires x_C et x_{Fe} :

$$\Delta_{mix}H = 6 N_{Av} x_C (2\epsilon_{\square C} + \epsilon_{FeC} - \epsilon_{Fe\square} - 2\epsilon_{\square\square} - \epsilon_{CC}^0) - 6 N_{Av} \frac{x_C^2}{x_{Fe}} (2\epsilon_{\square C} - \epsilon_{\square\square} - \epsilon_{CC}) \quad (42)$$

L'**entropie de mélange** (11) s'écrit :

$$\Delta_{mix}S = -R [x_C \ln x_C + (x_{Fe} - x_C) \ln (x_{Fe} - x_C) - x_{Fe} \ln x_{Fe}] \quad (43)$$

Cette expression est celle de l'entropie idéale d'une solution interstitielle du type γ Fe-C (austénite).

L'expression de l'enthalpie de mélange (42) peut se mettre sous la forme analytique :

$$\Delta_{mix}H = \mathcal{A} x_C + \mathfrak{B} \frac{x_C^2}{x_{Fe}}$$

où le terme \mathcal{A} correspond à l'énergie de dissolution du graphite dans le fer pur et le terme \mathfrak{B} à l'énergie de rapprochement de deux atomes de carbone en solution dans le fer pour former une paire C-C.

L'enthalpie libre partielle du carbone se met sous la forme :

$$\overline{\Delta_{mix}G_C} = RT \ln a_C = \mathcal{A} + 2\mathfrak{B} \frac{x_C}{x_{Fe}} + RT \ln \frac{x_C}{1 - 2x_C}$$

avec a_C activité du carbone.

Les résultats expérimentaux sont convenablement représentés par une telle relation à condition d'adopter des lois de variation linéaire des paramètres \mathcal{A} et \mathfrak{B} avec la température. Il est alors possible de déduire la courbe de solubilité du carbone dans le fer γ (figure 2) [7].

1.4 Mélanges de sels fondus

Les modèles statistiques appliqués aux solutions ioniques sont de même nature que ceux utilisés pour les alliages métalliques. C'est l'introduction de la nature des espèces élémentaires (les ions spécifiques de tels mélanges) qui conduit à des formulations un peu différentes. Nous nous proposons de traiter le cas d'un mélange de sels fondus à anion commun : NaCl-KCl (figure 3).

Selon l'hypothèse de Temkin [8], la solution de sels fondus que nous envisageons est constituée à l'état liquide de deux quasi-réseaux, un réseau anionique et un réseau cationique, qui s'interpénètrent et dont les nombres de coordination supposés constants sont z et z' ($z = 12$ et $z' = 6$ dans le cas de la solution NaCl-KCl). Un cation est entouré de z cations sur le réseau cationique et de z' anions sur le réseau anionique. Les paires de proches voisins à considérer sont : Cl-Cl, Na-Na, K-K, Na-K, Cl-Na et Cl-K.

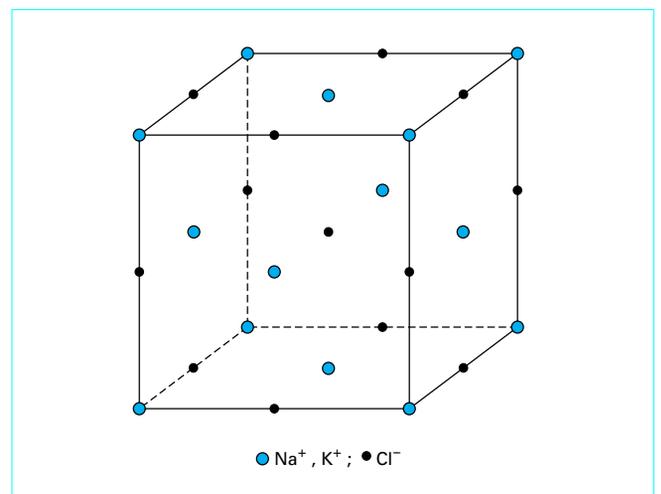


Figure 3 – Structure d'une solution NaCl-KCl

Tableau 3 – Description d'une configuration de la solution NaCl-KCl

Corps	Nature des paires	Réseau	Nombre	Énergie
Solution NaCl-KCl	Cl-Cl	anionique	$\frac{z}{2}N$	$\frac{z}{2}N\epsilon_{ClCl}$
	Na-Na	cationique	$\frac{z}{2}(n-\mathcal{P})$	$\frac{z}{2}(n-\mathcal{P})\epsilon_{NaNa}$
	K-K	cationique	$\frac{z}{2}(n'-\mathcal{P})$	$\frac{z}{2}(n'-\mathcal{P})\epsilon_{KK}$
	Na-K	cationique	$z\mathcal{P}$	$z\mathcal{P}\epsilon_{NaK}$
	Na-Cl	anionique/cationique	$z'n$	$z'n\epsilon_{NaCl}$
	K-Cl	anionique/cationique	$z'n'$	$z'n'\epsilon_{KCl}$
NaCl pur	Cl-Cl	anionique	$\frac{z}{2}n$	$\frac{z}{2}n\epsilon_{ClCl}$
	Na-Na	cationique	$\frac{z}{2}n$	$\frac{z}{2}n\epsilon_{NaNa}$
	Na-Cl	anionique/cationique	$z'n$	$z'n\epsilon_{NaCl}$
KCl pur	Cl-Cl	anionique	$\frac{z}{2}n'$	$\frac{z}{2}n'\epsilon_{ClCl}$
	K-K	cationique	$\frac{z}{2}n'$	$\frac{z}{2}n'\epsilon_{KK}$
	K-Cl	anionique/cationique	$z'n'$	$z'n'\epsilon_{KCl}$

Si le mélange envisagé est obtenu à partir de n molécules de NaCl et de n' molécules de KCl, deux relations de bilan doivent être vérifiées :

$$n + n' = n_{Na^+} + n_{K^+} = n_{Cl^-} = N \quad (44)$$

où N désigne le nombre de sites anioniques ou cationiques.

Le tableau 3 présente une configuration possible de la solution NaCl-KCl ; $z\mathcal{P}$ désigne le nombre de paires Na-K sur le réseau cationique.

Les **énergies potentielles** de configuration de la solution NaCl-KCl, de NaCl et KCl purs sont respectivement :

$$\Phi = \frac{z}{2}N\epsilon_{ClCl} + \frac{z}{2}n\epsilon_{NaNa} + \frac{z}{2}n'\epsilon_{KK} + z'n\epsilon_{NaCl} + z'n'\epsilon_{KCl} + z\mathcal{P}\left(\epsilon_{NaK} - \frac{\epsilon_{NaNa} + \epsilon_{KK}}{2}\right)$$

$$\Phi_{NaCl} = \frac{z}{2}n(\epsilon_{ClCl} + \epsilon_{NaNa}) + z'n\epsilon_{NaCl}$$

$$\Phi_{KCl} = \frac{z}{2}n'(\epsilon_{ClCl} + \epsilon_{KK}) + z'n'\epsilon_{KCl}$$

Le terme $\Delta_{mix}\Phi = \Phi - \Phi_{NaCl} - \Phi_{KCl}$ s'écrit, compte tenu des bilans (44) :

$$\Delta\Phi = z\mathcal{P}\left(\epsilon_{NaK} - \frac{\epsilon_{NaNa} + \epsilon_{KK}}{2}\right) \quad (45)$$

Le nombre total de configurations de la solution est le nombre de façons de placer N ions Cl^- sur les N sites du réseau cationique, n ions Na^+ et n' ions K^+ sur les N sites du réseau anionique, soit :

$$\Omega = \frac{N!}{n!n'} \quad (46)$$

Dans l'hypothèse de Bragg et Williams (§ 1.1.3), le nombre de paires Na-K est calculé en supposant une répartition désordonnée des ions Na^+ et K^+ sur les sites du réseau cationique, soit :

$$z\mathcal{P} = z\frac{nn'}{N}$$

L'**enthalpie libre de mélange** déduite de la relation (9) s'écrit alors, rapportée à une mole de solution NaCl-KCl :

$$\Delta_{mix}G = RT [x\ln x + (1-x)\ln(1-x)] + \lambda x(1-x)$$

$$\text{avec } x = \frac{n}{N} = \frac{n_{Na^+}}{n_{Na^+} + n_{Cl^-}} \text{ et } \lambda = zN_{Av}\left(\epsilon_{NaK} - \frac{\epsilon_{NaNa} + \epsilon_{KK}}{2}\right)$$

Le paramètre λ provient d'interactions cation-cation, donc d'interactions au niveau de la deuxième couche de proches voisins, et cette énergie sera faible ; effectivement, l'ordre de grandeur des enthalpies de mélange de sels fondus à anion commun est de 200 à 1 000 J.mol⁻¹ pour $x = 0,5$.

L'analyse des résultats expérimentaux obtenus dans les mélanges de sels fondus montre qu'il est généralement nécessaire d'introduire une variation linéaire du paramètre λ avec la fraction molaire. L'utilisation du modèle quasi chimique permet alors une représentation très satisfaisante des résultats expérimentaux [9].

Le traitement que nous avons développé dans le cas d'un mélange de sels fondus à anion commun est aisément transposable au cas de sels à cation commun (NaBr-NaCl, par exemple) ; il peut également être développé dans le cas d'un système réciproque de sels fondus du type NaCl-KBr.

1.5 Transformations ordre-désordre dans un réseau cubique centré. Traitement de Bragg et Williams

Dans un réseau cubique centré, lorsque sont prises en compte les interactions de premiers et de deuxièmes voisins, les structures et surstructures possibles sont A2 (Fd3c, prototype w), B2 (prototype CsCl), B32 (prototype NaTl) et DO₃ (prototype Fe₃Al) (tableau 4). Dans ce paragraphe, nous allons étudier une des transformations ordre-désordre qui peut se produire : celle qui correspond au passage de la structure ordonnée B2 (figure 4) à la structure désordonnée A2.

■ Afin de pouvoir décrire les surstructures indiquées, le réseau cubique centré peut être décomposé en quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées dont les sites sont désignés par α, β, γ et δ comme le montre la figure 5. Il est important de noter que les paires joignant les atomes placés sur les sites α et β ainsi que γ et δ sont des paires de deuxièmes voisins. Les nombres de sites $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sont tous égaux à $N/4$, N désignant le nombre total de sites du réseau que l'on suppose tous occupés par des atomes. Si x_A et x_B désignent respectivement les fractions molaires des éléments A et B dans le mélange et x_i^α la probabilité d'occupation des sites α par le constituant i (définie par la relation $x_i^\alpha = N_i^\alpha / N^\alpha$), les bilans suivant doivent être respectés :

$$x_A = (x_A^\alpha + x_A^\beta + x_A^\gamma + x_A^\delta) / 4 \text{ et } x_B = (x_B^\alpha + x_B^\beta + x_B^\gamma + x_B^\delta) / 4 \quad (47)$$

■ Les énergies molaires de A et B purs de structure A2, calculées dans un modèle de premiers et de deuxièmes voisins, s'écrivent respectivement :

$$E_A^0 = 4 N_{Av} \varepsilon_{AA}^{(1)} + 3 N_{Av} \varepsilon_{AA}^{(2)} \text{ et } E_B^0 = 4 N_{Av} \varepsilon_{BB}^{(1)} + 3 N_{Av} \varepsilon_{BB}^{(2)}$$

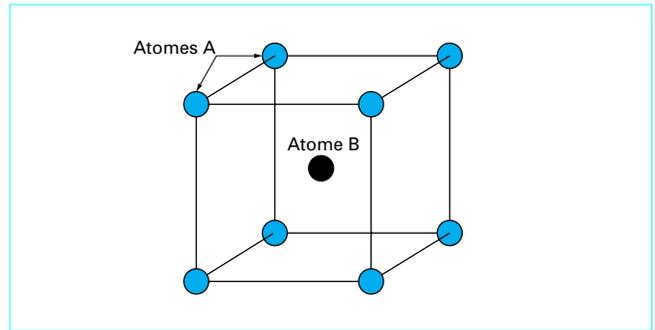


Figure 4 – Structure B2 pour la stœchiométrie 1:1

puisque les nombres de premiers et de seconds voisins sont respectivement de 8 et de 6. ε_{ij}^k désigne l'énergie d'une paire $i-j$ de $k^{\text{ième}}$ voisins.

L'énergie molaire de la phase s'écrit, en fonction des probabilités de paires de premiers et de deuxièmes voisins qui sont désignées respectivement par $y_{ij}^{\alpha\gamma}$ et $z_{ij}^{\alpha\gamma}$:

$$E = N_{Av} [(y_{AA}^{\alpha\gamma} + y_{AA}^{\alpha\delta} + y_{AA}^{\beta\gamma} + y_{AA}^{\beta\delta}) \varepsilon_{AA}^{(1)} + (y_{BB}^{\alpha\gamma} + y_{BB}^{\alpha\delta} + y_{BB}^{\beta\gamma} + y_{BB}^{\beta\delta}) \varepsilon_{BB}^{(1)} + (y_{AB}^{\alpha\gamma} + y_{BA}^{\alpha\gamma} + y_{AB}^{\alpha\delta} + y_{BA}^{\alpha\delta} + y_{AB}^{\beta\gamma} + y_{BA}^{\beta\gamma} + y_{AB}^{\beta\delta} + y_{BA}^{\beta\delta}) \varepsilon_{AB}^{(1)}] + \frac{3}{2} N_{Av} [(z_{AA}^{\alpha\beta} + z_{AA}^{\gamma\delta}) \varepsilon_{AA}^{(2)} + (z_{BB}^{\alpha\beta} + z_{BB}^{\gamma\delta}) \varepsilon_{BB}^{(2)} + (z_{AB}^{\alpha\beta} + z_{BA}^{\alpha\beta} + z_{AB}^{\gamma\delta} + z_{BA}^{\gamma\delta}) \varepsilon_{AB}^{(2)}]$$

L'énergie molaire de mélange est obtenue par :

$$\Delta_{\text{mix}} E = E - x_A E_A^0 - x_B E_B^0$$

● Pour effectuer et simplifier ce calcul, il convient de remplacer x_A et x_B par les probabilités de sites, puis de tenir compte des relations qui lient les probabilités de sites aux probabilités de paires :

$$x_i^\alpha = y_{ij}^{\alpha\gamma} + y_{ii}^{\alpha\gamma} = z_{ij}^{\alpha\beta} + z_{ii}^{\alpha\beta}$$

Il vient alors :

$$\Delta_{\text{mix}} E = N_{Av} (y_{AB}^{\alpha\gamma} + y_{BA}^{\alpha\gamma} + y_{AB}^{\alpha\delta} + y_{BA}^{\alpha\delta} + y_{AB}^{\beta\gamma} + y_{BA}^{\beta\gamma} + y_{AB}^{\beta\delta} + y_{BA}^{\beta\delta}) \Delta \varepsilon_{AB}^{(1)} + \frac{3 N_{Av}}{2} (z_{AB}^{\alpha\beta} + z_{BA}^{\alpha\beta} + z_{AB}^{\gamma\delta} + z_{BA}^{\gamma\delta}) \Delta \varepsilon_{AB}^{(2)}$$

Tableau 4 – Caractérisation des structures cristallines

Phase	Symbole de Pearson (1)	Groupe d'espace (1)	Notation « Strukturbericht »	Prototype
désordonnée c.f.c. ou corps pur c.f.c.	cF4	Fm $\bar{3}$ m	A1	Cu
ordonnée, c.f.c. A ₃ B	cP4	Pm $\bar{3}$ m	L1 ₂	AuCu ₃
ordonnée, c.f.c. AB	tP2	P4/mmm	L1 ₀	AuCu
désordonnée c.c. ou corps pur c.c.	Cl2	Im $\bar{3}$ m	A2	W
ordonnée, c.c., AB	cP2	Pm $\bar{3}$ m	B2	CsCl
ordonnée, c.c., AB	cF16	Fd $\bar{3}$ m	B32	NaTl
ordonnée, c.c., A ₃ B	cF16	Fm $\bar{3}$ m	D0 ₃	BiF ₃

(1) Ces deux caractérisations ne sont pas utilisées dans ce texte.

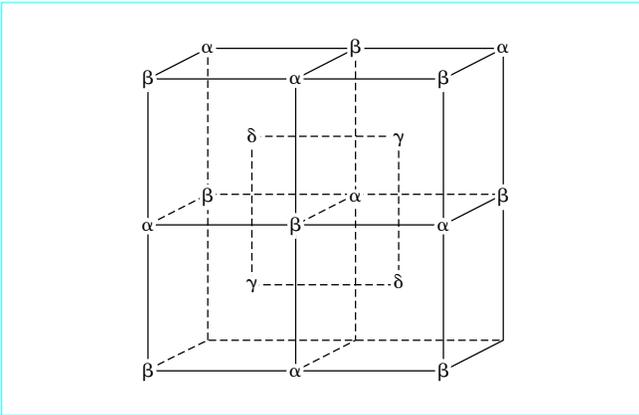


Figure 5 – Décomposition du réseau cubique centré en quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées dont les sites sont désignés respectivement par α , β , γ et δ

avec
$$\Delta\varepsilon_{AB}^{(1)} = \varepsilon_{AB}^{(1)} - \frac{\varepsilon_{AA}^{(1)} + \varepsilon_{BB}^{(1)}}{2}$$

et
$$\Delta\varepsilon_{AB}^{(2)} = \varepsilon_{AB}^{(2)} - \frac{\varepsilon_{AA}^{(2)} + \varepsilon_{BB}^{(2)}}{2}$$

● Dans le **traitement de Bragg et Williams**, les probabilités de paires sont des produits de probabilités de point (ou par site) ; ainsi, par exemple :

$$y_{ij}^{\alpha\gamma} = x_i^\alpha x_j^\gamma \quad \text{et} \quad z_{ij}^{\beta\delta} = x_i^\beta x_j^\delta$$

Dans la structure B2, les occupations des sites sont telles que :

$$x_i^\alpha = x_i^\beta \neq x_i^\gamma = x_i^\delta$$

Définissons le paramètre d'ordre à longue distance η par la relation :

$$\eta = x_A^\alpha - x_A^\gamma$$

Le tableau 5 présente les probabilités d'occupation des sites en fonction de x_A et de η :

si $\eta = 0$, la phase est désordonnée à longue distance ;

si $\eta = 1$ et $x_A = 0,5$, la phase B2 est parfaitement ordonnée.

L'énergie molaire de mélange de la phase B2 partiellement ordonnée s'écrit, compte tenu des probabilités d'occupation de sites :

$$\Delta_{\text{mix}} E = 4 N_{\text{Av}} \Delta\varepsilon_{AB}^{(1)} \left[\left(x_A + \frac{\eta}{2} \right) \left(1 - x_A + \frac{\eta}{2} \right) + \left(x_A - \frac{\eta}{2} \right) \left(1 - x_A - \frac{\eta}{2} \right) \right] + 3 N_{\text{Av}} \Delta\varepsilon_{AB}^{(2)} \left[\left(x_A + \frac{\eta}{2} \right) \left(1 - x_A - \frac{\eta}{2} \right) + \left(x_A - \frac{\eta}{2} \right) \left(1 - x_A + \frac{\eta}{2} \right) \right]$$

En simplifiant cette expression et en assimilant $\Delta_{\text{mix}} H$ et $\Delta_{\text{mix}} E$, il vient :

$$\Delta_{\text{mix}} H = 4 N_{\text{Av}} \Delta\varepsilon_{AB}^{(1)} \left[2x_A(1-x_A) + \frac{\eta^2}{2} \right] + 3 N_{\text{Av}} \Delta\varepsilon_{AB}^{(2)} \left[2x_A(1-x_A) - \frac{\eta^2}{2} \right] \quad (48)$$

Les valeurs des **énergies d'interactions de paires** ne sont pas quelconques. En effet, pour que la phase stœchiométrique B2 soit la phase la plus stable à $T = 0$ K (état de base), il faut que les inégalités suivantes soient vérifiées :

$$\Delta\varepsilon_{AB}^{(1)} < 0$$

et
$$\Delta\varepsilon_{AB}^{(2)} > \frac{2}{3} \Delta\varepsilon_{AB}^{(1)}$$

■ L'entropie non molaire d'une phase, comportant plusieurs sous-réseaux, s'écrit :

$$S' = k \ln \Omega = k \ln (\Omega_\alpha \Omega_\beta \Omega_\gamma \Omega_\delta)$$

Ω_α par exemple, désigne le nombre de façons de placer les atomes A et les atomes B sur les sites α .

Le nombre total de configurations Ω de la phase décrite en sous-réseaux s'écrit donc :

$$\Omega = \frac{N_A^{\alpha!} N_B^{\alpha!}}{N_A^{\alpha!} N_B^{\alpha!}} \frac{N_B^{\beta!}}{N_B^{\beta!} N_B^{\beta!}} \frac{N_A^{\gamma!}}{N_A^{\gamma!} N_B^{\gamma!}} \frac{N_B^{\delta!}}{N_A^{\delta!} N_B^{\delta!}}$$

L'approximation de Stirling est utilisée pour calculer $\ln \Omega$.

L'entropie de configuration de la solution solide s'écrit alors :

$$S' = -k \left(N_A^\alpha \ln \frac{N_A^\alpha}{N} + N_B^\alpha \ln \frac{N_B^\alpha}{N} + N_A^\beta \ln \frac{N_A^\beta}{N} + N_B^\beta \ln \frac{N_B^\beta}{N} + N_A^\gamma \ln \frac{N_A^\gamma}{N} + N_B^\gamma \ln \frac{N_B^\gamma}{N} + N_A^\delta \ln \frac{N_A^\delta}{N} + N_B^\delta \ln \frac{N_B^\delta}{N} \right)$$

L'entropie molaire de configuration est :

$$S = \frac{N_{\text{Av}} S'}{N_A + N_B}$$

avec $N_A + N_B = N$.

L'entropie molaire de mélange est identique à S , car les entropies molaires de configuration de A et B purs dans la structure A2 sont nulles ; ainsi, l'entropie molaire de mélange s'écrit-elle en fonction des probabilités d'occupation des sites :

$$\Delta_{\text{mix}} S = -\frac{N_{\text{Av}} k}{4} \left(x_A^\alpha \ln x_A^\alpha + x_B^\alpha \ln x_B^\alpha + x_A^\beta \ln x_A^\beta + x_B^\beta \ln x_B^\beta + x_A^\gamma \ln x_A^\gamma + x_B^\gamma \ln x_B^\gamma + x_A^\delta \ln x_A^\delta + x_B^\delta \ln x_B^\delta \right)$$

Tableau 5 – Probabilités d'occupation des sites d'une phase partiellement ordonnée de structure B2

Sites	α	β	γ	δ
A	$x_A^\alpha = x_A + \frac{\eta}{2}$	$x_A^\beta = x_A + \frac{\eta}{2}$	$x_A^\gamma = x_A - \frac{\eta}{2}$	$x_A^\delta = x_A - \frac{\eta}{2}$
B	$x_B^\alpha = 1 - x_A - \frac{\eta}{2}$	$x_B^\beta = 1 - x_A - \frac{\eta}{2}$	$x_B^\gamma = 1 - x_A + \frac{\eta}{2}$	$x_B^\delta = 1 - x_A + \frac{\eta}{2}$

En remplaçant, dans cette expression les probabilités d'occupation de sites par leurs expressions en fonction de x_A et de η (tableau 4), l'entropie molaire de mélange de la phase B2 partiellement ordonnée s'écrit :

$$\Delta_{\text{mix}}S = -\frac{N_{\text{Av}}k}{2} \left[\left(x_A + \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(x_A + \frac{\eta}{2} \right) + \left(1 - x_A + \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(1 - x_A + \frac{\eta}{2} \right) \right. \\ \left. + \left(x_A - \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(x_A - \frac{\eta}{2} \right) + \left(1 - x_A - \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(1 - x_A - \frac{\eta}{2} \right) \right] \quad (49)$$

Compte tenu de ce que nous avons supposé dans le paragraphe 1.1.3, nous assimilons l'enthalpie libre molaire $\Delta_{\text{mix}}G$ et l'énergie libre molaire $\Delta_{\text{mix}}F$, ainsi :

$$\Delta_{\text{mix}}G = \Delta_{\text{mix}}H - T\Delta_{\text{mix}}S$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = 4N_{\text{Av}}\Delta\varepsilon_{\text{AB}}^{(1)} \left[2x_A(1-x_A) + \frac{\eta^2}{2} \right] + 3N_{\text{Av}}\Delta\varepsilon_{\text{AB}}^{(2)} \left[2x_A(1-x_A) - \frac{\eta^2}{2} \right] \\ + \frac{N_{\text{Av}}kT}{2} \left[\left(x_A + \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(x_A + \frac{\eta}{2} \right) + \left(1 - x_A + \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(1 - x_A + \frac{\eta}{2} \right) \right. \\ \left. + \left(x_A - \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(x_A - \frac{\eta}{2} \right) + \left(1 - x_A - \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(1 - x_A - \frac{\eta}{2} \right) \right] \quad (50)$$

La condition d'équilibre de la phase B2 partiellement ordonnée conduit à minimiser l'enthalpie libre du système par rapport à η , x_A étant constante. Si l'on choisit comme état de référence de l'enthalpie libre du système les enthalpies libres de A et B purs de structure A2, il revient au même de minimiser $\Delta_{\text{mix}}G$ par rapport à η soit :

$$N_{\text{Av}}(4\Delta\varepsilon_{\text{AB}}^{(1)} - 3\Delta\varepsilon_{\text{AB}}^{(2)})\eta + \frac{N_{\text{Av}}kT}{4} \ln \frac{\left(x_A + \frac{\eta}{2} \right) \left(1 - x_A + \frac{\eta}{2} \right)}{\left(x_A - \frac{\eta}{2} \right) \left(1 - x_A - \frac{\eta}{2} \right)} = 0 \quad (51)$$

Notons que $\eta = 0$ est toujours solution de cette équation, mais, selon la température, cette solution correspond :

— à un équilibre **stable**, si $\left(\frac{d^2\Delta_{\text{mix}}G}{d\eta^2} \right)_{\eta=0} > 0$:

— à un équilibre **instable**, si : $\left(\frac{d^2\Delta_{\text{mix}}G}{d\eta^2} \right)_{\eta=0} < 0$.

Pour $x_A = 0,5$ et pour $\Delta\varepsilon_{\text{AB}}^{(2)}/\Delta\varepsilon_{\text{AB}}^{(1)} = 1/2$, les courbes de la figure 6 présentent l'enthalpie libre de mélange (50) en fonction de η , pour diverses valeurs de la température, et la courbe de la figure 7 les valeurs de η solution de l'équation (51), c'est-à-dire à l'équilibre, en fonction de la température.

■ La **transformation ordre-désordre** B2/A2 apparaît du deuxième ordre thermodynamique puisque le paramètre d'ordre η évolue continûment de 1 à 0 lorsque la température augmente.

La **température critique** $T_{\text{B2/A2}}$ est obtenue en annulant la dérivée seconde de la fonction $\Delta_{\text{mix}}G$ en $\eta = 0$. La dérivée seconde de la fonction $\Delta_{\text{mix}}G$ par rapport à η est :

$$\frac{d^2\Delta_{\text{mix}}G}{d\eta^2} = N_{\text{Av}}(4\Delta\varepsilon_{\text{AB}}^{(1)} - 3\Delta\varepsilon_{\text{AB}}^{(2)}) \\ + \frac{N_{\text{Av}}kT}{8} \left[\frac{1}{x_A + (\eta/2)} + \frac{1}{1 - x_A + (\eta/2)} + \frac{1}{x_A - (\eta/2)} + \frac{1}{1 - x_A - (\eta/2)} \right],$$

elle s'écrit en $\eta = 0$:

$$\left(\frac{d^2\Delta_{\text{mix}}G}{d\eta^2} \right)_{\eta=0} = N_{\text{Av}}(4\Delta\varepsilon_{\text{AB}}^{(1)} - 3\Delta\varepsilon_{\text{AB}}^{(2)}) + \frac{N_{\text{Av}}kT}{4x_A(1-x_A)} = 0$$

La température de la transformation ordre-désordre est donc :

$$T_{\text{B2/A2}} = -\frac{N_{\text{Av}}(4\Delta\varepsilon_{\text{AB}}^{(1)} - 3\Delta\varepsilon_{\text{AB}}^{(2)})}{4x_A(1-x_A)N_{\text{Av}}k} \quad (52)$$

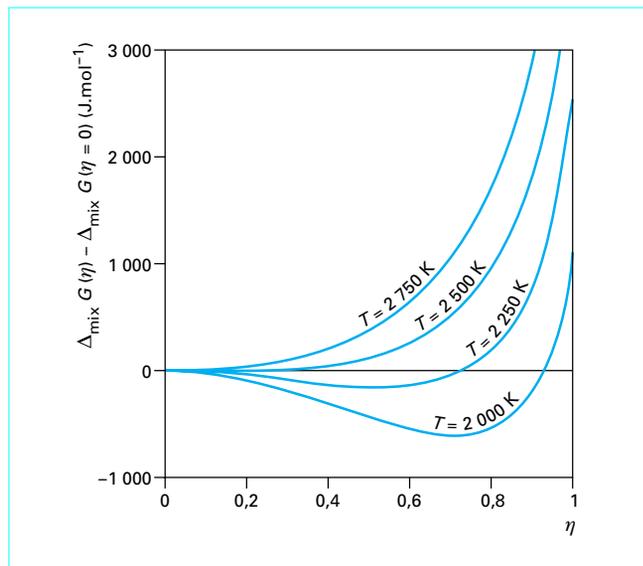


Figure 6 - Enthalpie libre de mélange ($\Delta\varepsilon_{\text{AB}}^{(2)} = \Delta\varepsilon_{\text{AB}}^{(1)}/2$) d'une phase AB stœchiométrique de structure B2 en fonction de η , à diverses températures

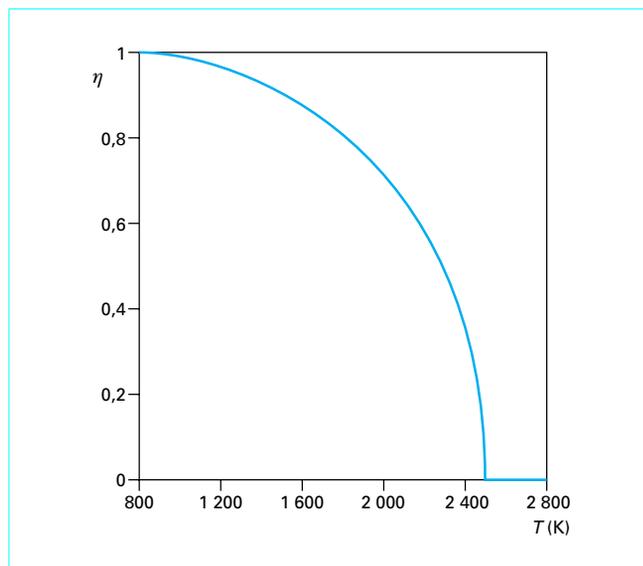


Figure 7 - Évolution du paramètre d'ordre ($\Delta\varepsilon_{\text{AB}}^{(2)} = \Delta\varepsilon_{\text{AB}}^{(1)}/2$) η à l'équilibre d'une phase stœchiométrique AB de structure B2 en fonction de la température

Pour d'autres valeurs des énergies d'interactions de paires, il est possible d'obtenir une transformation ordre-désordre qui soit du premier ordre thermodynamique. Une étude complète des diverses configurations de diagrammes d'équilibre de phases obtenus dans le modèle de Bragg et Williams a été proposée par Inden [10]. Les topologies des diagrammes obtenus sont assez satisfaisantes. Il faut noter toutefois que les valeurs des températures critiques présentent un écart quantitatif, par rapport à des valeurs dites exactes, de l'ordre de 20 %.

Dans le cas de la structure cubique à faces centrées ordonnée, le traitement de Bragg et Williams conduit à un diagramme d'équilibre topologiquement inexact lorsque les interactions entre atomes conduisent à des structures ordonnées à basse température [11].

1.6 Changement de support énergétique

Dans les paragraphes 1.3, 1.5 et 1.6, les systèmes envisagés ont été traités en considérant la paire comme support énergétique élémentaire de la solution (§ 1.1.1). Il est possible d'introduire d'autres supports énergétiques élémentaires. Dans ce cas, une configuration de la solution est décrite en fonction de l'entité de base choisie de sorte que la somme figurant dans l'expression (7) se trouve remplacée par une somme portant sur les supports énergétiques élémentaires, ces derniers devant bien entendu vérifier les hypothèses structurales. Cependant, si le traitement statistique utilisé est celui de Bragg et Williams, l'entropie de configuration est obtenue à partir d'une répartition désordonnée des atomes sur les sites du réseau ou des sous-réseaux définis pour décrire la structure considérée. C'est certainement cette dernière hypothèse qui est à remettre en cause puisque l'on connaît la présence d'ordre à courte distance dans les solutions solides. L'utilisation du traitement quasi-chimique améliore-t-elle les résultats ? Il faut noter que, dans le cas de fortes interactions hétéroatomiques, il conduit à surestimer le nombre de paires $A-B$. Dans le cas du réseau cubique à faces centrées, le modèle quasi-chimique en paires ne permet pas d'obtenir la structure $L1_0$ (prototype AuCu). En effet dans ce modèle, lorsque les interactions de paires hétéroatomiques de premiers voisins $A-B$ sont prédominantes, l'énergie libre la plus basse est obtenue lorsque toutes ces paires sont dans la configuration $A-B$ ce qui n'est pas le cas dans la structure $L1_0$. Par contre un tel arrangement est possible dans la structure $B2$.

Dans les méthodes quasi-chimiques ou de Guggenheim, il est possible de choisir un amas de n sites [6]. Le nombre de configurations est obtenu à partir du nombre de combinaisons W entre les amas normalisés de manière à ce que le nombre total d'états possibles soit égal au nombre total de configurations Ω . Il revient au même d'écrire que, dans la limite de température T infinie, le modèle doit conduire à l'approximation de Bragg et Williams. Ainsi la fonction de partition s'écrit-elle :

$$Q = \Omega \frac{W\{a\}}{W\{a^*\}} \exp\left(-\frac{E\{a\}}{kT}\right) \quad (53)$$

L'ensemble des valeurs des probabilités d'amas $\{a\}$ est obtenu par maximisation de la fonction de partition Q ou minimisation de l'énergie libre $F\{a^*\}$ désigne l'ensemble des probabilités d'amas dans la répartition de Bragg et Williams. Les premiers résultats présentés dans le cas de la structure cubique à faces centrées ordonnée sont inexacts du fait du décompte d'un tétraèdre par site alors qu'il y en a deux. Plus récemment Bell [12-13] a introduit une méthode qu'il désigne par « *constant coupling approximation* », qui n'est autre, dans son approximation entropique, qu'une méthode quasi-chimique. Cet auteur l'a appliquée aux phases cubiques à faces centrées en prenant comme amas un tétraèdre régulier ([12] et aux phases cubiques centrées en prenant comme amas un tétraèdre

irrégulier [13]). Des résultats relativement satisfaisants sont alors obtenus. Néanmoins, la critique la plus sévère que l'on puisse porter à l'approximation quasi-chimique est qu'elle ne permet pas de tenir compte des figures de recouvrement des amas excepté le point.

Les phases liquides ont souvent été traitées à l'aide des modèles que nous avons envisagés en supposant l'existence d'un quasi-réseau. En utilisant comme support énergétique l'atome entouré (l'énergie dépend de l'atome considéré et de la nature des atomes qui l'entourent) [14, 15, 16, 17], des résultats très satisfaisants ont été obtenus particulièrement en utilisant le traitement quasi-chimique.

2. Vers une meilleure approche

2.1 Présentation

Deux méthodes s'avèrent à l'heure actuelle très performantes pour modéliser les solutions solides et les équilibres de phases à température finie. Ce sont la méthode variationnelle des amas (*Cluster Variation Method* : CVM) et les techniques Monte-Carlo.

■ Dans la **méthode Monte-Carlo** [18, 19, 20], les configurations possibles d'un système sont générées par simulation. A température et potentiels chimiques fixés, les atomes sont échangés avec un réservoir d'atomes avec une probabilité qui est définie de manière à ce que, après un nombre suffisant d'échanges d'atomes, l'état d'équilibre du système soit atteint. En ensemble canonique, la température et les compositions étant fixées, les atomes sont échangés deux par deux selon une probabilité adéquate. La méthode Monte-Carlo conduit à la configuration d'équilibre si les simulations sont bien menées :

- le cristal qui est simulé doit contenir un nombre suffisant d'atomes (typiquement de 10^4 à 10^5) ;
- des conditions périodiques doivent être imposées afin d'éviter les effets de surface dus aux dimensions finies du cristal ;
- enfin, un nombre suffisant de configurations doit être généré pour effectuer les moyennes de configuration après que l'équilibre thermique a été obtenu.

Cette méthode permet ainsi d'obtenir les corrélations à courte et longue distance et l'énergie interne du système. Par contre, l'entropie de configuration et l'énergie libre ne sont pas obtenues directement. En effectuant des simulations à partir des hautes températures (état complètement désordonné) ou des basses températures (état parfaitement ordonné), il est possible d'accéder à l'entropie et à l'énergie libre par intégration thermodynamique. Ces traitements sont très performants mais coûteux du point de vue calcul à l'ordinateur.

■ La **méthode variationnelle des amas**, CVM, présente l'avantage d'être une méthode analytique, elle sera donc plus rapide d'utilisation que la méthode Monte-Carlo.

Elle permet de modéliser les grandeurs thermodynamiques, de calculer des températures de transformations ordre-désordre et des diagrammes d'équilibre de phases.

2.2 Théorie de la méthode variationnelle des amas

Cette méthode a été initialement proposée par Kikuchi en 1950 [21], puis développée par l'auteur et ses collaborateurs [22, 23].

Les expressions de l'entropie CVM ont alors été formulées dans divers réseaux plans et dans les réseaux cubiques simples, cubiques à faces centrées [24] et cubique centré [25, 26]. L'idée de base consiste à tenir compte de l'ordre local aussi précisément que possible en exprimant l'entropie de configuration en fonction de probabilités de petits amas d'atomes.

L'énergie interne est écrite sous la forme d'une somme d'interactions d'amas ; dans son expression apparaissent donc les probabilités d'amas. L'énergie libre correspondante est alors minimisée par rapport aux probabilités d'amas.

L'approche originale de Kikuchi pour obtenir la formulation de l'entropie de configuration est essentiellement géométrique. Une telle démarche devient inextricable dès que des amas de taille importante sont choisis.

Nota : de nombreux articles ont été consacrés à la CVM et à la recherche de méthodes analytiques permettant d'obtenir l'expression de l'entropie de configuration dans divers réseaux et diverses approximations d'amas. C'est ainsi que Sanchez et de Fontaine [27, 28], Gratiàs et coll. [29] et Sanchez et coll. [30] ont développé une méthode systématique et générale d'obtention de l'entropie de configuration CVM. Finel [31] a présenté dans son mémoire de thèse une analyse très complète de la CVM.

2.3 Expression de l'entropie de configuration en CVM

Nous avons choisi de montrer à partir d'un argument simple développé par van Baal [24] comment peut être obtenue l'entropie de configuration CVM, en prenant comme amas maximal, dans le réseau cubique à faces centrées, un tétraèdre régulier et, dans le réseau cubique centré, un tétraèdre irrégulier [25, 26]. L'argument simple est que si l'on veut calculer l'entropie de configuration à partir d'une description en amas, il faut tenir compte des figures de recouvrement des amas. Nous donnerons ensuite l'expression générale de l'entropie CVM et son mode d'obtention.

2.3.1 Approximation du tétraèdre dans le réseau cubique à faces centrées

Considérons un réseau cubique à faces centrées (c.f.c.). La figure 8 présente la maille élémentaire et le plus petit amas qui puisse être choisi dans cette structure à savoir un **tétraèdre régulier** constitué de six paires de proches voisins. Cet amas inclut des **sous-amas** : quatre triangles équilatéraux, six paires de premiers voisins et quatre points. L'analyse du réseau c.f.c. permet de déduire qu'il y a deux tétraèdres, deux triangles et six paires de premiers voisins par site du réseau. Deux tétraèdres voisins ont en commun une arête (une paire de premiers voisins). Chaque face du tétraèdre (triangle) appartient en propre au tétraèdre c'est-à-dire n'est pas commune à deux tétraèdres voisins : w_{ijkl} , t_{ijk} , y_{ij} , x_i désignent respectivement les probabilités du tétraèdre dans la configuration $\{ijkl\}$, du triangle dans la configuration $\{ijk\}$, de la paire dans la configuration $\{ij\}$ et du point dans la configuration $\{i\}$. i (j, k, ℓ) désigne soit A ou B dans le cas d'un binaire AB, soit A⁺ ou A⁻ dans le cas d'un constituant magnétique A.

■ Supposons que l'énergie de configuration de la phase contenant N sites soit écrite :

$$E_1 = 2N \sum_{ijkl} w_{ijkl} e'_{ijkl}$$

e'_{ijkl} désigne l'énergie du tétraèdre dans la configuration $\{ijkl\}$, mais il faut noter que cette énergie est celle d'un tétraèdre isolé de ses voisins.

Dans cette écriture de l'énergie totale, nous n'avons pas tenu compte des figures de recouvrement des tétraèdres ; par consé-

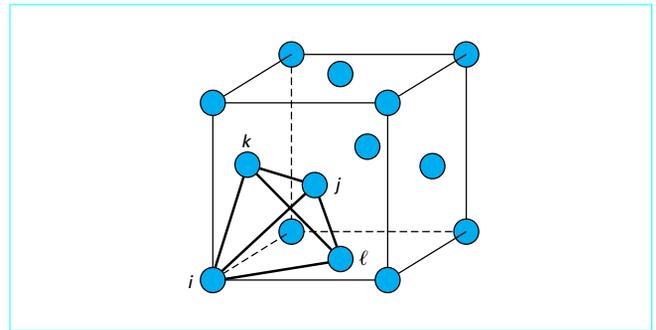


Figure 8 – Maille élémentaire du réseau cubique à faces centrées (c.f.c.) et tétraèdre régulier

quent, l'expression précédente doit être corrigée. Le triangle n'est pas une figure de recouvrement des tétraèdres, donc aucun terme correctif dû au triangle n'apparaîtra dans l'expression de l'énergie. Par contre, la paire de premiers voisins est commune à deux tétraèdres ; dans le décompte de deux tétraèdres par site, apparaissent douze paires de premiers voisins, or nous savons que, par site, il y a seulement six paires de proches voisins, six paires par site ont donc été comptées en trop. Par conséquent, l'expression corrigée de l'énergie s'écrit :

$$E_2 = 2N \sum_{ijkl} w_{ijkl} e'_{ijkl} - 6N \sum_{ij} y_{ij} e'_{ij}$$

e'_{ij} est l'énergie de la paire $i-j$ isolée. Une correction s'impose encore : dans le décompte de deux tétraèdres par site, huit points ont été comptés ; dans le décompte des paires, douze points ont été enlevés ; or, par site, il faut compter un point ; par conséquent, il faut ajouter cinq points par site. La nouvelle expression corrigée est :

$$E = 2N \sum_{ijkl} w_{ijkl} e'_{ijkl} - 6N \sum_{ij} y_{ij} e'_{ij} + 5N \sum_i x_i \epsilon_i$$

Si, N nombre de sites, est égal au nombre d'Avogadro, l'expression précédente donne l'énergie molaire de la phase.

L'entropie de configuration s'écrit, en utilisant la formulation de l'ensemble canonique (§ 1.2.4 en AF 4 060) lorsque l'on suppose que toutes les configurations ont la même énergie E :

$$S = k \ln g$$

g est le nombre de configurations qui conduisent à la valeur de l'énergie E ; ce nombre est obtenu à partir du nombre de façons de combiner les tétraèdres, mais là encore il faut tenir compte des figures de recouvrement que sont la paire de proches voisins et le point.

Compte tenu du calcul précédent de l'énergie, ce nombre g s'écrira :

$$g = \frac{g_w g_x}{g_y}$$

puisque, dans le décompte, on a combiné trop de paires et pas assez de points. Puisque dans le décompte de l'énergie interviennent $2N$ tétraèdres, $6N$ paires et $5N$ points ; les nombres de combinaisons de chacun des sous-amas sont :

$$g_w = \frac{(2N)!}{\prod_{ijkl} (2N w_{ijkl})!} \quad g_y = \frac{(6N)!}{\prod_{ij} (6N y_{ij})!} \quad g_x = \frac{(5N)!}{\prod_i (5N x_i)!}$$

■ En utilisant l'approximation de Stirling, on trouve l'entropie de configuration d'une phase A1 dans l'approximation du tétraèdre :

$$S/Nk = -2 \sum_{ijkl} w_{ijkl} \ln w_{ijkl} + 6 \sum_{ij} y_{ij} \ln y_{ij} - 5 \sum_i x_i \ln x_i \quad (54)$$

Comme précédemment, si $N = N_{Av}$, l'expression précédente est celle de l'entropie molaire. Cette même remarque pourra être faite dans ce qui suit.

Lorsque la température devient élevée, il n'y a plus de corrélations, les probabilités de tétraèdres et de paires sont alors données par des produits de probabilités de point, l'écriture (54) de l'entropie conduit alors à l'entropie obtenue dans le modèle de Bragg et Williams (cf. § 1.2.2, relation (26) dans le cas d'un système binaire) :

$$S/Nk = - \sum_i x_i \ln x_i$$

Les structures ordonnées qui sont le plus souvent observées sur un réseau c.f.c. sont L1₀ (prototype AuCu) et L1₂ (prototype AuCu₃). Il est alors d'usage de décomposer le réseau c.f.c. en quatre sous-réseaux α, β, γ et δ comme le montre la figure 9 afin de positionner les atomes lorsque la phase est ordonnée. Un tétraèdre a chacun de ses sommets sur les sous-réseaux α, β, γ et δ . Le terme de point va donc se scinder en 4 et celui de paires en 6. Ainsi l'entropie de configuration de la surstructure dans laquelle on considère les occupations des sites α, β, γ et δ comme différentes sera :

$$S/Nk = -2 \sum_{ijkl} w_{ijkl} \ln w_{ijkl} + \sum_{\alpha\beta} \sum_{ij} y_{ij}^{\alpha\beta} \ln y_{ij}^{\alpha\beta} - \frac{5}{4} \sum_{\alpha} \sum_i x_i^{\alpha} \ln x_i^{\alpha} \quad (55)$$

2.3.2 Approximation du tétraèdre irrégulier dans le réseau cubique centré

Dans le réseau cubique centré, il est nécessaire de tenir compte des interactions de premiers et de seconds voisins. Le plus petit amas contenant à la fois des paires de premiers et de seconds voisins est un **tétraèdre irrégulier**. La maille élémentaire et ce tétraèdre sont présentés sur la figure 10. Un tétraèdre irrégulier est constitué de quatre triangles isocèles (deux paires de premiers voisins et une paire de seconds voisins), de quatre paires de premiers voisins, de deux paires de seconds voisins et de quatre points. L'analyse de la structure permet de déduire que, par site, il y a six tétraèdres, douze triangles, quatre paires de premiers voisins et trois paires de deuxièmes voisins. Notons également qu'un triangle est commun à deux tétraèdres, qu'une paire de deuxièmes voisins est commune à quatre tétraèdres et qu'une paire de premiers voisins est commune à six tétraèdres. $w_{ijkl}, t_{ijk}, y_{ik}, z_{ij}, x_i$ désignent respectivement les probabilités du tétraèdre dans la configuration $\{ijkl\}$, du triangle dans la configuration $\{ijk\}$, de la paire de premiers voisins dans la configuration $\{ik\}$, de la paire de seconds voisins dans la configuration $\{ij\}$ et du point dans la configuration $\{i\}$. Il faut noter l'importance de la disposition des indices : i et j ainsi que k et ℓ correspondent à des occupations de sites en deuxièmes voisins.

■ L'énergie de configuration est calculée à partir de l'expression :

$$E_1 = 6N \sum_{ijkl} w_{ijkl} \varepsilon_{ijkl}$$

dans laquelle ε_{ijkl} désigne l'énergie du tétraèdre dans la configuration $\{ijkl\}$, isolé de ses voisins. Cette expression est ensuite corrigée pour tenir compte des recouvrements des amas. Après les

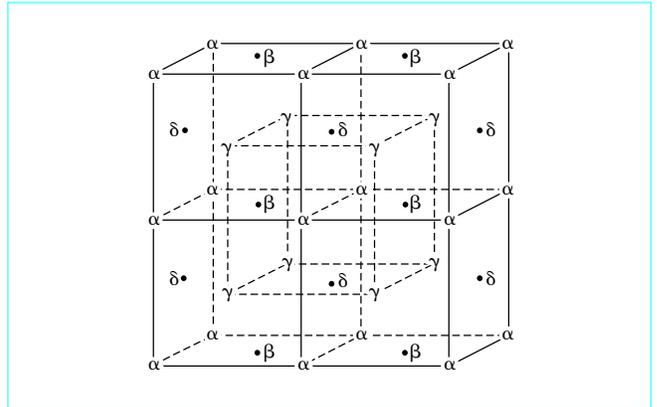


Figure 9 – Décomposition du réseau c.f.c. en quatre sous-réseaux cubiques simples dont les sites sont désignés par α, β, γ et δ

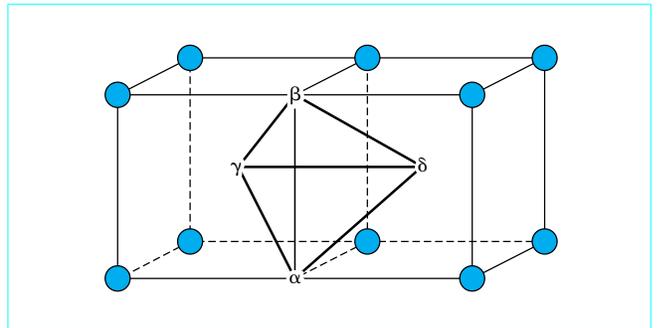


Figure 10 – Tétraèdre irrégulier dans le réseau cubique centré

corrections successives dues aux figures de recouvrement, l'énergie de configuration s'écrit :

$$E = 6N \sum_{ijkl} w_{ijkl} \varepsilon_{ijkl} - 12N \sum_{ijk} t_{ijk} \varepsilon_{ijk} + 3N \sum_{ij} z_{ij} \varepsilon_{ij}^{(2)} + 4N \sum_{ik} y_{ik} \varepsilon_{ik}^{(1)} - N \sum_i x_i \varepsilon_i^{(1)}$$

Calculons le nombre de configurations des tétraèdres, en le corrigeant afin de tenir compte des figures de recouvrement :

$$g = \frac{g_w g_y g_z}{g_t g_x}$$

$$\text{avec } g_w = \frac{(6N!)}{\prod_{ijkl} (6N w_{ijkl})}, \quad g_t = \frac{(12N!)}{\prod_{ijk} (12N t_{ijk})}$$

$$g_z = \frac{(3N!)}{\prod_{ij} (3N z_{ij})}, \quad g_y = \frac{(4N!)}{\prod_{ik} (4N y_{ik})}, \quad g_x = \frac{(N!)}{\prod_i (N x_i)}$$

L'entropie de configuration s'écrit alors :

$$S/(Nk) = -6 \sum_{ijkl} w_{ijkl} \ln w_{ijkl} + 12 \sum_{ijk} t_{ijk} \ln t_{ijk} - 4 \sum_{ik} y_{ik} \ln y_{ik} - 3 \sum_{ij} z_{ij} \ln z_{ij} + \sum_i x_i \ln x_i$$

Cette expression de l'entropie est celle utilisée en phase cubique centrée désordonnée (A2). Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe 1.5, il est d'usage de décomposer le réseau cubique centré en quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées (figure 5 : α, β, γ et δ). La probabilité de point va donc se scinder en quatre, celle de la paire de seconds voisins en deux et celle de la paire de premiers voisins en quatre. L'expression de l'entropie de configuration de la phase ordonnée s'écrit donc :

$$S/(Nk) = -6 \sum_{ijk\ell} w_{ijk\ell} \ln w_{ijk\ell} + 3 \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_{ijk} t_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \ln t_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} - \frac{3}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ij} z_{ij}^{\alpha\beta} \ln z_{ij}^{\alpha\beta} - \sum_{\alpha\gamma} \sum_{ik} y_{ik}^{\alpha\gamma} \ln y_{ik}^{\alpha\gamma} + \frac{1}{4} \sum_i x_i \ln x_i \quad (56)$$

2.3.3 Expression générale de l'entropie CVM

La méthode variationnelle des amas est reliée à un principe variationnel exact de mécanique statistique qui exprime l'énergie libre comme étant le minimum de la fonction :

$$F = \sum_J E(J) X(J) + kT \sum_J X(J) \ln X(J) \quad (57)$$

$X(J)$ représente la probabilité d'une configuration J , $E(J)$ l'énergie de cette configuration.

Lorsque l'on considère un système binaire avec N sites, il y a 2^N configurations d'atomes. La méthode variationnelle des amas permet d'approximer le deuxième terme de l'équation (57) qui est l'entropie de configuration :

$$S = -k \sum_J X(J) \ln X(J)$$

L'opération clé est de dire que ce terme peut s'exprimer en termes de contributions entropiques qui font intervenir des arrangements d'atomes et d'amas finis de N sites du réseau ce qui conduit à écrire l'entropie sous la forme :

$$S = \sum_{I=1}^M S_I$$

S_I désignant l'entropie d'un amas ou d'un sous-amas I .

■ Compte tenu des nombres d'amas et de sous-amas et des figures de recouvrement des amas, cette expression de l'entropie s'écrit :

$$S = -Nk \sum_{I=1}^M m_I a_I \text{Tr}(P_I \ln P_I) \quad (58)$$

— l'indice M caractérise l'amas maximal que l'on a choisi d'utiliser dans le traitement ; à l'indice 1 correspond le plus petit amas c'est-à-dire le point ;

— I est l'indice courant qui désigne un sous-amas de l'amas maximal ;

— P_I désigne une probabilité de l'amas I ;

— la symbolique Tr signifie que l'on sommerait $P_I \ln P_I$ sur toutes les probabilités d'occupation de l'amas I .

Exemple : considérons une phase binaire AB (désordonnée à longue distance).

Pour $I = 1$, il vient :

$$\text{Tr}(P_1 \ln P_1) = x_A \ln x_A + x_B \ln x_B$$

où x_A et x_B sont les fractions molaires des éléments A et B .

Pour $I = 2$, il vient :

$$\text{Tr}(P_2 \ln P_2) = y_{AA} \ln y_{AA} + y_{BB} \ln y_{BB} + y_{AB} \ln y_{AB} + y_{BA} \ln y_{BA}$$

où y_{ij} désigne la probabilité de la paire ij .

— m_I désigne le nombre d'amas de type I par site du réseau et est appelé **multiplicité de l'amas I** ;

— a_I est un coefficient géométrique qui dépend du réseau considéré ; souvent appelés coefficients CVM ;

Ces coefficients CVM peuvent être calculés à partir de :

$$\sum_{I=M}^J a_I q_I^J = 1 \quad (59)$$

relation dans laquelle q_I^J désigne le nombre d'amas du type I qui contiennent un sous-amas du type J .

En fait l'équation (59) définit une relation de récurrence. Lorsque l'on considère l'amas maximal :

$$q_M^M = 1$$

et, par conséquent : $a_M = 1$.

Pour le plus important sous-amas inclus dans l'amas maximal, il vient :

$$q_M^{M-1} a_M + a_{M-1} = 1$$

relation qui permet de déterminer a_{M-1} . Pour le deuxième sous-amas il vient :

$$q_M^{M-2} a_M + q_{M-1}^{M-2} a_{M-1} + a_{M-2} = 1$$

relation qui permet alors de déterminer a_{M-2} et ainsi de suite.

● L'obtention des coefficients a_I nécessite la connaissance des coefficients q_I^J . Dans le cas où l'amas considéré est petit, il est facile d'obtenir ces coefficients et c'est pratiquement ce qui a été fait dans les paragraphes 2.3.1 et 2.3.2. Par contre, lorsque l'amas est plus important, il peut être utile d'utiliser la relation :

$$m_I q_I^J = m_J r_I^J \quad (60)$$

m_I et m_J désignent respectivement les multiplicités des amas I et J et r_I^J le nombre de sous-amas J contenus dans l'amas I , qui, dans la plupart des cas, est aisé à calculer.

● Les remarques suivantes vont permettre un **calcul facile** des coefficients CVM :

— lors du traitement CVM d'une phase, on peut être amené à choisir deux amas maximaux, les coefficients a_M de chacun de ces amas à sont égaux à 1 ;

— les coefficients CVM des amas non inclus dans les amas maximaux sont tous égaux à zéro ;

— les coefficients CVM des amas inclus dans un des amas maximaux et qui appartiennent en propre à cet amas (c'est-à-dire ne sont pas communs à deux amas maximaux) sont égaux à zéro.

Considérons un amas principal M et le premier sous-amas $M-1$ qui appartient à un seul amas M ; compte tenu de la relation (59), il vient :

$$1 + q_M^{M-1} a_{M-1} = 1$$

avec $q_M^{M-1} = 1$ et par conséquent : $a_{M-1} = 0$.

La méthode de calcul des coefficients CVM et des multiplicités peut évidemment être appliquée aux cas étudiés précédemment et permet d'obtenir l'expression de l'entropie de configuration des phases c.f.c. et c.c. dans l'approximation du tétraèdre.

■ Dans la suite, nous allons appliquer les relations précédentes au réseau cubique à faces centrées, lorsque l'on prend en compte deux amas maximaux, le tétraèdre et l'octaèdre (figure 11). Dans le tableau 6, sont présentés dans les colonnes 1 et 5 tous les amas et sous-amas qui doivent être pris en considération avec leurs dénominations (colonnes 2 et 6). Les multiplicités des amas sont portées dans les colonnes 3 et 7. Les coefficients CVM (colonne 4 et 8) ont été obtenus de la manière suivante :

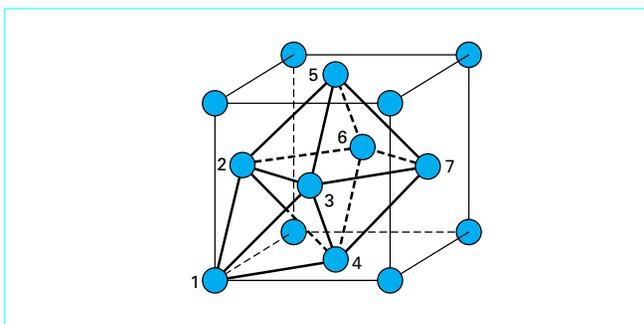


Figure 11 - Tétraèdre et octaèdre dans le réseau c.f.c.

- les coefficients CVM de deux amas maximaux sont égaux à 1 : $a_6 = 1$ et $a_4 = 1$;
- les coefficients CVM des sous-amas qui appartiennent en propre à un des deux amas maximaux sont égaux à zéro ; c'est le cas

pour la paire de seconds voisins (2'), le triangle irrégulier (3'), le tétraèdre irrégulier (4'), le carré (4'') et la pyramide (5) ; tous ces sous-amas appartiennent à un seul octaèdre ; par conséquent $a_{2'} = 0, a_{3'} = 0, a_{4'} = 0, a_{4''} = 0, a_5 = 0$.

Il reste donc à déterminer, par la relation (59), les coefficients CVM du point (1), de la paire de premiers voisins (2) et du triangle équilatéral (3) ; en effet, ce triangle équilatéral est une figure de recouvrement du tétraèdre et de l'octaèdre. Les valeurs de quelques coefficients r_i^j et q_i^j ont été calculées en utilisant la relation (60)

$$r_6^1 = 6 ; r_6^2 = 12 ; r_6^3 = 8 ; q_6^1 = 6 ; q_4^1 = 8 ; q_3^1 = 24 ; q_2^1 = 12 ;$$

$$q_6^2 = 2 ; q_4^2 = 2 ; q_3^2 = 4 ; q_6^3 = 1 ; q_4^3 = 1 .$$

Le coefficient CVM du triangle équilatéral (3) est obtenu par :

$$q_6^3 a_6 + q_4^3 a_4 + a_3 = 1, \text{ donc } a_3 = -1$$

Le coefficient CVM de la paire de premiers voisins (2) est obtenu par :

$$q_6^2 a_6 + q_4^2 a_4 + q_3^2 a_3 + a_2 = 1 \text{ donc } a_2 = +1$$

Tableau 6 – Multiplicité des amas et sous-amas et coefficients CVM dans une approximation CVM d'un tétraèdre et d'un octaèdre en phase c.f.c.

1	2	3	4	5	6	7	8
	I	m_I	a_I		I	m_I	a_I
	6	1	1		3'	12	0
	5	6	0		3	8	-1
	4''	3	0		2'	3	0
	4'	12	0		2	6	1
	4	2	1		1	1	-1

Le coefficient CVM du point est obtenu par :

$$q_6^1 a_6 + q_4^1 a_4 + q_3^1 a_3 + q_2^1 a_2 + a_1 = 1 \text{ donc } a_2 = -1$$

L'expression CVM de l'entropie de configuration en phase c.f.c. désordonnée, dans l'approximation tétraèdre et octaèdre, s'écrit donc par site :

$$S/Nk = - \sum_{ijklmn} o_{ijklmn} \ln o_{ijklmn} - 2 \sum_{ijkl} w_{ijkl} \ln w_{ijkl} + 8 \sum_{ijk} t_{ijk} \ln t_{ijk} - 6 \sum_{ij} y_{ij} \ln y_{ij} + \sum_i x_i \ln x_i \quad (61)$$

o_{ijklmn} est la probabilité pour que l'octaèdre soit dans la configuration $\{ijklmn\}$, les autres termes ont été définis précédemment (§ 2.3.1).

2.4 Comparaison des diverses approximations

Pour comparer les diverses approximations, il est d'usage de calculer, dans chacune de celles-ci, les températures caractéristiques de transitions de phases. Ces températures sont :

- la **température critique de démixtion**, obtenue dans des systèmes présentant des interactions positives par rapport à l'idéalité dites **ferromagnétiques** entre les atomes A et B . Au-dessous de cette température le système présente le phénomène de démixtion ;

- la **température d'Ising**, obtenue dans un constituant magnétique présentant des interactions ferromagnétiques ; elle correspond à la transition ferromagnétique \rightarrow paramagnétique ;

- la **température de transformation ordre-désordre**, par exemple $L1_0 \rightarrow A1$ ou $L1_2 \rightarrow A1$ dans un réseau cubique à faces centrées ou bien $B_2 \rightarrow A_2$ dans un réseau cubique centré ; de telles transformations sont obtenues dans des systèmes présentant des interactions négatives par rapport à l'idéalité dites antiferromagnétiques.

Les tableaux **7** et **8** présentent les résultats obtenus dans le réseau cubique à faces centrées, le tableau **9** dans le réseau cubique centré. Dans ces tableaux, sont indiquées les températures critiques obtenues dans l'approximation de Bragg et Williams, ainsi que dans l'approximation quasi chimique en paires et en tétraèdres. Par ailleurs sont portées les valeurs obtenues de manière dite « exacte » en utilisant des simulations Monte-Carlo. L'analyse des tableaux **7** à **9** montre que l'approximation du tétraèdre en phase cubique faces centrées comme en phase cubique centrée apporte une nette amélioration par rapport aux résultats obtenus dans les approximations de Bragg et Williams et quasi chimique. Il faut signaler que l'augmentation de l'amas n'apporte pas systématiquement une amélioration (par exemple le double tétraèdre par rapport au tétraèdre dans le réseau cubique faces centrées). Finel [31] a montré que, en prenant un amas constitué d'un quadruple tétraèdre plus un octaèdre, on obtenait des solutions non physiques. Par ailleurs, cet auteur a montré que, pour un même niveau d'approximation, l'erreur sur l'énergie libre pouvait être différente selon que l'on considère la phase ordonnée ou la phase désordonnée. C'est ainsi que Finel [31] a calculé la température de la transformation ordre-désordre $L1_0 \rightarrow A1$ en prenant un tétraèdre et un octaèdre comme amas maximal dans la phase $L1_0$ et le quadruple tétraèdre dans la phase $A1$; le résultat alors obtenu est un excellent accord avec celui proposé par Styer [39] en utilisant une méthode basée sur des développements de l'enthalpie libre des phases ordonnée et désordonnée à basse et haute température. De manière générale, il faut choisir un (ou plusieurs) amas, le plus compact possible, qui tienne compte des interactions énergétiques essentielles et que les sites occupés

par l'amas soient représentatifs des surstructures observées dans le réseau. C'est la raison pour laquelle l'amas minimal à considérer en phase cubique à faces centrées est un tétraèdre régulier et en phase cubique centrée, un tétraèdre irrégulier qui prend en compte les interactions de premiers et de seconds voisins. Les coefficients CVM ont été calculés dans un certain nombre de réseaux, hexagonal compact [39], type diamant, type spinel et hexagonal [30], dans les phases $A15$ [41], ainsi que dans certaines phases minérales [40], ou encore dans les supraconducteurs du type $YBa_2Cu_3O_{6+2x}$ [43].

2.5 Méthodes de résolution des équations CVM

2.5.1 Généralités

Lors du traitement des transformations de phases, les chercheurs utilisent généralement un hamiltonien d'Ising pour décrire les interactions dans le système. L'énergie s'écrit alors sous la forme d'une somme d'interactions de paires, de triplets, de quadruplets, etc.

$$E = \sum_{I=1}^M \text{Tr}(P_I \varepsilon_I) \quad (62)$$

ε_I désignant l'énergie de l'amas.

En rappelant que l'entropie s'écrit (58) :

$$S = -Nk \sum_{I=1}^M m_I a_I \text{Tr}(P_I \ln P_I)$$

nous pouvons constater que l'énergie libre, $F = E - TS$, est fonction des diverses probabilités d'amas. A l'équilibre, la fonction *énergie libre* est minimale. Par conséquent, pour calculer l'état d'équilibre du système, il s'agira de minimiser l'énergie libre par rapport aux diverses probabilités d'amas à composition fixée. Cependant, lors du calcul d'un diagramme d'équilibre de phases, les compositions des phases en équilibre ne sont a priori pas connues. Nous serons donc amenés à introduire la fonction grand potentiel Ξ définie par Kikuchi [44].

2.5.2 Grand potentiel et potentiels chimiques effectifs

Lors du calcul d'un diagramme d'équilibre de phases, il s'agit de déterminer les compositions des deux phases à l'équilibre. Lorsque deux phases α et β sont en équilibre, il y a égalité des potentiels chimiques μ_i de chacun des constituants dans chacune des phases. Ces potentiels chimiques sont reliés à l'énergie libre F molaire par la relation :

$$F = \sum_i x_i \mu_i$$

et sont liés entre eux par la relation de Gibbs Duhem :

$$\sum_i x_i d\mu_i = 0$$

Les **potentiels chimiques effectifs** sont définis par :

$$\mu_i^* = \mu_i - \sum_{i=1}^n \mu_i / n \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^n \mu_i^* = 0$$

Tableau 7 – Température critique de démixtion ou température d'Ising en structure cubique à faces centrées rapportée à la température obtenue dans le modèle de Bragg et Williams $T_{BW} = 6|\Delta\varepsilon_{AB}^{(1)}|/k$

Approximation	Amas	T/T_{BW}	Auteur
Bragg-Williams	point	1	
Quasichimique	paire	0,91414	Bethe [32]
CVM	tétraèdre	0,83545	Kikuchi [22]
	double-tétraèdre	0,84045	Sanchez [27]
	tétraèdre + octaèdre	0,83395	Aggarwal et Tanaka [33]
	double tétraèdre + octaèdre	0,82999	Sanchez [27]
	quadruple tétraèdre	0,82659	Finel [31]
« Exacte »	Monte-Carlo	0,809	Cenedese [35]
	Monte-Carlo	0,813	Mouritsen et coll. [34]

Tableau 8 – Température de transformation ordre-désordre du premier ordre en structure cubique à faces centrées. Les valeurs indiquées correspondent à $k T/6|\Delta\varepsilon_{AB}^{(1)}|$

Approximation	Amas	T $L1_0 \rightarrow A1$	T $L1_2 \rightarrow A1$	Auteur
Quasi chimique	tétraèdre 2N	0,1994	0,2027	Bell [12]
CVM	tétraèdre	0,1577	0,1604	van Baal [24]
	tétraèdre + octaèdre	0,1509	0,1568	Finel [31]
« Exacte »	Monte-Carlo	0,147	0,154	Cenedese [35]
	Monte-Carlo		0,1504	Diep et coll. [36]
	Monte-Carlo	0,147	0,153	Binder et coll. [37]

Tableau 9 – Températures d'Ising ou de démixtion ou de transformation ordre-désordre $B2 \rightarrow A2$ en structure cubique centrée rapportée à la température obtenue dans le modèle de Bragg et Williams $T_{BW} = 4|\Delta\varepsilon_{AB}^{(1)}|/k$

Approximation	Amas	T/T_{BW}	Auteur
Bragg-Williams	point	1	
Quasi chimique	paire	0,869	Guggenheim [6]
	tétraèdre	0,844	Kikuchi et Sato [26]
CVM	tétraèdre	0,811	Kikuchi et Sato [26]
« Exacte »	Monte-Carlo	0,787	Cenedese [35]

La première relation correspond simplement à un changement de niveau des potentiels et la deuxième permet de relier de manière simple les potentiels chimiques effectifs, sans passer par une équation différentielle. Le **grand potentiel** est défini par :

$$\Xi = F - \sum_i x_i \mu_i^* = \sum_i x_i \mu_i - \sum_i x_i \mu_i^* = \sum_{i=1}^n \mu_i / n$$

Lorsque deux phases α et β sont en équilibre, on a égalité des potentiels chimiques de chacun des constituants dans chacune des phases et, par conséquent, égalité des potentiels chimiques effectifs et des grands potentiels.

La recherche d'un équilibre de phases sera réalisée en déterminant les valeurs des potentiels chimiques effectifs pour lesquelles les grands potentiels des phases α et β sont identiques [45]. Lors de la résolution des équations CVM, il s'agira non plus de minimiser la fonction F à compositions fixées, mais de minimiser la fonction Ξ à potentiels chimiques effectifs fixés, exprimée par :

$$\Xi = E - TS - \sum_i x_i \mu_i^* \quad (63)$$

L'énergie et l'entropie de configuration (58) et (62) sont fonction des probabilités d'amas. Ces probabilités ne sont pas indépendantes ; elles vérifient des relations de normalisation. De plus les probabilités d'amas différents sont liées par des équations

dites de réduction. Par exemple, dans un système binaire AB traité en paires :

$$x_A + x_B = 1 ; y_{AA} + y_{AB} + y_{BA} + y_{BB} = 1 ;$$

$$x_A = y_{AA} + y_{AB} \text{ et } x_B = y_{BB} + y_{BA}$$

Deux possibilités de minimisation de la fonction Ξ sont envisageables :

— soit minimiser la fonction Ξ par rapport à un certain nombre de variables non indépendantes et tenir compte des relations qui lient les variables en introduisant des paramètres de Lagrange lors de la minimisation ;

— soit faire un choix de variables indépendantes et minimiser la fonction Ξ par rapport à chacune de ces variables indépendantes.

2.5.3 Minimisation par rapport aux probabilités de l'amas maximal

Il s'agit de minimiser la fonction grand potentiel par rapport aux probabilités des amas. Si un seul amas maximal est pris en considération dans l'hypothèse entropique, toutes les probabilités de sous-amas s'expriment en fonction des probabilités de l'amas maximal par des relations de réduction. Lors de la minimisation par rapport aux probabilités de l'amas maximal, un seul paramètre de Lagrange est introduit, qui tient compte de la normalisation de ces probabilités. Nous allons indiquer la procédure suivie dans le cas d'un système comportant des phases basées sur un réseau cubique à faces centrées en utilisant l'approximation du tétraèdre régulier.

Que la phase considérée soit désordonnée (A1) ou ordonnée (L1₂ ou L1₀), considérons les quatre sous-réseaux de sites α, β, γ et δ (figure 9). L'amas maximal choisi est un tétraèdre régulier ayant un sommet dans chacun des sous-réseaux α, β, γ et δ . w_{ijkl} est la probabilité pour que les sites α, β, γ et δ du tétraèdre soient occupés respectivement par les espèces i, j, k et ℓ .

L'énergie de configuration peut être écrite comme une somme d'énergie de tétraèdres :

$$E = 2N \sum_{ijkl} w_{ijkl} \varepsilon_{ijkl} \tag{64}$$

où ε_{ijkl} désigne l'énergie du tétraèdre $ijkl$ obtenue lorsque l'on considère les figures du recouvrement (tétraèdre non isolé de ses voisins).

En tenant compte de la décomposition du réseau en quatre sous-réseaux, l'expression de l'entropie de configuration, est donnée par l'équation (55) :

$$S/Nk_B = -2 \sum_{ijkl} L(w_{ijkl}) + \sum_{\alpha\beta} \sum_{ij} L(y_{ij}^{\alpha\beta}) - \frac{5}{4} \sum_{\alpha} \sum_i L(x_i^{\alpha}) \tag{65}$$

avec $L(x) = x \ln x - x$

Les probabilités de tétraèdres sont liées par la relation de normalisation :

$$\sum_{ijkl} w_{ijkl} = 1 \tag{66}$$

et les relations de réduction s'écrivent :

$$x_i^{\alpha} = \sum_{jkl} w_{ijkl} ; y_{ij}^{\alpha\beta} = \sum_{kl} w_{ijkl} \tag{67}$$

La composition globale x_i de l'élément i s'exprime en fonction des probabilités d'occupation des sites α, β, γ et δ par :

$$x_i = (x_i^{\alpha} + x_i^{\beta} + x_i^{\gamma} + x_i^{\delta})/4$$

La relation (63) s'écrit :

$$\Xi = E - TS - \sum_i x_i \mu_i^* = E - TS - \frac{1}{4} \sum_{ijkl} (\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_{\ell}^*) w_{ijkl} \tag{68}$$

Minimiser Ξ compte tenu de la relation de normalisation (66) revient à minimiser la fonction suivante par rapport aux probabilités de tétraèdre :

$$\Phi = 2N \sum_{ijkl} \varepsilon_{ijkl} w_{ijkl} - NkT \left[-2 \sum_{ijkl} L(w_{ijkl}) + \sum_{\alpha\beta} \sum_{ij} L(y_{ij}^{\alpha\beta}) - \frac{5}{4} \sum_{\alpha} \sum_i L(x_i^{\alpha}) - 1 \right] - \frac{1}{4} \sum_{ijkl} (\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_{\ell}^*) w_{ijkl} + \lambda \left(1 - \sum_{ijkl} w_{ijkl} \right)$$

λ est un paramètre de Lagrange.

Compte tenu des équations de réduction, la dérivée Φ' s'écrit :

$$\Phi' = 2N\varepsilon_{ijkl} - NkT \left[-2 \ln w_{ijkl} + \ln Y_{ijkl} - \frac{5}{4} \ln X_{ijkl} \right] - \frac{1}{4} (\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_{\ell}^*) - \lambda = 0$$

avec :

$$Y_{ijkl} = \prod_{\alpha\beta} y_{ij}^{\alpha\beta} \text{ et } X_{ijkl} = \prod_{\alpha} x_i^{\alpha} \tag{69}$$

En résolvant cette équation, il vient :

$$w_{ijkl} = w_{ijkl}^{\circ} \exp(\lambda/2NkT) \tag{70}$$

$$w_{ijkl}^{\circ} = Y_{ijkl}^{1/2} X_{ijkl}^{5/8} \exp(-\varepsilon_{ijkl}/kT) \exp[(\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_{\ell}^*)/(8NkT)] \tag{71}$$

Le paramètre de Lagrange λ est calculé en utilisant la relation de normalisation (66) soit :

$$\exp(\lambda/2NkT) = 1 / \sum_{ijkl} w_{ijkl}^{\circ} \tag{72}$$

Pour obtenir les valeurs de probabilités w_{ijkl} , il faut utiliser une méthode d'itération car, en effet, ne sont connues ni les valeurs de X_{ijkl} ni celles de Y_{ijkl} .

La méthode de résolution mise au point par Kikuchi [44, 45] est appelée **méthode d'itération naturelle**. Le processus itératif est le suivant. La température et les potentiels chimiques sont fixés. On donne des valeurs initiales aux probabilités de point x_i^{α} et aux probabilités de paires $y_{ij}^{\alpha\beta}$. Le processus itératif peut commencer :

- (1) calcul des X_{ijkl} et Y_{ijkl} cf. (69)
- (2) calcul des w_{ijkl}° cf. (71)
- (3) calcul du paramètre de Lagrange..... cf. (72)
- (4) calcul des $w_{ijkl} = w_{ijkl}^{\circ} \exp(\lambda/2NkT)$ cf. (70)
- (5) calcul des valeurs de sortie des probabilités de point et de paires cf. (67)
- (6) le processus itératif est repris en (1), en prenant comme valeurs initiales les valeurs de sortie précédente jusqu'à ce que : $|w_{ijkl}^{Nitr} - w_{ijkl}^{Nitr-1}|$ soit inférieur à la précision choisie, $Nitr$ désignant le nombre d'itérations effectuées.

Lorsque la convergence est atteinte, le grand potentiel Ω est égal au paramètre de Lagrange λ [44].

En général, le processus itératif converge quelles que soient les valeurs initiales pourvu qu'elles respectent les conditions imposées par la structure de la phase recherchée. Évidemment, il converge d'autant plus rapidement que les valeurs initiales sont proches des valeurs à l'équilibre. Dans la structure cubique centrée, en prenant comme amas maximal le tétraèdre irrégulier, le calcul se mène de manière similaire.

2.5.4 Minimisation par rapport aux fonctions de corrélation

■ Dans un **système binaire** $A-B$, les sites du réseau sont occupés soit par un atome A soit par un atome B .

Définissons un **nombre d'occupation** $\sigma(p)$ qui caractérise l'occupation d'un site :

- si le site est occupé par un atome A : $\sigma(p) = 1$;
- si le site est occupé par un atome B : $\sigma(p) = -1$.

Définissons maintenant l'**opérateur** :

$$\Gamma_i(p) = \frac{1}{2}[1 + i\sigma(p)]$$

dans lequel i prend la valeur 1 pour le constituant A et la valeur -1 pour le constituant B . Ainsi, $\Gamma_i(p)$ prend la valeur 1 si l'espèce i occupe le site p du réseau, sinon il prend la valeur 0. La probabilité de point i (fraction molaire de i simplement) est une valeur moyenne sur toutes les configurations de point :

$$x_i = \langle \Gamma_i(p) \rangle \quad \text{soit :} \quad x_i = \langle \frac{1}{2}[1 + i\sigma(p)] \rangle = \frac{1}{2}[1 + i \langle \sigma(p) \rangle]$$

Définissons la **fonction de corrélation de point** par :

$$\xi_1 = \langle \sigma(p) \rangle$$

ainsi :

$$x_i = \frac{1}{2}(1 + i\xi_1) \quad (\text{indice : } i = A \text{ ou } B, \text{ opérateur : } i = 1 \text{ ou } -1).$$

La probabilité de paire ij est une valeur moyenne sur toutes les configurations de paires :

$$p_{ij} = \langle \Gamma_i(p_1)\Gamma_j(p_2) \rangle \quad \text{soit :} \quad p_{ij} = \langle \frac{1}{2}[1 + i\sigma(p_1)]\frac{1}{2}[1 + j\sigma(p_2)] \rangle$$

Définissons la **fonction de corrélation de paire** par :

$$\xi_2 = \langle \sigma(p_1)\sigma(p_2) \rangle$$

Il vient alors :

$$p_{ij} = \frac{1}{4}[1 + (i+j)\xi_1 + ij\xi_2]$$

(indice : $i = A$ ou B , opérateur : $i = 1$ ou -1).

De manière générale, la probabilité d'un amas de r sites dans une configuration $\{i, j, \dots, k\}$ s'écrit :

$$p_{ij\dots k}(r) = \langle \Gamma_i(p_1)\Gamma_j(p_2)\dots\Gamma_k(p_r) \rangle$$

Définissons la **fonction de corrélation d'un amas de r sites** par :

$$\xi_r = \langle \sigma(p_1)\sigma(p_2)\dots\sigma(p_r) \rangle$$

Il vient alors si tous les sites et sous-amas sont équivalents :

$$p_{ij\dots k}(r) = \frac{1}{2^r}[1 + v_{ij\dots k}(r, 1)\xi_1 + v_{ij\dots k}(r, 2)\xi_2 + v_{ij\dots k}(r, r)\xi_r] \quad (73)$$

avec :

$$v_{ij\dots k}(r, 1) = i + j + \dots + k, \quad v_{ij\dots k}(r, 2) = ij + \dots + ik + jk,$$

$$v_{j\dots k}(r, r) = ij\dots k$$

$$\text{et } \sum_{i, j, \dots, k} v_{ij\dots k}(r, 1) = 0, \quad \sum_{i, j, \dots, k} v_{ij\dots k}(r, 2) = 0, \quad \sum_{i, j, \dots, k} v_{j\dots k}(r, r) = 0$$

car les valeurs prises par i, j, \dots, k sont soit $+1$ soit -1 .

Le lecteur trouvera, dans les publications de Sanchez et de Fontaine [27, 28], les expressions de ces coefficients pour divers amas dans la structure cubique à faces centrées désordonnée $A1$.

La relation (73) n'est valable que si tous les sites, les paires, les amas de $r-2$, $r-1$ sites sont équivalents ce qui est le cas dans une solution solide désordonnée à longue distance.

Lorsque l'on considère des structures ordonnées, les sites du réseau ne sont pas équivalents. Il faut alors définir autant de fonctions de corrélation de points qu'il y aura de sites différents, de même pour les paires, etc.

Un amas de r sites doit être caractérisé par un indice t qui spécifiera la nature des sites que le constituant ainsi :

$$p_{ij\dots k}(r, t) = \frac{1}{2^r} \left[1 + \sum_{r'} v_{ij\dots k}(r, t; r', t') \xi(r', t') \right] \quad (74)$$

$v_{ij\dots k}(r, t; r', t')$ est une somme de produits d'ordre r' des indices i, j, \dots, k . Le nombre de fonctions de corrélations à introduire dépend de l'amas maximal choisi et des nombres de sous-amas inclus dans cet amas maximal. Dans le tableau 4 de la publication de Mohri et coll. [46] sont indiqués les nombres de fonctions de corrélation nécessaires pour décrire diverses surstructures du réseau cubique à faces centrées dans l'approximation du tétraèdre et octaèdre.

Les relations que nous venons d'indiquer ne sont valables que si l'on considère un système binaire $A-B$ en prenant $i = 1$ et -1 .

■ Dans le cas d'un **système ternaire ou multiconstitué**, il est également possible de définir des fonctions de corrélation et d'exprimer les probabilités d'amas en fonction de ces fonctions de corrélations. Inden et Pitsch [47] ont présenté une **méthode** tout à fait **générale**, que l'on peut utiliser dans tout système quels que soient le nombre de constituants et les valeurs prises par l'opérateur i .

Le grand potentiel Ξ s'exprime finalement en fonction d'un ensemble de variables indépendantes qui sont les fonctions de corrélation ; cet ensemble sera noté $\{\xi\}$:

$$\Xi\{\xi\} = E\{\xi\} - TS\{\xi\} - \mu_1^* \xi_1^* \quad (75)$$

En effet dans un système binaire $A-B$, le dernier terme de l'expression (63) du grand potentiel s'écrit simplement en fonction de la fonction de corrélation ξ_1^* qui est une moyenne de fonctions de corrélation de point. Lorsque la structure est désordonnée, ξ_1^* est égal à l'unique fonction corrélation de point ξ_1 que l'on est amené à définir. Compte tenu des expressions de l'énergie et de l'entropie, l'expression du grand potentiel est :

$$\Xi = N \sum_{l=1}^M m_l J_l \xi_l + NkT \sum_{l=1}^M m_l a_l \text{Tr}(P_l \ln P_l) - \sum_{l=1}^M w_l \xi_l \mu_l \quad (76)$$

p_l désigne la probabilité d'une des configurations de l'amas l , elle s'exprime en fonction des fonctions de corrélation de tous les amas inclus dans l'amas l (74) sous la forme condensée suivante :

$$P_l = P_l^0 \left(1 + \sum_{j \in l} v_{jJ} \xi_j \right) \quad (77)$$

$w_j = 0$ pour tous les amas, sauf les points.

Il s'agit alors de minimiser Ξ par rapport à chacune des fonctions de corrélation de l'ensemble $\{\xi\}$. Ces équations s'écrivent :

$$\frac{\partial \Xi}{\partial \xi_j} = Nm_j V_j + NkT \sum_{l=1}^M m_l a_l \text{Tr}(P_l^0 v_{jJ} \ln P_l) - w_j \mu_j = 0 \quad (78)$$

La résolution des équations non linéaires ainsi obtenues s'effectue par la **méthode** itérative de **Newton-Raphson** ; elle s'écrit sous la forme matricielle suivante :

$$[\xi_J]_{l_{tr}} = [[\xi_J]_{l_{tr}-1}] - [\mathfrak{M}^{-1}]_{l_{tr}-1} \left[\frac{\partial \Xi}{\partial \xi_J} \right]_{l_{tr}-1} \quad (79)$$

l_{tr} désigne le nombre d'itérations effectuées. \mathfrak{M}^{-1} est la matrice inverse de la matrice des dérivées secondes de la fonction Ξ par rapport aux fonctions de corrélation :

$$\mathfrak{M} = \left[\frac{\partial^2 \Xi}{\partial \xi_J \partial \xi_K} \right]_{l_{tr}-1}$$

avec :

$$\frac{\partial^2 \Xi}{\partial \xi_J \partial \xi_K} = NkT \sum_{I=1}^M m_I a_I \text{Tr} (P_I^{02} v_{IJ} v_{IK} / P_I)$$

Le processus est arrêté lorsque la différence des fonctions de corrélation entre deux itérations successives est inférieure à la précision désirée.

L'élément le plus important dans la technique de résolution est le choix des valeurs initiales des coefficients de corrélation, car l'expérience montre que le processus itératif peut rapidement diverger si ce choix n'a pas été judicieux. Par contre, si le choix des valeurs initiales est adéquat, le processus itératif converge plus rapidement que dans la méthode d'itération naturelle. La méthode de résolution des équations CVM que nous venons de développer est applicable aux systèmes binaires, mais aussi aux systèmes multiconstitués, dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser la méthode générale pour lier fonctions de corrélation et probabilités [47]. Elle est particulièrement bien adaptée lorsque des amas de taille importante ou plusieurs amas maximaux sont pris en considération dans l'approximation entropique [27, 28, 46, 31].

2.6 Calcul de diagrammes d'équilibre de phases

2.6.1 Caractéristiques des diagrammes

La méthode variationnelle des amas (§ 2.2) a été principalement utilisée pour calculer des températures de transformation ordre-désordre et des diagrammes de phases cohérentes. Des **phases cohérentes** sont basées sur un même réseau cristallin, elles diffèrent soit par leurs surstructures, soit par la composition.

- Lorsque les phases diffèrent par leur **composition**, il y a phénomène de démixtion.

- Lorsqu'elles diffèrent par leurs surstructures, les transformations de phases sont des transformations du type ordre-désordre, passage d'une structure ordonnée à une structure désordonnée (par exemple $L1_0 \rightarrow A1$ ou $B2 \rightarrow A2$) ou bien passage d'une structure ordonnée dans une autre structure ordonnée (par exemple $DO_3 \rightarrow B2$). A ce type de transformation correspond une augmentation des éléments de symétrie de la structure cristalline. La transformation ordre-désordre peut être :

- soit du deuxième ordre, dans ce cas les compositions des phases en équilibre sont identiques ;

- soit du premier ordre, dans ce cas les compositions des phases en équilibre sont différentes sauf au point de transformation congruente.

Notons enfin le cas des *transformations magnétiques* ; lorsque l'on passe d'une phase unaire ou multiconstituée ferromagnétique à paramagnétique, il y a modification d'occupation des sites par les atomes de spin « up » ou de spin « down », mais les structures des phases ferromagnétique et paramagnétique sont les mêmes.

Le **calcul d'un diagramme d'équilibre de phases** nécessite la connaissance de l'hamiltonien du système, c'est-à-dire de connaître les types d'interactions entre les atomes et la formulation de l'énergie de configuration. Selon le but recherché, diverses démarches peuvent être entreprises.

- Le calcul de **diagrammes prototypes** est généralement mené en utilisant un hamiltonien très simple, interactions de paires de premiers voisins et, éventuellement, de seconds voisins. Ce type d'étude permet, selon le cas, de comparer diverses approximations CVM, d'analyser l'évolution de la configuration des diagrammes obtenus lorsque l'on modifie les valeurs des interactions.

- Une deuxième démarche consiste à **modéliser un diagramme d'équilibre de phases**. Dans ce cas, les paramètres énergétiques sont obtenus à partir des grandeurs thermodynamiques existantes (températures de transformation, enthalpies de formation par exemple) ou bien à partir de caractéristiques structurales (ordre à courte distance par exemple). Afin d'obtenir une bonne représentation du diagramme, de nombreux auteurs ont été amenés à choisir un hamiltonien plus élaboré, soit en étendant la portée des interactions de paires, soit en introduisant des interactions de multiplets.

2.6.2 Diagrammes prototypes dans le réseau cubique à faces centrées

La figure 12 présente le diagramme obtenu par van Baal [24] dans l'approximation du tétraèdre dans un réseau c.f.c. en considérant uniquement des interactions chimiques antiferromagnétiques de premiers voisins. Ce diagramme d'équilibre de phases est symétrique par rapport à la composition $x = 0,5$. Cette symétrie est due au choix du modèle énergétique : interactions de paires qui ne dépendent pas de la composition. Van Baal [24] a montré que l'introduction d'énergies de tétraèdres différentes de la somme des énergies de paires qui constituent le tétraèdre permettait d'obtenir des diagrammes dissymétriques par rapport à $x = 0,5$. L'énergie du tétraèdre, par exemple, s'écrit sous la forme :

$$\epsilon_{ijkl} = \frac{1}{2} (\epsilon_{ij} + \epsilon_{ik} + \epsilon_{il} + \epsilon_{jk} + \epsilon_{kl}) (1 + \alpha_{ijkl}) \quad (80)$$

le terme 1/2 provenant du fait que les paires de premiers voisins sont communes à deux tétraèdres.

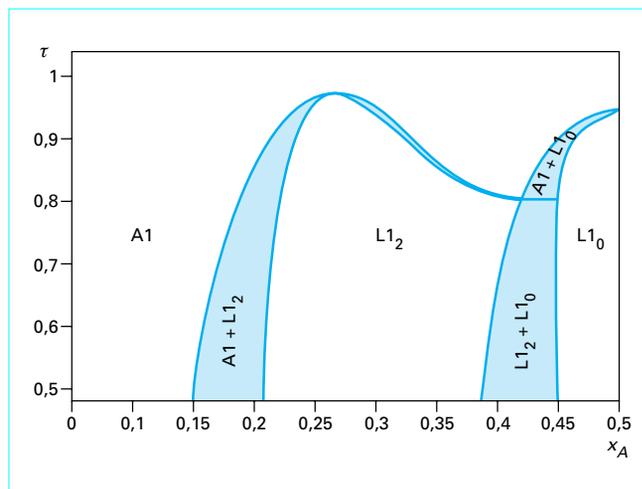


Figure 12 – Diagramme d'équilibre de phases A1/L10/L12 proposé par Van Baal [24]. Approximation du tétraèdre régulier

$$\tau = -k T / \Delta \epsilon_{AB}^{(1)} \text{ et } \Delta \epsilon_{AB}^{(1)} < 0$$

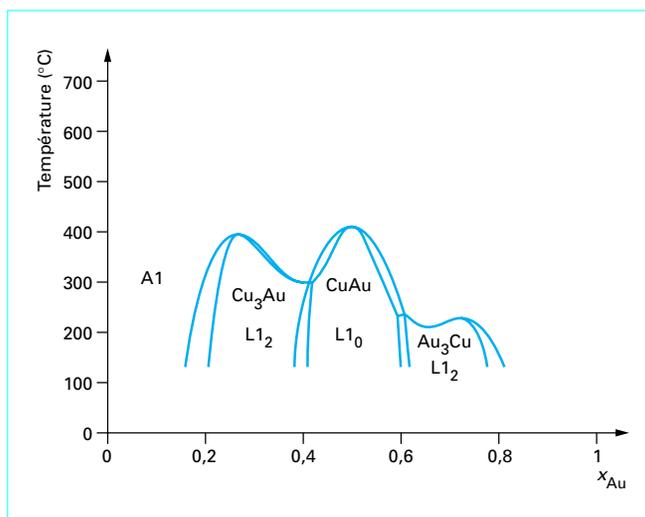


Figure 13 – Diagramme prototype Au-Cu, calculé par De Fontaine et Kikuchi [48], dans l'approximation CVM du tétraèdre en considérant des énergies de tétraèdres

De Fontaine et Kikuchi [48] ont, dans ces conditions, calculé un diagramme prototype AuCu qui est présenté sur la figure 13.

Kikuchi et coll. [45] ont ensuite calculé le diagramme d'équilibre de phases cohérentes du système Cu-Ag-Au dont une section isotherme est présentée sur la figure 14. A la température $T = 583$ K, les systèmes binaires limitrophes présentent soit une démixtion (Cu-Ag), soit une mise en ordre (Cu-Au), soit une miscibilité totale (Ag-Au). Dans le système ternaire, ces effets entrent en compétition, on remarquera sur la figure 14 deux domaines dans lesquels trois phases sont en équilibre (triangles noirs), l'un dans lequel les trois phases sont : A1 très riche en Ag, A1 très riche en Cu et L_{12} basée sur le binaire Cu-Au et l'autre dans lequel les trois phases sont : A1 riche en Ag et Au, L_{12} et L_{10} basées sur le binaire Au-Cu.

Dans le réseau c.f.c., il est nécessaire d'utiliser une approximation CVM du tétraèdre et octaèdre si l'on veut pouvoir tenir compte des interactions de premiers et de seconds voisins. La figure 15 présente une comparaison de diagrammes obtenus dans l'approximation CVM du tétraèdre et octaèdre par Finel et Ducastelle [50] et par simulations Monte-Carlo par Ackermann et coll. [51], dans le cas où les interactions de premiers voisins sont antiferromagnétiques et celles de deuxième voisins nulles. Il apparaît un très bon accord entre les deux diagrammes.

2.6.3 Diagrammes prototypes dans le réseau cubique centré

Dans le réseau cubique centré, diverses surstructures peuvent être obtenues selon le rapport des interactions de premiers et seconds voisins. Ackermann et coll. [52] ont calculé des diagrammes d'équilibre de phases pour diverses valeurs de ce rapport. Les calculs ont été menés dans l'approximation CVM du tétraèdre irrégulier et en effectuant des simulations Monte-Carlo (figure 16). La comparaison des résultats révèle un très bon accord entre les deux approches et permet de considérer que le tétraèdre irrégulier comme amas de base est une bonne approximation dans un réseau cubique centré. Dünweg et Binder [53] tirent les mêmes conclusions de leur étude comparative dans un système binaire cubique centré présentant des interactions magnétiques.

La CVM du tétraèdre irrégulier dans le réseau cubique centré a également été utilisée pour calculer le diagramme d'équilibre de

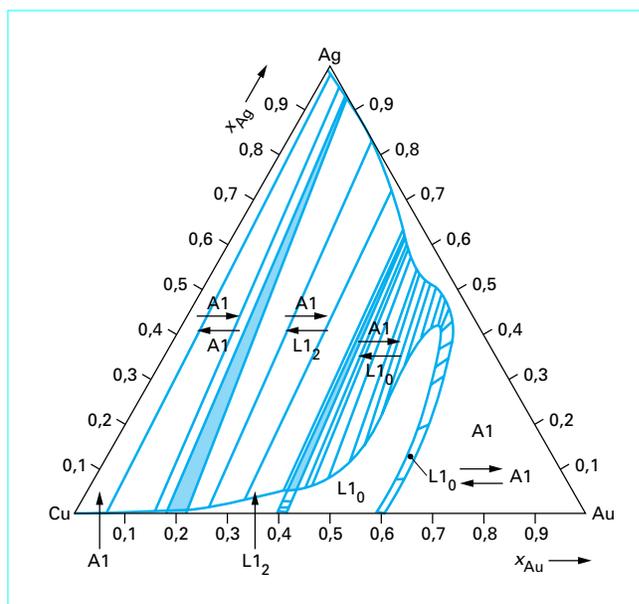


Figure 14 – Section isotherme ($T = 583$ K) du système Cu-Ag-Au cubique à faces centrées. Calculs dans l'approximation du tétraèdre régulier [49]

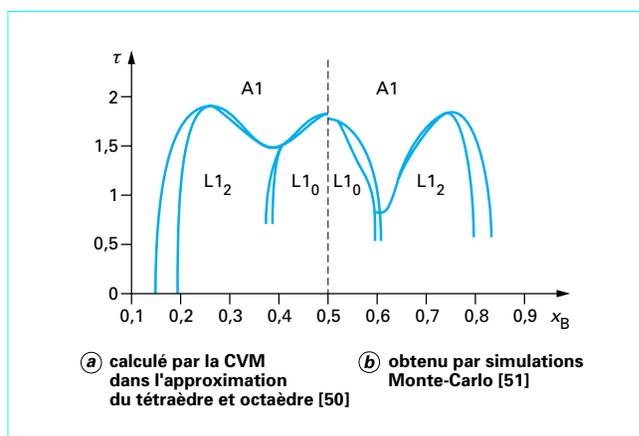


Figure 15 – Diagramme d'équilibre de phases A1/ L_{10} / L_{12} dans le cas d'interactions de premiers voisins antiferromagnétiques et de deuxième voisins nulles $\tau = -2k T/\Delta\epsilon_{AB}^{(1)}$; $\Delta\epsilon_{AB}^{(1)} < 0$; $\Delta\epsilon_{AB}^{(2)} = 0$

phases cohérentes du système ternaire Fe-Co-Al [54]. La figure 17 présente la section isotherme obtenue à $T = 600$ K, en tenant compte des interactions magnétiques. Les paramètres énergétiques utilisés dans le ternaire sont ceux utilisés dans les systèmes binaires limitrophes (interactions de paires de premiers et de seconds voisins) et ont été obtenus à partir de grandeurs expérimentales.

2.6.4 Perspectives

Dans la dernière décennie, les calculs d'énergie de formation d'alliages désordonnés ou ordonnés à partir de calculs de structure de bande d'états électroniques se sont considérablement développés.

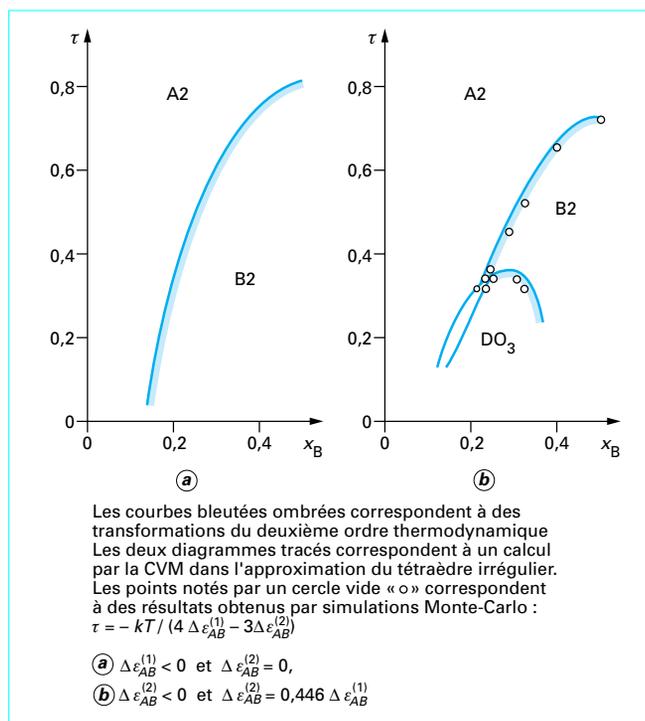


Figure 16 – Diagrammes d'équilibre de phase obtenus, par Ackermann et coll. [52], dans un réseau cubique centré en faisant varier le signe et la valeur des énergies d'interchange de premiers et seconds voisins.

En reliant ces résultats soit à des simulations du type Monte-Carlo, soit à un calcul CVM, le calcul *ab-initio* de diagrammes d'équilibre de phases est devenu accessible. La CVM, du fait de sa relative sim-

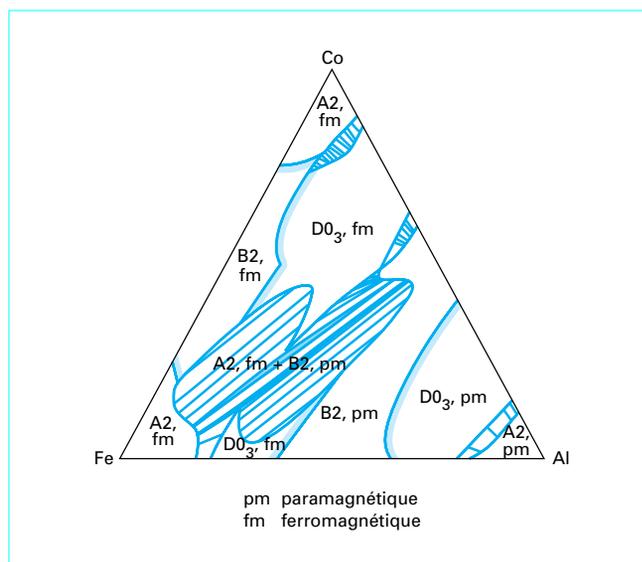


Figure 17 – Section isotherme, $T = 600$ K, du système Fe-Co-Al cubique centré. Calculs dans l'approximation CVM du tétraèdre irrégulier en tenant compte des interactions magnétiques (Colinet et coll.) [54]

plicité et de la qualité des résultats obtenus, a été largement utilisée dans ce type de calcul.

Quelques exemples présentés dans ce fascicule sont issus du cours du Diplôme d'Études Approfondies : Thermodynamique des phases polyconstituées de J.C. Mathieu (DR CNRS), l'auteur tient particulièrement à remercier J.C. Mathieu de lui avoir fait partager son expérience de la thermodynamique des solutions.

Thermodynamique statistique

par **Catherine COLINET**

Docteur ès sciences physiques

Professeur à l'École nationale supérieure d'électrochimie et d'électrometallurgie de Grenoble (ENSEEG)

Institut polytechnique de Grenoble

Bibliographie

Références

- [1] HILL (T.L.). – *An introduction to statistical thermodynamics*. 1960 Addison-Wesley Publ. Co.
- [2] McQUARRIE (D.A.). – *Statistical thermodynamics*. 1973 Harper and Row Publ.
- [3] PACAULT (A.). – *Éléments de thermodynamique statistique*. 1963 Masson.
- [4] CASTAING (R.). – *Thermodynamique statistique*. 1970 Masson.
- [5] BRAGG (W.L.) et WILLIAMS (E.J.). – *The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys*. Proc. Roy. Soc. (GB) A 145 1934 p. 699.
- [6] GUGGENHEIM (E.A.). – *Mixtures*. 1952 Clarendon Press.
- [7] McLELLAN (R.B.) et DUNN (W.N.). – *Quasi chemical treatment of interstitial solid solutions. Its application to carbon austenite*. J. Phys. Chem. Solids (GB) 30 1969 p. 2631.
- [8] TEMKIN (M.). – *Mixtures of fused salts as ionic solutions*. Acta Physicochimica U.R.S.S., 20 n° 4 1945 p. 411.
- [9] HILDEBRAND (J.H.). – *A quantitative treatment of deviations from Raoult's law*. Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) 13 1927 p. 267.
- [10] INDEN (G.). – *Acta Metall.* 22, 1974, p. 945-951.
- [11] SHOCKLEY (W.). – *J. Chem. Phys.* 6, 1938 p. 130.
- [12] BELL (J.M.) et OITMAA (J.). – *Physica A*. 129, 1984 p. 17-39.
- [13] BELL (J.M.). – *Physica A*. 142, 1987 p. 22-37.
- [14] MATHIEU (J.C.), DURAND (F.) et BONNIER (E.). – *L'atome entouré, entité de base d'un modèle quasichimique de solution binaire*. J. Chim. Phys. (F) n° 11-12 1965 p. 1289.
- [15] MATHIEU (J.C.) et BONNIER (E.). – *Modèle statistique et analyse des propriétés physico-chimiques des phases condensées*. Rev. Chimie Minérale (F) 9 1972 p. 245.
- [16] LUPIS (C.H.P.). – *Generalized interaction coefficients*. Thèse Massachusetts Institute Technology 1965.
- [17] LUPIS (C.H.P.) et ELLIOTT (J.F.). – *Prediction of enthalpy and entropy interaction coefficients by the central atoms theory*. Acta Met. (GB) 15 1967 p. 265.
- [18] BINDER (K.). – *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. 1979 Binder K. éd. Berlin Springer.
- [19] BINDER (K.). – *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics*. 1984 Binder K. éd. Berlin Springer.
- [20] BINDER (K.) et HERMANN (D.W.). – *Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Springer Series. Solid State Sci., vol. 80, 1988, P. Fulde (éd.), Heidelberg Springer.
- [21] KIKUCHI (R.). – *Phys. Rev.* 79 (4), 1950 p. 718.
- [22] KIKUCHI (R.). – *Phys. Rev.* 81 (6), 1951 p. 988-1003.
- [23] KURATA (M.), KIKUCHI (R.) et WATARI (T.). – *J. Chem. Phys.* 21 (3), 1953 p. 434-448.
- [24] VAN BAAL (C.M.). – *Physica*. 64, 1973 p. 571-586.
- [25] KIKUCHI (R.) et VAN BAAL (C.M.). – *Scripta Metall.* 8, 1974, p. 425-430.
- [26] KIKUCHI (R.) et SATO (H.). – *Acta Metall.* 22, 1974, p. 1099-1112.
- [27] SANCHEZ (J.M.) et DE FONTAINE (D.). – *Phys. Rev. B*. 17 (7), 1978, p. 2926-2936.
- [28] SANCHEZ (J.M.) et DE FONTAINE (D.). – *Phys. Rev. B*. 21 (1), 1980 p. 216-228.
- [29] GRATIAS (D.), SANCHEZ (J.M.) et DE FONTAINE (D.). – *Physica A*. 113, 1982 p. 315-337.
- [30] SANCHEZ (J.M.), DUCASTELLE (F.) et GRATIAS (D.). – *Physica A*. 128, 1984 p. 334-350.
- [31] FINEL (A.). – *Thèse de Doctorat d'État*. 1987 Université Pierre-et-Marie-Curie.
- [32] BETHE (H.A.). – *Proc. Roy. Soc. (London)* A150, 1935 p. 552.
- [33] AGGARWAL (S.K.) et TANAKA (T.). – *Phys. Rev. B*. 16 (9), 1977 p. 3963-3972.
- [34] MOURITSEN (O.G.), KNAK JENSEN (S.J.) et FRANCK (B.). – *Phys. Rev. B*. 24 (1), 1981 p. 347-354.
- [35] CENEDESE (P.). – *Thèse de Doctorat d'état*. 1983 Université Pierre-et-Marie-Curie.
- [36] DIEP (H.T.), GHAZALI (A.), BERGE (B.) et LALLEMAND (L.). – *Europhys. Lett.* 2 (8), 1986 p. 603-609.
- [37] BINDER (K.), LEBOWITZ (J.L.), PHANI (M.K.) et KALOS (M.H.). – *Acta Metall.* 29, 1981 p. 1655-1665.
- [38] TYER (D.F.). – *Phys. Rev. B*, 32 (1), 1985 p. 393-399.
- [39] KIKUCHI (R.). – *Final report NB80 NAAE0188*, 1980 Hugues Research Laboratories.
- [40] KIKUCHI (R.) et BURTON (B.P.). – *Physica B*, 150, 1988 p. 132-141.
- [41] TURCHI (P.E.A.) et FINEL (A.). – *Phys. Rev. B* 46, 2, 1992 p. 702-722.
- [42] KIKUCHI (R.) et CHOI (J.S.). – *Physica C*, 160(3-4), 1989 p. 347-351.
- [43] WILLE (L.T.). – *Phys. Rev. B*, 40 (10), 1989 p. 6931-6940.
- [44] KIKUCHI (R.). – *J. Chem. Phys.* 60 (3), 1974 p. 1071-1080.
- [45] KIKUCHI (R.) et DE FONTAINE (D.). – *Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics*. NBS Publication No SP496, G.C. Carter (Éd.), 1978 p. 967-998.
- [46] MOHRI (T.), SANCHEZ (J.M.) et DE FONTAINE (D.). – *Acta Metall.* 33 (7), 1985 p. 1171-1185.
- [47] INDEN (G.) et PITSCHE (W.). – *Materials Science and Technology*. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer (Éd.) Vol. 5 : Phase Transformations in Materials, VCH.
- [48] DE FONTAINE (D.) et KIKUCHI (R.). – *Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics*. NBS Publication No SP496, G.C. Carter (Éd.), 1978 p. 999-1026.
- [49] KIKUCHI (R.), SANCHEZ (J.M.), DE FONTAINE (D.) et YAMAUCHI (H.). – *Acta Metall.* 28, 1980 p. 651-662.
- [50] FINEL (A.) et DUCASTELLE (F.). – *Europhys. Lett.* 1 (3), 1986 p. 135-140.
- [51] ACKERMANN (H.), CRUSIUS (S.) et INDEN (G.). – *Acta Metall.* 34 (12), 1986 p. 2311-2321.
- [52] ACKERMANN (H.), INDEN (G.) et KIKUCHI (R.). – *Acta Metall.* 37 (1), 1989 p. 1-7.
- [53] DÜNWEG (B.) et BINDER (K.). – *Phys. Rev. B*, 36 (13), 1987 p. 6935-6952.
- [54] COLINET (C.), INDEN (G.) et KIKUCHI (R.). – *Acta Metall. Mater.* 41, 1993 p. 1109-1118.

Ouvrages généraux

- KITTEL (C.). – *Éléments de physique statistique*. 1961 Dunod.
- LANDAU (L.D.) et LIFSHITZ (E.M.). – *Statistical physics*. Vol. 5. 1959 Pergamon Press.
- KUBO (R.). – *Statistical mechanics*. 1967 North Holland Publ. Co.
- FOWLER (R.) et GUGGENHEIM (E.A.). – *Statistical thermodynamics*. 1960 Cambridge University Press.
- BARRIOL (J.) et RIVAIL (J.L.). – *Éléments de mécanique statistique des systèmes en interaction forte*. 1974 Masson.
- CHAHINE (C.) et DEVAUX (P.). – *Thermodynamique statistique*. 1970 Dunod.

- DESSAUX (O.), GOUDMAND (P) et LANGRAND (E.). – *Thermodynamique statistique chimique*. 1978 Dunod Université.
- REIF (F.). – *Physique statistique. Berkeley. Cours de Physique*. Vol. 5, 1972 Armand Colin.
- MÜNSTER (A.). – *Statistical thermodynamics*. Vol. I et II Springer Verlag 1974.
- GOKCEN (N.A.) et CHANG (E.T.). – *Statistical mechanics of regular solutions and order disorder reactions*. International Symposium of Metallurgical Chemistry, Fundamentals and Applications National Physical Lab. 1972 H.M. Stationary Office.
- GOKCEN (N.A.) et CHANG (E.T.). – *New approximations to regular solutions*. J. Chem. Phys. (USA) 55 n° 5 1971 p. 2279.
- KIKUCHI (R.). – *A theory of cooperative phenomena*. Phys. Rev. (USA) 81 n° 6 1951 p. 988.
- FONTAINE (D. de). – *Configurational thermodynamics of solid solutions*, dans : EHRENREICH (H.), SEITZ (F.) ET TURNBULL (D.). – *Solid state physics*. 1979 Acad. Press.
- GOKCEN (N.A.). – *Thermodynamics*. 1975 Tech-science Inc.
- BLANC-LAPIERRE (A.). – *Mécanique statistique*. 1967 Masson.
- DE FONTAINE (D.). – *Solid State Physics*. vol. 34 1979, Ehrenreich (H.), Seitz (F.), Turnbull (D.) (Editors) London: Academic Press.
- DE FONTAINE (D.). – *Solid State Physics*. vol. 47 1996, Ehrenreich (H.), Seitz (F.), Turnbull (D.) (Editors) London: Academic Press.
- DUCASTELLE (F.). – *Order and Phase Stability in Alloys*. vol. 3 in *Cohesion and Structure*, F.R. de Boer and D.G. Pettifor, North-Holland, 1991.
- GRATIAS (D.). – *L'ordre et le désordre dans les matériaux*. Les éditions de Physique. 1984 École d'Hiver Aussois.
- FINEL (A.), GRATIAS (D.) et PORTIER (R.). – *L'ordre et le désordre dans les matériaux*. Les éditions de Physique. 1984 École d'Hiver Aussois.