
Table des matières

Avant-propos	9
Chapitre 1. Les solides purs cristallisés	13
1.1. Grandeurs caractéristiques d'un solide	13
1.2. Effet des contraintes et module de Young	14
1.3. Description microscopique des solides cristallisés	16
1.4. Fonction de partition de vibration d'un solide	16
1.4.1. Modèle à fréquence unique d'Einstein	17
1.4.2. Modèle à répartition des fréquences de Debye	18
1.4.3. Modèles à répartitions de fréquences plus complexes	20
1.5. Description des solides atomiques	21
1.5.1. Fonction de partition canonique d'un solide atomique	22
1.5.2. Energie libre et énergie interne d'un solide atomique	23
1.6. Description des solides moléculaires	24
1.6.1. Fonction de partition des cristaux moléculaires	24
1.6.2. Fonctions thermodynamiques des solides moléculaires	25
1.7. Description du solide ionique	26
1.7.1. Energie réticulaire du solide ionique	26
1.7.2. Cycle de Born et Haber	32
1.7.3. Fonction de partition de vibration et énergie interne du solide ionique	33
1.8. Description du solide métallique	35
1.8.1. Le modèle du gaz parfait d'électrons de Sommerfeld	36
1.8.2. La liaison métallique et la théorie des bandes	46
1.9. Capacités calorifiques molaires des solides cristallisés	52
1.9.1. Contribution de l'énergie de vibration à la capacité calorifique à volume constant	53

1.9.2. Capacité calorifique à volume constant d'un solide atomique	56
1.9.3. Capacité calorifique à volume constant d'un solide moléculaire ou ionique	59
1.9.4. Conclusion sur la capacité calorifique d'un solide cristallisé	59
1.10. La dilatation thermique des solides	60
1.10.1. Coefficients de dilatation	60
1.10.2. Origine de la dilatation thermique des solides	63
1.10.3. Traitement quantique de la dilatation thermique, paramètre de Grüneisen	67
1.10.4. Coefficient de dilatation des métaux	72
Chapitre 2. Les solutions solides	75
2.1. Les familles de solutions solides	75
2.1.1. Les solutions solides de substitution	76
2.1.2. Les solutions solides d'insertion	78
2.2. L'ordre dans les solutions solides	85
2.2.1. L'ordre à courte distance	86
2.2.2. L'ordre à longue distance	90
2.3. Les modèles thermodynamiques de solutions solides	96
2.3.1. Détermination de l'enthalpie libre de mélange	96
2.3.2. Modèle microscopique de la solution parfaite	102
2.3.3. Modèle microscopique des solutions strictement régulières	103
2.3.4. Modèle microscopique de la solution diluée idéale	105
2.3.5. Modèle de la solution quasi chimique de Fowler et Guggenheim	107
2.4. Etude thermodynamique du degré d'ordre d'un alliage	112
2.4.1. Hypothèses du modèle. Energie de configuration	113
2.4.2. Expression de la fonction de partition de configuration	113
2.4.3. Le modèle de Gorsky, Bragg et Williams	114
2.4.4. Le modèle quasi chimique	120
2.4.5. Confrontation des modèles avec les résultats expérimentaux	125
2.5. Détermination de l'activité d'un constituant d'une solution solide	130
2.5.1. Méthodes communes aux solutions solides et aux solutions liquides	131
2.5.2. Méthodes spécifiques aux solutions solides	137
Chapitre 3. Non-stœchiométrie dans les solides	143
3.1. Eléments de structure d'un solide	143
3.1.1. Définition	144

3.1.2. Représentation symbolique des éléments de structure	144
3.1.3. Unité de construction d'un solide	147
3.1.4. Description et composition d'un solide	147
3.2. Réactions quasi chimiques dans les solides	149
3.2.1. Définition et caractéristiques d'une réaction quasi chimique entre éléments de structure	149
3.2.2. Réactions quasi chimiques homogènes dans la phase solide	151
3.2.3. Réactions interphase	153
3.3. Equilibres entre éléments de structure dans les solides	153
3.4. Thermodynamique des éléments de structure dans les solides unaires.	154
3.4.1. Éléments de structure d'un solide unaire	154
3.4.2. Equilibre global d'un cristal isolé. Influence de la température	156
3.5. Thermodynamique des éléments de structure dans les solides binaires stœchiométriques	159
3.5.1. Désordres symétriques dans les solides binaires stœchiométriques	160
3.5.2. Désordres asymétriques dans les solides binaires stœchiométriques	161
3.6. Thermodynamique des éléments de structure dans les solides binaires non stœchiométriques	162
3.6.1. Ecarts à la stœchiométrie et défauts ponctuels	162
3.6.2. La méthode du défaut prédominant. La classification de Wagner	164
3.6.3. Equilibre d'un solide de Wagner avec un de ses éléments gazeux	167
3.6.4. Equilibre général d'un binaire non stœchiométrique avec un de ses éléments gazeux	168
3.7. Représentation des solides complexes. Exemple des oxyhydroxydes métalliques.	173
3.7.1. L'approximation pseudobinaire	174
3.7.2. La généralisation du défaut prédominant	174
3.8. Détermination des constantes d'équilibre des réactions impliquant des éléments de structure	175
3.8.1. Rappel sur le calcul des constantes d'équilibre à partir de la thermodynamique statistique	175
3.8.2. Examen du terme pré-exponentiel des constantes des équilibres quasi chimiques	178
3.8.3. La détermination de l'énergie interne de transformation des réactions quasi chimiques	180

Chapitre 4. Solutions solides et éléments de structure	187
4.1. Les solutions solides ioniques	187
4.1.1. Introduction d'éléments étrangers dans les solides binaires stœchiométriques	189
4.1.2. Influence des éléments étrangers introduits dans un binaire non stœchiométrique	192
4.2. Thermodynamique des équilibres entre la vapeur d'eau et les hydrates salins-hydrates non stœchiométriques	195
4.2.1. Mise en évidence expérimentale de la non-stœchiométrie d'un hydrate	196
4.2.2. Equilibres des hydrates stœchiométriques	198
4.2.3. Equilibres des hydrates non stœchiométriques	199
4.2.4. Les limites des domaines de divariance	204
Annexe A.1. La méthode des multiplicateurs de Lagrange	207
Annexe A.2. Résolution de l'équation de Schrödinger	211
Notations et symboles	215
Bibliographie	233
Index	237