
Avant-propos

Cet ouvrage de thermodynamique chimique approfondie s'adresse aux étudiants des écoles d'ingénieurs et de master dans les disciplines de la chimie, la chimie-physique, le génie des procédés, les matériaux, etc., ainsi qu'aux doctorants des mêmes groupes de disciplines. Il sera également utile aux chercheurs en laboratoire de recherche fondamentale ou appliquée confrontés à des questions de thermodynamique au cours de leurs travaux.

Ces publics ont déjà suivi, au cours de leur licence ou en classes préparatoires, des cours de thermodynamique générale et de thermodynamique chimique, communs le plus souvent à tous les étudiants en sciences. Cet enseignement leur a certes apporté les éléments fondamentaux macroscopiques, mais les phases traitées étaient le plus souvent fluides avec des comportements parfaits. Les effets de surface, la présence d'un champ électrique, les phases réelles, l'aspect microscopique de la modélisation, entre autres aspects, sont peu ou pas abordés dans cette première étape de l'apprentissage de la thermodynamique chimique.

Cet ouvrage fait partie d'une série de volumes. Positionné entre un ouvrage d'initiation et un ouvrage de recherche, il apporte un approfondissement de la thermodynamique chimique nécessaire aux différentes disciplines relatives aux sciences chimiques ou des matériaux. Il permet aux étudiants d'aborder la lecture de publications spécialisées. Il constitue une série d'ouvrages de référence abordant l'ensemble des notions et des méthodes. Il prend en compte les deux échelles de modélisation : microscopique par la thermodynamique statistique et macroscopique et les relie entre elles à chaque étape. Ces modèles sont ensuite utilisés lors de l'étude des phases solides, liquides ou gazeuses, pures ou à plusieurs constituants.

Les différents thèmes de cette série aborderont les sujets suivants :

- outils de la modélisation macroscopique et microscopique d'une phase.
- Applications aux gaz ;
- modélisation thermodynamique des phases liquides ;
 - modélisation des phases solides ;
 - équilibres chimiques ;
 - transformations de phases ;
 - électrolytes et thermodynamique électrochimique ;
 - thermodynamique des surfaces, des systèmes capillaires et des phases de petites dimensions.

En fin de chaque ouvrage, des annexes présentent des méthodes générales utilisées dans le texte, des rappels et des compléments.

Cette série doit beaucoup aux réactions, remarques, questions de tous mes élèves de l'Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne qui ont « subi » mes enseignements de thermodynamique pendant de nombreuses années. Qu'ils reçoivent ici mes remerciements et l'expression de ma reconnaissance pour leur attitude stimulante. Il est aussi le fruit de nombreuses discussions avec mes collègues enseignant la thermodynamique dans les plus grands établissements, notamment à travers le groupe *Thermodic* animé par Marc Onillion. Qu'ils soient tous remerciés de leurs apports et de leur convivialité.

Ce troisième livre est consacré à la modélisation des phases solides.

Le premier chapitre traite de la modélisation des solides purs. Les modèles d'oscillateurs (Einstein et Debye) permettent de calculer des fonctions de partition canoniques de quatre types de solide : atomiques, ioniques, moléculaires métalliques. Ces fonctions de partition canoniques sont utilisées, d'une part pour calculer les capacités calorifiques à volume constant, d'autre part pour déterminer les coefficients de dilatation à travers les paramètres de Grüneisen.

Le deuxième chapitre aborde la modélisation et la caractérisation des solutions solides. Après la description qualitative des différents types de solutions solides de substitution et d'insertion, les coefficients d'ordre à courte et longue distance sont introduits. Les modèles simples de solution sont rapidement décrits et la thermodynamique des transformations ordre-désordre dans les alliages est présentée. Le chapitre se termine par la détermination expérimentale des activités des constituants d'une solution solide.

Le troisième chapitre traite de la non-stœchiométrie des solides et donc des défauts ponctuels pour les solides purs. Les équilibres entre défauts sont abordés par le biais de la quasi-chimie.

Le quatrième chapitre aborde la question des défauts ponctuels dans les solutions solides faiblement ou fortement concentrées. Le rôle du dopage des matériaux ioniques isolants et semi-conducteurs est abordé ainsi que la description de modèles de dissolution de gaz dans les solides. Le chapitre se termine avec un aperçu des méthodes de calcul des constantes des équilibres de création des défauts.

En fin d'ouvrage, deux annexes traitent de la méthode des multiplicateurs de Lagrange et d'une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger.