

---

## Table des matières

---

<b>Avant-propos</b> . . . . .	9
<b>Chapitre 1. Les solides purs cristallisés</b> . . . . .	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
<b>Chapitre 2. Les solutions solides . . . . .</b>	<b>75</b>
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
<b>Chapitre 3. Non-stœchiométrie dans les solides . . . . .</b>	<b>143</b>
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

---

<b>Chapitre 4. Solutions solides et éléments de structure</b> . . . . .	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
<b>Annexe A.1. La méthode des multiplicateurs de Lagrange</b> . . . . .	207
<b>Annexe A.2. Résolution de l'équation de Schrödinger</b> . . . . .	211
<b>Notations et symboles</b> . . . . .	215
<b>Bibliographie</b> . . . . .	233
<b>Index</b> . . . . .	237