



CHIMIE DES SOLIDES

Jean-Francis MARUCCO



Table des matières

Préface	IX
Tables	XII
1 Propriétés atomiques et moléculaires des éléments	1
1.1 Rayons atomique, métallique, covalent et ionique	2
1.2 Potentiel d'ionisation	9
1.3 Energie des orbitales atomiques	11
1.4 Affinité électronique	13
1.5 Electronegativité	14
1.6 Dureté et polarisabilité	28
1.7 Principe d'égalisation des électronégativités et transfert de charge	32
1.8 Orbitales moléculaires des groupements octaédriques MX_6	39
1.9 Théorie du champ cristallin	52
1.10 Effet Jahn-Teller	57
2 Structures cristallines. Energie réticulaire	63
2.1 Réseau périodique d'atomes. Empilements de sphères	65
2.2 Structures cristallines des corps composés	69
2.3 Energie réticulaire	95
3 Structure électronique des solides : généralités	115
3.1 Métaux et liaison métallique	115
3.2 Semi-conducteurs et composés ioniques. Méthode des orbitales moléculaires	139
4 Structure électronique des solides : métaux et oxydes	167
4.1 Métaux	168
4.2 Eléments de la colonne 14	170
4.3 Solides constitués d'un métal M et d'un non-métal X (Cl, F, O, S)	172
5 Thermodynamique de l'état solide	199
5.1 Généralités	199
5.2 Réactions hétérogènes (réactions solides-gaz). Diagrammes d'Ellingham	205

5.3	Solutions solides	212
5.4	Energie d'interaction. Solutions régulières	231
5.5	Enthalpie libre des systèmes binaires. Diagrammes de phases	237
5.6	Equilibres entre phases de compositions variables	244
5.7	Grandeurs molaires partielles dans les oxydes. Exemples	250
6	Défauts ponctuels dans les solides stœchiométriques	267
6.1	Défauts intrinsèques	268
6.2	Défauts neutres et chargés. Charge effective	272
6.3	Règles pour écrire les réactions de défauts	273
6.4	Nécessité thermodynamique des défauts et équilibre de défauts	274
6.5	Potentiel chimique des défauts et loi d'action des masses. Unités de construction	277
6.6	Potentiel chimique et activité des électrons	284
7	Défauts ponctuels dans les solides non-stœchiométriques	293
7.1	Composés non-stœchiométriques	293
7.2	Exemples d'oxydes non-stœchiométriques	310
7.3	Défauts minoritaires	331
8	Substitutions dans les solides. Dopage	335
8.1	Substitution par un élément de même valence	337
8.2	Substitution par un cation de valence inférieure	338
8.3	Substitution par un cation de valence supérieure	355
9	Energies de formation et d'ionisation des défauts. Défauts dans un diagramme de bandes	365
9.1	Energie de formation des défauts	365
9.2	Défauts dans un diagramme de bandes	378
10	Notions de thermodynamique des phénomènes irréversibles et phénomènes de transport	393
10.1	Relations phénoménologiques	394
10.2	Théorie d'Onsager (1931)	399
10.3	Relations entre forces, flux et vitesse de création d'entropie	400
11	Transport de matière (en l'absence de champ électrique). Diffusion chimique	409
11.1	Diffusion aléatoire et coefficient d'autodiffusion D^*	411
11.2	Détermination du coefficient d'autodiffusion et deuxième loi de Fick	414
11.3	Diffusion chimique. Coefficient d'hétérodiffusion	420

11.4	Détermination du coefficient de diffusion et solutions de l'équation de Fick	421
11.5	Relation entre le coefficient de diffusion et le coefficient L_{ij} d'Onsager	432
11.6	Influence, sur la diffusion, de la température et des impuretés	433
11.7	Diffusion dans les oxydes non-stœchiométriques	435
12	Transport de charges électriques. Conducteurs et isolants. Propriétés électroniques des oxydes	443
12.1	Relations phénoménologiques	443
12.2	Conductivité électronique. Généralités	445
12.3	Classification des oxydes	446
12.4	Classification de Zaanen, Sawatsky et Allen (ZSA)	450
12.5	Influence des distorsions cristallines sur la conductivité	455
12.6	Couplage antiferromagnétique et superéchange	458
12.7	Mobilité des porteurs de charge dans les oxydes. Polarons et masse effective	461
12.8	Classification des pérovskites de J.-B. Goodenough	470
13	Electrochimie des solides. Conducteurs ioniques. Piles. Réactivité des solides	481
13.1	Nature des conducteurs ioniques	482
13.2	Corrélation entre diffusion chimique et conductivité ionique. Relation de Nernst-Einstein	484
13.3	Détermination de la conductivité ionique σ_i	487
13.4	Les piles à électrolytes solides	489
13.5	Les conducteurs mixtes. Propriétés de transport	502
13.6	Réactivité des solides	512
13.7	L'oxydation des métaux	517
14	Pouvoir thermoélectrique	529
14.1	Effet Seebeck et effet Peltier. Pouvoir thermoélectrique	530
14.2	Composés contenant deux éléments d'électronégativités différentes	536
14.3	Exemples	538
14.4	Applications technologiques	541
	Bibliographie	547
	Index	551
	Index formulaire	563