

# Table des matières

<b>Préface</b>	<b>IX</b>
<b>Tables</b>	<b>XII</b>
<b>1 Propriétés atomiques et moléculaires des éléments</b>	<b>1</b>
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 Electronégativité . . . . .	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
<b>2 Structures cristallines. Energie réticulaire</b>	<b>63</b>
2.1 Réseau périodique d'atomes. Empilements de sphères . . . . .	65
2.2 Structures cristallines des corps composés . . . . .	69
2.3 Energie réticulaire . . . . .	95
<b>3 Structure électronique des solides : généralités</b>	<b>115</b>
3.1 Métaux et liaison métallique . . . . .	115
3.2 Semi-conducteurs et composés ioniques. Méthode des orbitales moléculaires . . . . .	139
<b>4 Structure électronique des solides : métaux et oxydes</b>	<b>167</b>
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
<b>5 Thermodynamique de l'état solide</b>	<b>199</b>
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
<b>6</b>	<b>Défauts ponctuels dans les solides stœchiométriques</b>	<b>267</b>
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
<b>7</b>	<b>Défauts ponctuels dans les solides non-stœchiométriques</b>	<b>293</b>
7.1	Composés non-stœchiométriques . . . . .	293
7.2	Exemples d'oxydes non-stœchiométriques . . . . .	310
7.3	Défauts minoritaires . . . . .	331
<b>8</b>	<b>Substitutions dans les solides. Dopage</b>	<b>335</b>
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
<b>9</b>	<b>Energies de formation et d'ionisation des défauts. Défauts dans un diagramme de bandes</b>	<b>365</b>
9.1	Energie de formation des défauts . . . . .	365
9.2	Défauts dans un diagramme de bandes . . . . .	378
<b>10</b>	<b>Notions de thermodynamique des phénomènes irréversibles et phénomènes de transport</b>	<b>393</b>
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
<b>11</b>	<b>Transport de matière (en l'absence de champ électrique). Diffusion chimique</b>	<b>409</b>
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 $L_{ii}$ 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
<b>12</b>	<b>Transport de charges électriques. Conducteurs et isolants. Propriétés électroniques des oxydes</b>	<b>443</b>
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
<b>13</b>	<b>Electrochimie des solides. Conducteurs ioniques. Piles. Réactivité des solides</b>	<b>481</b>
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 $\sigma_i$ . . . . .	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
<b>14</b>	<b>Pouvoir thermoélectrique</b>	<b>529</b>
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
	<b>Bibliographie</b>	<b>547</b>
	<b>Index</b>	<b>551</b>
	<b>Index formulaire</b>	<b>563</b>