Équation d'état des métaux prenant en compte les changements d'état entre 300 et 200 000 K pour toute compression. Application au cas du cuivre et de l'aluminium

C. Boissière, G. Fiorese

► To cite this version:

C. Boissière, G. Fiorese. Équation d'état des métaux prenant en compte les changements d'état entre 300 et 200 000 K pour toute compression. Application au cas du cuivre et de l'aluminium. *Revue de Physique Appliquée*, 1977, 12 (5), pp.857-872. 10.1051/rphysap:01977001205085700 . jpa-00244252

HAL Id: jpa-00244252

<https://hal.science/jpa-00244252>

Submitted on 1 Jan 1977

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
7.420

ÉQUATION D'ÉTAT DES MÉTAUX PRENANT EN COMPTE LES CHANGEMENTS D'ÉTAT ENTRE 300 ET 200 000 K POUR TOUTE COMPRESSION APPLICATION AU CAS DU CUIVRE ET DE L'ALUMINIUM

C. BOISSIÈRE et G. FIORESE

Commissariat à l'Energie Atomique, Centre d'Etudes de Limeil,
B. P. N° 27, 94190 Villeneuve-St-Georges, France

(Reçu le 12 avril 1976, révisé le 23 décembre 1976, accepté le 31 janvier 1977)

Résumé. — A partir du modèle classique d'équation d'état des solides, de la forme de Mie-Grüneisen, nous introduisons une isotherme à 0 K et une contribution électronique redonnant les résultats Thomas Fermi corrigés à forte compression. De plus nous tenons compte, comme l'a fait Grover d'une transition solide-liquide suivant la loi de Lindemann ; en détente nous employons pour le fluide une formulation de type Van der Waals. L'équation ainsi obtenue se prête bien à l'emploi dans les codes de calcul. Enfin, nous présentons deux applications numériques de notre modèle au cas du cuivre et de l'aluminium ; les comportements de ces métaux sous choc sont correctement restitués.

Abstract. — Starting with Mie Grüneisen's classical equation of state for a solid, we introduce an isotherm at 0 K and electronic contributions which yield results that agree closely with those obtained using Thomas Fermi's theory corrected for very high pressure. We have also included Grover's treatment of the solid-liquid transition according to Lindemann's law and, under a rarefaction wave, we use the fluid Van der Waals formulation. The resulting equation can easily be applied in the numerical codes. We have included in this document several numerical examples which agree with the experimental results as a whole, notably those obtained by shock wave on copper and aluminium samples.

1. Présentation générale. — Nous proposons une formulation analytique continue de l'équation d'état d'un métal dans l'hypothèse d'un modèle fluide. Nous utiliserons les variables thermodynamiques V , P , T , S , E , où V désigne le volume spécifique, P la pression, T la température, S et E l'entropie et l'énergie par gramme.

Les formules habituelles de l'équation d'état $P = P(V, T)$ et $S = S(V, T)$ se déduisent du potentiel thermodynamique $F(V, T)$ (ou énergie libre d'Helmholtz) par les relations suivantes :

$$P = - \frac{\partial F}{\partial V}(V, T) \quad (1)$$

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T}(V, T) \quad (2)$$

avec

$$F(V, T) = E(V, T) - TS(V, T). \quad (3)$$

Les principes de la mécanique statistique relient $F(V, T)$ à la fonction de partition $Z(V, T)$ du système

$$F(V, T) = - kT \ln Z(V, T). \quad (4)$$

L'application des principes de la thermodynamique fournit entre la pression $P(V, T)$ et l'énergie $E(V, T)$, la relation

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (5)$$

Pour construire une formulation analytique continue nous utilisons des résultats de plusieurs modèles théoriques, chacun d'entre eux étant valable dans un domaine (parfois très limité) du diagramme des phases ; le but de notre formulation est de couvrir plusieurs de ces domaines en partant des conditions normales de température et de pression pour atteindre les états extrêmes de la matière (fortes compressions et hautes températures). Le principal intérêt de cette formulation est de fournir des équations d'état pour des milieux en écoulement, traités par des codes numériques variés.

Pour tenir compte des changements d'état ⁽¹⁾ de la

⁽¹⁾ Les changements de phases cristallographiques et les transitions électroniques sous pression ne sont pas pris en compte dans notre formulation.

matière (solide $\rightarrow$ liquide $\rightarrow$ gaz) nous distinguons quatre états en fonction de la température et un cinquième état en fonction du volume.

Le chapitre 2 est relatif au modèle d'équation d'état du solide (état 1), valable pour une température inférieure à la température de fusion T_F du matériau. Il existe de très nombreux modèles théoriques pour calculer les propriétés physiques d'un solide : le modèle de Debye [1], où la fonction de partition $Z_v(V, T)$ est définie à partir de la statistique de Bose, permet de calculer l'énergie $E_v(V, T)$ et la pression $P_v(V, T)$ relatives aux phonons (mouvements thermiques des atomes du cristal) ; des théories plus élaborées [2] existent et prennent en compte les vibrations anharmoniques.

Une seconde contribution très importante à l'énergie et à la pression est celle des électrons libres qui obéissent à la statistique de Fermi-Dirac [1], les relations fonctionnelles de l'énergie électronique $E_e(V, T)$ et de la pression électronique $P_e(V, T)$ sont identiques à celles obtenues pour $E_v(V, T)$ et $P_v(V, T)$. A pression et température élevées il n'existe plus de théorie simple de la structure de bande ; les calculs de $E_e(V, T)$ et $P_e(V, T)$ deviennent alors plus délicats.

La troisième contribution, la plus importante, est l'énergie potentielle $E_K(V)$ et la pression $P_K(V)$ au zéro absolu. La compressibilité de la matière peut être calculée à cette température lorsque les orbitales électroniques des atomes sont rapprochées au point de perdre leur individualité (état comprimé), ce sont les modèles dits de Thomas Fermi à température nulle [3, 4] et non nulle [5, 6] ; on doit citer également les méthodes cellulaires [7, 8] et les méthodes A.P.W. (Augmented Plane Wave) [9, 10, 11].

Le chapitre 3 s'adresse à l'état 2 qui est celui du mélange solide-liquide et à l'état 3 qui est le liquide. Nous précisons les hypothèses nécessaires pour traiter le changement de phase solide-liquide.

Le chapitre 4 est relatif aux états 4 et 5. La matière dans la phase gazeuse, état 4, est un gaz comprimé à haute température puis devient un gaz très détendu, non ionisé, état 5. Le gaz détendu est limité par un volume alors que les quatre premiers états sont limités en température. Pour le gaz, comme pour le liquide, nous utiliserons des résultats obtenus à partir de modèles théoriques. Les propriétés d'un gaz ou d'un liquide sont calculées à partir des principes de la mécanique statistique. Pour connaître $Z(V, T)$ la principale difficulté réside dans le calcul de l'intégrale de configuration

$$\int \exp \left[- \sum_{ij} \frac{\mathcal{V}}{kT}(\mathbf{r}_{ij}) \right] d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j ;$$

les propriétés à l'équilibre (telle l'équation d'état) sont très sensibles au choix du potentiel $\mathcal{V}(\mathbf{r}_{ij})$, par contre il est intéressant de noter que les propriétés hors d'équilibres (propriétés de transport) seront sensibles aux forces F_{ij} c'est-à-dire aux dérivées du potentiel.

Ces dernières années la connaissance des gaz et surtout celle des liquides ont beaucoup progressé, soit à partir des modèles théoriques, soit à partir des résultats d'expériences sur ordinateur. Dans la première voie, on doit remarquer les méthodes de graphes (hypothèses de HNC, de P. Y. etc...) et la méthode des perturbations [12, 13, 14, 15] qui se révèle très fructueuse. Dans la deuxième voie les recherches ont abouti à des simulations numériques ; ce sont les techniques de la dynamique moléculaire (moyenne sur le temps au sens de Boltzmann) [16, 17, 18] ou les techniques de Monte Carlo (moyenne sur des ensembles au sens de Gibbs). Le point des connaissances théoriques sur les liquides a été présenté dans la littérature [19].

Le chapitre 5 présente une application numérique de notre modèle au cas du cuivre et de l'aluminium. Nous comparons nos résultats aux valeurs expérimentales obtenues par les techniques d'ondes de choc, qui couvrent une zone très étendue de pression (quelques dizaines de kbars à quelques Mbars).

2. Modèle d'équation d'état du corps solide (état 1).

— Nous écrivons l'énergie interne et la pression sous la forme additive habituelle :

$$\begin{aligned} E(V, T) &= E_K(V) + E_v(V, T) + E_e(V, T) \\ P(V, T) &= P_K(V) + P_v(V, T) + P_e(V, T) . \end{aligned}$$

Le découplage entre les diverses contributions à l'énergie ne limite pas trop la validité du modèle ; en effet E_v est la contribution due au mouvement thermique des atomes du cristal et E_e est la contribution thermique des seuls électrons libres. Au zéro absolu, on considère que ces deux énergies sont nulles et il ne reste que le terme d'énergie potentielle $E_K(V)$ responsable de la cohésion du cristal.

2.1 ENERGIE POTENTIELLE $E_K(V)$ ET PRESSION $P_K(V)$.

— Les modèles théoriques (3 à 11) permettent de calculer la compressibilité de la matière au zéro absolu. En fait on détermine plutôt $E_K(V)$ d'une façon empirique ou semi-empirique sur la base, soit d'expériences statiques de type Bridgman [20] limitées aux pressions faibles (qq 10⁵ atm), soit d'expériences dynamiques dans lesquelles on atteint des pressions élevées derrière des ondes de choc. En effet, il est possible d'obtenir des formulations analytiques de la pression, en restituant les points de l'adiabatique dynamique ; ces points qui caractérisent l'état de la matière atteint sous l'effet d'un choc à pression moyenne [21], vérifient l'équation :

$$P_H(V) - P_K(V) = \frac{\gamma(V)}{V} (E_H(V) - E_K(V)) \quad (6)$$

et la relation de Rankine-Hugoniot :

$$E_H - E_0 = \frac{1}{2} (P_H + P_0) (V_0 - V_H) \quad (7)$$

E_0 , P_0 , V_0 caractérisent l'état initial de la matière ;

E_H , P_H , V_H celui atteint après le choc, $\gamma(V)$ étant exprimé en fonction des dérivées de $P_K(V)$. Cette façon de procéder ne redonne pas les valeurs expérimentales à haute pression, il faut tenir compte des calculs théoriques. Nous avons adopté en compression le potentiel utilisé par Kalitkin et Govoruklina [22]

$$P_K(V) = \sum_{i=0}^5 B_i \left(\frac{V}{V_{PK}} \right)^{(i-5)/3} \quad (8)$$

V_{PK} volume spécifique du solide à 0 K.

Les deux premiers termes de ce potentiel qui sont prédominants à haute pression redonnent les résultats Thomas-Fermi corrigés en tenant compte des termes quantiques et de l'énergie d'échange [23]

$$B_0 = \frac{9}{40} \sqrt[3]{3/2} \pi Z^{5/3} e^2 \frac{a_0}{r_0^5}$$

$$B_1 = - \frac{e^2}{r_0^4} \left[\frac{9}{40 \pi} Z^2 + \frac{11}{16 \pi^3 \sqrt{12} \pi^2} Z^{1/3} \right]$$

a_0 : rayon de Bohr

e : charge électronique

Z : nombre d'électrons de l'élément considéré

r_0 : rayon atomique à l'équilibre.

Les autres coefficients sont définis à l'aide des trois démarches suivantes :

— On recherche la pression $P_K(V)$ nulle pour V_{PK} , où V_{PK} est le volume à température nulle ; $P_K(V_{PK}) = 0$.

— On écrit que :

$$B_T = - V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T=0} = - V dP_K/dV$$

(B_T ou son inverse χT , coefficient de compressibilité isotherme, est une donnée expérimentale).

— On restitue par un lissage les valeurs expérimentales et théoriques connues. La formule (8) n'est valable qu'en compression ; en conséquence nous avons choisi pour les détentes une formulation de la pression du type Morse qui est la somme d'un terme répulsif et d'un terme attractif :

$$P_K(V) = C_4 \left(\frac{V}{V_{PK}} \right)^{-2/3} (\exp[C_5(1 - (V/V_{PK})^{1/3})] - \exp[C_6(1 - (V/V_{PK})^{1/3})]) \quad (9)$$

Les coefficients C_4 , C_5 et C_6 sont calculés de façon à assurer la continuité de $P_K(V)$, de sa dérivée et de façon à retrouver l'énergie de cohésion :

$$|E_{coh}| = 3 C_4 V_{PK} \left(\frac{1}{C_6} - \frac{1}{C_5} \right).$$

L'énergie potentielle est définie à partir de la relation (5)

$$P_K(V) = - \frac{dE_K(V)}{dV}.$$

2.2 ENERGIE DE VIBRATION $E_V(V, T)$ ET PRESSION DE VIBRATION $P_V(V, T)$. — L'énergie de vibration est calculée dans l'approximation dite quasi harmonique où les vibrations du réseau sont représentées par un ensemble d'oscillateurs dont les fréquences ne dépendent que du volume V . Pour un cristal réel, cette approximation est valable à condition que la température soit relativement élevée, sans toutefois que les effets anharmoniques ne soient trop importants. On peut dire que cette approximation est raisonnable pour une température supérieure à la température de Debye θ_D et inférieure à la température de fusion T_F . Une seconde approximation du modèle est celle de Debye pour l'énergie de vibration. Selon cette approximation l'expression de l'énergie de vibration est la suivante :

$$E(V, T) = \int_0^T C_V dT \quad (10)$$

ou

$$C_V = \frac{3R}{M} \left[\frac{12}{(x)^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} \right]$$

avec

$$x = \frac{\theta_D}{T}.$$

Les valeurs de

$$\frac{E}{T}(V, T) = \frac{1}{T} \int_0^T C_V dT$$

sont tabulées en fonction de θ_D/T dans la littérature [24].

Nous posons

$$E_V = C_V(T - T_0) + E_{THO} \quad T \geq T_0 = 300 \text{ K} \quad (11)$$

lorsque $T \gg \theta_D$ l'approximation $C_V = 3R/M$ de la loi de Dulong et Petit est justifiée, E_{THO} s'obtient par la formule (10) en posant $T = 300 \text{ K}$.

La relation (5) et la forme fonctionnelle (11) pour l'énergie de vibration entraînent

$$P_V(V, T) = \lambda(V) T \quad (12)$$

d'où

$$P_V(V, T) = \frac{\gamma(V)}{V} E_V(V, T) \quad (12')$$

qui est la forme habituelle.

$\gamma(V) = V(\partial P/\partial E)_V$ est le paramètre de Grüneisen du réseau fonction seulement de V suivant les hypothèses adoptées.

La définition thermodynamique du paramètre γ relie celui-ci à des quantités connues expérimentalement :

$$\gamma \text{ thermodynamique} = \frac{V\beta B_T}{C_V} \quad (13)$$

(13) est la relation de Grüneisen où apparaissent les quantités :

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{coefficient de dilatation}$$

$$B_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad \text{module de compressibilité isotherme}$$

$$B_S = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \quad \text{module de compressibilité adiabatique}$$

C_V , C_P chaleurs spécifiques à volume et pression constante.

La théorie de l'élasticité donne la liaison entre $\gamma(V)$ et $P_K(V)$

$$\gamma(V) = \frac{1}{3} (2 - n) - \frac{V}{2} \frac{d^2(P_K V^{2n/3})/dV^2}{d(P_K V^{2n/3})/dV} - \gamma_\infty. \quad (14)$$

Pour $\gamma_\infty = 0$ et $n = 0$ formule de Slater [25].

Pour $\gamma_\infty = 0$ $n = 1$ formule de Dugdale-Mac

Donald [26].

Pour $\gamma_\infty = 0$ $n = 2$ formule du volume libre [27].

Zharkov [28] ajoute un terme γ_∞ pour retrouver la valeur thermodynamique dans les conditions normales, ce qui est censé traduire, une correction anharmonique.

Pour les détente, (14) n'étant plus valable, nous avons utilisé une formule arbitraire :

$$\gamma(V) = C \left(\frac{V}{V_{PK}} \right)^{-2} + D \left(\frac{V}{V_{PK}} \right)^{-1} + \frac{2}{3} \quad (15)$$

qui est continue ainsi que sa dérivée à l'origine ($V = V_{PK}$) avec (14) et qui tend vers la valeur 2/3 des gaz parfaits quand V devient très grand.

Remarquons que la connaissance expérimentale du coefficient de Grüneisen $\gamma(V)$, sous pression, serait très utile pour définir le potentiel $P_K(V)$ en compression.

2.3 ENERGIE $E_e(V, T)$ ET PRESSION $P_e(V, T)$ ÉLECTRONIQUE. — L'élévation de température provoque une excitation thermique des électrons libres de conduction qui n'est plus négligeable lorsqu'on atteint de fortes pressions par ondes de choc [29, 30]. En appliquant la statistique de Fermi-Dirac on trouve une chaleur spécifique proportionnelle à T ; il en résulte pour l'énergie électronique $E_e(V, T)$ la forme fonctionnelle

$$E_e(V, T) = f(V) T^2 \quad (16)$$

d'après (5) il vient :

$$P_e(V, T) = \frac{\gamma_e(V)}{V} E_e(V, T) \quad (17)$$

avec $\gamma_e(V)$ paramètre de Grüneisen électronique.

Nous avons adopté ici les formules proposées par

Kormer [31] qui vérifient la relation thermodynamique (5)

$$E_e(V, T) = \frac{b^2}{\partial(V)} \ln \operatorname{ch} \frac{\partial(V) T}{b}$$

$$P_e(V, T) = \frac{\gamma_e E_e(V, T)}{V} \quad \text{avec} \quad \partial(V) = \partial_0 \left(\frac{V}{V_{PK}} \right)^{\gamma_e}. \quad (18)$$

Pour γ_e on prend une valeur voisine de 2/3, valeur théorique pour un gaz d'électrons libres. Le paramètre ajustable b permet de mieux restituer les résultats théoriques donnés par les modèles Thomas-Fermi à température non nulle, pour les températures faibles $T \ll b/\partial$ on retrouve les formules classiques [29, 30]

$$E_e(V, T) = \frac{\partial(V)}{2} T^2 \quad (18')$$

$$P_e(V, T) = \frac{\gamma_e}{V} E_e(V, T)$$

∂_0 est la valeur expérimentale de la chaleur spécifique électronique à basse température.

3. Phase liquide et mélange solide-liquide (états 2 et 3). — Quelques hypothèses précisées par la suite définissent les fonctions thermodynamiques de l'état liquide (état 3) à partir de celles du solide. La formulation analytique est rendue continue par le traitement d'une zone de mélange solide-liquide (état 2). Les contributions de l'état 1, $P_K(V)$ et $P_e(V, T)$ à la pression, de même que $E_K(V)$ et $E_e(V, T)$ pour l'énergie sont conservées ; les modifications portent uniquement sur la pression $P_V(V, T)$ et l'énergie $E_V(V, T)$.

3.1 PHASE LIQUIDE (ÉTAT 2). — Les résultats expérimentaux et les calculs à partir des modèles de *sphères dures* [32, 33] montrent que lors de la fusion la variation d'entropie tend rapidement, lorsque la pression croît vers une constante.

Pour la caractérisation du liquide nous avons adopté le modèle de Grover [34] qui admet les hypothèses suivantes :

— la chaleur spécifique du liquide suit la loi

$$C_V = \frac{1}{M} \left(3R - \alpha \frac{T}{T_F} \right), \quad \alpha \simeq 0,15 R \quad (19)$$

T_F température de fusion

R constante des gaz parfaits,

— la variation totale d'entropie à la fusion est indépendante de la pression c'est une constante pour tous les métaux :

$$\Delta S = 1,16 R \quad (20)$$

c'est la valeur déterminée à partir d'un modèle de *sphères dures* pour la fusion de solides monoatomiques ;

— la température de fusion et le volume spécifique θ_D température de Debye, donc sont reliés par la relation de Lindemann

$$T_F = C \theta_D^2 V^{2/3} M, \quad C \text{ constante de Lindemann.} \quad (21)$$

$$T_F = T_{F0} \exp - \int_{V_0}^V \frac{\lambda(V)}{V} dV \quad (22)$$

Pour un solide on a

avec

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D}{d \ln V} \quad \text{d'où} \quad \theta_D = \theta_0 \exp - \int_{V_0}^V \frac{\gamma}{V} dV$$

$$\lambda(V) = - \frac{d \ln T_F}{d \ln V} = 2\gamma - 2/3.$$

L'entropie du liquide $S_l(V, T)$, pour un volume fixé, est définie par l'expression :

$$S_l(V, T) = \frac{1}{M} \left[\int_0^{T_s} \frac{C_{vs} dT}{T} + \int_{T_1}^T \left(3R - \alpha \frac{T}{T_F} \right) \frac{dT}{T} + \Delta_v S \right]$$

la variation d'entropie à volume constant $\Delta_v S$ peut s'exprimer à partir de $\Delta_p S$ en intégrant le long d'un chemin particulier sMN_l (Fig. 1)

$$\Delta_v S = \frac{1}{M} \left[\Delta_p S + \int_{T_s}^{T_1} \frac{C_{vs} dT}{T} - \gamma_s C_{vs} \frac{\Delta_p V}{V} \right]$$

FIG. 1. — Schéma du passage solide-liquide dans le plan P. V.

en portant l'expression de $\Delta_v S$ dans $S_l(V, T)$ on obtient :

$$S_l(V, T) \simeq \frac{1}{M} \left[\int_0^T C_{vs} \frac{dT}{T} - \alpha \frac{T}{T_F} + \Delta_p S + \alpha - \gamma_s C_{vs} \frac{\Delta_p V}{V} \right]$$

en faisant l'approximation $T_1 \simeq T_F$ d'où

$$S_l(V, T) = S_s(V, T) - \left(\alpha \frac{T}{T_F} - \Delta S \right) / M \quad (23)$$

avec

$$\Delta S = \Delta_p S + \alpha - (\gamma_s C_{vs} \Delta_p V / V) \simeq \Delta_p S \simeq 1,16 R.$$

La pression et l'énergie interne du liquide s'obtiennent à partir de l'expression de l'énergie libre

$$F(V, T) = E(V) - \int_0^T S \, dT = E_s(V, T) + \frac{1}{M} \int_{T_F}^T S_l(V, T) \, dT$$

$$F_l(V, T) = F_s(V, T) + \frac{1}{M} \left[\left(\Delta S - \frac{\alpha}{2} \right) T_F - T \Delta S + \frac{\alpha}{2} \frac{T^2}{T_F} \right]. \quad (24)$$

3.2 PHASE MÉLANGE SOLIDE-LIQUIDE. — Soit ΔT la différence entre la température du solide $T_s(V)$ le long de la courbe de solidification et celle du liquide $T_l(V)$ le long de la courbe de liquéfaction pour un même volume V (Fig. 1).

Nous prendrons

$$T_l(V) = T_F + \frac{\Delta T}{2}, \quad T_s(V) = T_F - \frac{\Delta T}{2}$$

où T_F est donnée par (22).

Autrement dit l'intervalle du mélange solide-liquide est défini par :

$$T_F - \frac{\Delta T}{2} \leq T \leq T_F + \frac{\Delta T}{2}.$$

Or

$$\frac{\Delta T}{T_F} \simeq - \frac{d \ln T_F}{d \ln V} \frac{\Delta V}{V}$$

où ΔV est la variation de volume pour une pression et une température de fusion fixées.

La relation de Clausius-Clapeyron $\frac{dP_F}{dT_F} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$ permet d'estimer la quantité ΔT

$$\frac{\Delta T}{T_F} \simeq - \frac{d \ln T_F}{d \ln V} \frac{\Delta V}{V} = \lambda \frac{\Delta S}{V dP_F/dT}.$$

On a

$$\frac{dP_F}{dT} = \left(\frac{\partial P_F}{\partial V} \right)_T \frac{dV}{dT} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\frac{dP_F}{dT} = - \frac{B_T}{T_F} \frac{d \ln V}{d \ln T_F} + \beta B_T$$

soit

$$\frac{\Delta T}{T_F} = \frac{\lambda^2 T_F \Delta S}{(1 + \lambda \beta T_F) B_T V}. \quad (25)$$

— Pour les solides usuels $1 + \lambda \beta T_F \simeq 1,2$ [35].

— T_F est déterminée une fois connue T_{FO} . On fixe T_{FO} de manière à retrouver dans les conditions normales de température et de pression, le volume V_N et la température $T_{FN} = T_F(V_N) - \Delta T/2$ mesurés.

— Le calcul de B_T s'effectue comme suit

$$B_T(V) \simeq B_s(V) \simeq B_s(V_0) + \left(\frac{dB_s}{dV} \right)_{V_0} (V_0 - V)$$

$$= B_s(V_0) + \left(\frac{dB_s}{dP} \right)_{V_0} \left(\frac{dP}{dV} \right)_{V_0} (V_0 - V)$$

$$B_T(V) \simeq B_s(V_0) + \left(\frac{dB_s}{dP} \right)_{V_0} B_s(V_0) \frac{V_0 - V}{V_0}$$

$B_s(V_0)$ et $(dB_s/dP)_{V_0}$ sont calculés en fonction des coefficients A et B de la relation $D = A + Bu$ reliant la vitesse de choc D à la vitesse particulière derrière choc u comme le fait Huang [36],

$$B_s(V_0) = \frac{A^2}{V_0} \left(\frac{dB_s}{dP} \right)_{V_0} = 4B - 1.$$

D'où d'après (25)

$$\Delta T(V) = \frac{(2\gamma(V) - 2/3)^2 T_F^2(V) \Delta S}{1,2 A^2 [f(V/V_0)] V/V_0}$$

avec

$$f(V/V_0) = 1 + (4B - 1)(1 - V/V_0).$$

En détente nous fixons $f(V/V_0) = 1$ pour éviter la singularité $\Delta T < 0$. Connaissant l'expression de $\Delta T(V)$ nous calculons l'entropie dans l'état 2 (mélange solide-liquide)

$$S_m(T, V_m) = v S_l \left(T, V_m = V - \frac{(1-v)\Delta T}{dT_F/dV} \right) +$$

$$+ (1-v) S_s \left(T, V_m = V + \frac{v\Delta T}{dT_F/dV} \right) \quad (27)$$

où v est la proportion de liquide dans le mélange, sa variation est posée linéaire en T

$$v = \frac{T - T_s(V)}{\Delta T(V)}$$

un développement de $S_m(T, V_m)$ donne

$$S_m(T, V) \simeq S_s(T, V) + v(\Delta S - \alpha)/M \quad (28)$$

d'où l'expression de l'énergie libre :

$$F_m(T, V) = F_s(T, V) - \frac{v}{2} \frac{\Delta T}{M} (\Delta S - \alpha). \quad (29)$$

4. Phase gazeuse (états 4 et 5). — Nous considérons deux états ; dans l'état 4, la matière est comprimée et très chaude, ce qui définit un domaine en température ; par contre dans l'état 5, nous considérons la matière détendue, les formulations précédentes (états 1, 2, 3 et 4) ne sont plus correctes pour un volume supérieur à V_j qui sera défini.

4.1 PHASE GAZ DENSE (ÉTAT 4). — Nous conservons les contributions $P_K(V)$ et $P_e(V, T)$ pour la pression, pour la contribution $P_v(V, T)$ nous définissons une température de transition $T_G(V)$ au-delà de laquelle la

chaleur spécifique garde la valeur constante $3 R/2 M$ (gaz parfait), d'où à partir de (19)

$$T_G(V) = \frac{3 R}{2 \alpha} T_F(V). \quad (30)$$

Le coefficient de Grüneisen prend la valeur $2/3$ des gaz parfaits et nous assurons la continuité de la pression et de l'énergie entre les états 3 et 4.

4.2 LE GAZ DÉTENDU (ÉTAT 5). — Lorsque la matière dans l'état 3 ou 4 est très détendue, elle se trouve à l'état de gaz et le modèle de Mie-Grüneisen ne convient plus ; nous avons adopté comme Young et Alder [37] une formulation du type de Van der Waals, que nous modifions afin d'assurer correctement la continuité de la pression et de l'énergie.

4.2 a) MODÈLE DE YOUNG ET ALDER. — La pression et l'énergie s'expriment par les relations suivantes

$$P = \frac{RT}{MV} \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} - \frac{E_c}{M^2 V^2} \quad (31)$$

$$E = \frac{3}{2} \frac{RT}{M} - \frac{E_c}{M^2 V}.$$

Le premier terme représente l'interaction répulsive calculée par [38], c'est une approximation qui permet de retrouver analytiquement les valeurs des coefficients du viriel jusqu'à l'ordre 7 [39].

Le deuxième terme étant l'attraction classique de Van der Waals sous une forme un peu transformée. E_c coefficient de Young et Alder se relie à l'énergie de cohésion

$$y = b/4 V = \frac{V_b}{V} \quad \text{avec} \quad V_b = \frac{\pi N \sigma^3}{6}$$

σ diamètre des sphères dures

N nombre d'Avogadro.

Young et Alder prennent pour V_b l'approximation justifiée par [40]

$$V_b = 0,45 V_1$$

V_1 volume spécifique du liquide près du point de fusion.

4.2 b) MODIFICATIONS APPORTÉES A LA FORMULATION DE YOUNG ET ALDER. — Royce [35] montre qu'il existe un domaine de volume V compris entre $1,25$ et $1,5 V_0$ pour lequel les isothermes et les isentropiques calculées par la formulation (31) et par la formulation de l'état 3 ou 4 ont une zone commune en valeur et en pente. Nous assurons dans le plan (V, T) la continuité sur toute la droite d'équation $V = V_j$ en modifiant la formulation (31). Pour $V = V_j$ il est possible d'écrire les relations de l'état 3 et 4 sous la forme :

$$P = P_1 + P_2 T + P_3 T^2 + P_4 f(T) \quad (32)$$

$$E = E_1 + E_2 T + E_3 T^2 + E_4 f(T)$$

où $f(T)$ est une fonction de la température

$P_1, P_2, P_3, P_4, E_1, E_2, E_3$ et E_4 sont des constantes.

La continuité de la pression est assurée en ajoutant à (31) le produit d'une fonction $F_p(V)$ et d'une fonction $\varphi(T)$, la fonction de V devant tendre rapidement vers zéro pour les grands volumes

$$P = \frac{RT}{MV} \frac{(1 + y + y^2 - y^3)}{(1 - y)^3} - \frac{E_c}{M^2 V^2} + F_p(V) \varphi(T). \quad (31')$$

Etant donnée la relation (5), on peut écrire :

$$E = \frac{3}{2} \frac{RT}{M} - \frac{E_c}{M^2 V} + F_e(V) \psi(T) + \theta(T) \quad (31'')$$

avec

$$F_e(V) = - \int_{V_j}^V F_p(V) dV$$

$$\psi(T) = - T \frac{\partial \varphi(T)}{\partial T} + \varphi(T).$$

Les relations (32) nous amènent à prendre

$$\varphi(T) = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 + C_4(T)$$

$$\theta(T) = D_1 + D_2 T + D_3 T^2 + D_4(T)$$

$$\psi(T) = C_1 - C_3 T^2 + C_4(T) - T \frac{dC_4}{dT}(T).$$

Les constantes C_1, C_2, C_3, D_1, D_2 et D_3 sont des fonctions de V_j ; $C_4(T)$ et $D_4(T)$ sont des fonctions de V_j et de la température (cf annexe 1).

La fonction $F_p(V)$ est égale à 1 pour $V = V_j$ et tend vers zéro quand V croît

$$F_p(V) = \left[\frac{y}{y_j} \left(\frac{\theta - Y_j}{\theta - y} \right) \right]^3 \quad \text{avec} \quad y_j = \frac{V_b}{V_j}.$$

Le coefficient de Young et Alder E_c se définit à partir de l'énergie de cohésion du métal

$$|E(V_{PK}, 0) - E(V = \infty, 0)| = |E_{coh}| \quad (33)$$

nous trouvons

$$E_c = \frac{M^2 V_j^2 (E_{coh} - E_K(V_j) - P_K(V_j) F_e(\infty))}{F_e(\infty) + V_j}$$

où

$$E_{coh} = E_K(V_{PK}) = 3 C_4 V_{PK} \left(\frac{1}{C_5} - \frac{1}{C_6} \right)$$

$$F_e(\infty) = \frac{V_b(\theta - y_j)^3}{2 y_j^3} \left[-2 + \theta - \frac{2 y_j - 2 + \theta}{(1 - y_j)^2} \right].$$

La valeur V_j est choisie telle que la pression pour l'état 4 soit nulle pour $T = T_G(V_j)$

$$P = P(V = V_j, T = T_G) = 0.$$

La phase traitant le fluide ne peut s'appliquer qu'en dehors du domaine limité par la courbe de saturation ou courbe d'Andrews ; en effet, la formulation (32)

ne met pas en évidence l'existence d'un palier d'équilibre liquide-vapeur [41]. Lorsqu'on trace des isothermes (Fig. 2) on obtient, pour une température inférieure à la température critique, une courbe pré-

FIG. 2. — Schéma de la transformation solide-gaz dans le plan $P. V.$ en suivant quelques isothermes $V > V_j$ (état 5) $V < V_j$ (état 3 ou 4 selon la température).

sentant un minimum et un maximum qui n'a pas de réalité physique. La droite AIB définissant le palier de liquéfaction est obtenue, d'après le théorème de Maxwell, en écrivant l'égalité des aires AMI et BNI. Les coordonnées P_c , V_c et T_c du point critique vérifient les relations :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0.$$

Pour un calcul itératif on obtient la valeur de la pression P_c et les valeurs $V_{\min}$ et $V_{\max}$ dont le lieu

détermine la courbe d'Andrews. Pour $V < V_{\min}$ la matière se trouve dans l'état 1, 2 ou 4 suivant la température ; $V_{\min} \leq V \leq V_{\max}$ la pression est prise égale à P_c , pour $V > V_{\max}$ la matière est dans l'état 5 et l'on choisit la pression P donnée par la formulation (31). Pratiquement dans un code de calcul, la connaissance de la fonction $V_{\max} = f(T)$ est suffisante.

5. Application au cas du cuivre et de l'aluminium.

— Nous avons retenu deux métaux de structure cubiques à faces centrées qui ont fait l'objet d'un grand nombre d'études expérimentales et théoriques.

5.1 LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES. — Des mesures statiques définissent en général les coefficients thermodynamiques suivants : le coefficient d'expansion thermique β , le module de compressibilité isotherme B_T à 300 K, la chaleur spécifique donc le coefficient de Grüneisen. Le tableau 1 compare les valeurs obtenues par notre formulation à celles données par Geschneider [43] ou des publications plus récentes [69].

Les expériences dynamiques mettent à profit la grande densité d'énergie des explosifs solides, pour créer des ondes de choc fortes dans des plaques échantillons de faible épaisseur (qqz mm). On distingue deux types principaux d'expériences : dans l'un l'échantillon est placé au contact de l'explosif et l'onde de choc est induite par l'onde de détonation ; dans l'autre, une plaque métallique mince portée à grande vitesse engendre, après impact, des hautes pressions dans la plaque échantillon [43]. A de rares exceptions près, les mesures sont ramenées à celles des vitesses par des diagnostics optique ou électrique : on mesure, en général, la vitesse D de l'onde de choc et la vitesse u du milieu derrière cette onde (vitesse matérielle) ce qui donne la relation expérimentale $D = D(u)$.

On en déduit la pression : $p_H(u)$ ou $P_H(V_H/V_0)$. Il suffit pour cela d'adjoindre à la loi $D = D(u)$ les relations obtenues en appliquant les relations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement

$$\rho_0 D = \rho_H(D - u) \quad (34)$$

$$P_H - P_0 = \rho_0 Du$$

$$\begin{aligned} V_H &= 1/\rho_H && \text{volume sur l'adiabatique} \\ V_0 &= 1/\rho_0 && \text{volume initial} \end{aligned}$$

P_0 pression initiale, P_H pression sur l'Hugoniot.

TABEAU I

Comparaison des valeurs du coefficient de Grüneisen, du coefficient de dilatation et de compressibilité

	Geschneider [42]				Ce modèle		
	Energie (erg/g) de cohésion	$\beta \times 10^6$	$B_T \times 10^{-12}$	γ	$\beta \times 10^6$	$B_T \times 10^{-12}$	γ
Cu	$0,531\ 6 \times 10^{11}$	50,1	1,335	1,97	55,1	1,129	2,03
Al	$0,119\ 2 \times 10^{12}$	69,3	0,727	2,18	66	0,759\ 7	2,179

La relation de Rankine-Hugoniot à la traversée du choc permet de relier l'état initial à l'état final atteint après le choc

$$E_H - E_0 = \frac{1}{2}(P_H + P_0)(V_0 - V_H) \quad (35)$$

E_0 énergie initiale

E_H énergie correspondante à un état sur l'Hugoniot.

La relation expérimentale $D = D(u)$ est pratiquement linéaire jusqu'à des pressions de l'ordre de 200 GP, soit

$$D = A + Bu$$

A est de l'ordre de grandeur d'une vitesse du son.

Les résultats expérimentaux par onde de choc sont très nombreux pour le cuivre [44] à [56] et pour l'aluminium [48, 50, 55] à [61] ; les points à très hautes pressions ($P \simeq 4000$ GP) sont donnés par l'équipe soviétique [59].

5.2 PRÉSENTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS. —

Les coefficients de la formulation analytique du potentiel $P_K(V)$ sont déterminés en s'appuyant sur les résultats expérimentaux statiques et sur des calculs théoriques A.P.W. [62]. De même la détermination du

paramètre ajustable b de l'énergie électronique $E_e(V, T)$ nécessite la donnée de calculs théoriques du type Thomas-Fermi à température non nulle [62].

Sur les figures sont tracées le lieu des états successifs atteint par le corps dans une transformation par choc ; figure 3 et 4 l'adiabatique dynamique ou courbe d'Hugoniot $P = f(V/V_0)$ jusqu'à 200 et 10^4 figure 5 la polaire de choc $P = f(u)$, figure 6 courbes de la vitesse de choc en fonction de la vitesse matérielle $D = f(u)$ et de la vitesse de surface libre $D = f(u_s)$. Notre modèle est en bon accord avec l'expérience aussi bien pour les chocs forts que pour les chocs faibles. Les figures 7 et 8 présentent les courbes de fusion $T_F = f(P)$ calculées ; on remarque un bon accord pour les pressions faibles avec les valeurs expérimentales de [66] et la pente à l'origine dP/dT (Tableau II) à une valeur proche de celle donnée dans la littérature [64, 32]. Les courbes de fusion données par Urlin [64, 69] pour le Cu et l'Al, et par Naumann [65] à hautes pressions, courbes obtenues par un calcul de minimisation de l'énergie libre sont représentées ; on observe que notre modèle est en accord avec les résultats d'Urlin.

Il est difficile de vérifier la validité de la formulation de la phase de gaz détendu (état 5) ; cette dernière

FIG. 3.

FIG. 4.

FIG. 3 et 4. — Adiabatique dynamique du cuivre et de l'aluminium et points expérimentaux.

FIG. 5. — Polaire de choc $P = f(u)$ du cuivre et de l'aluminium.

FIG. 6. — Courbe $D = f(u)$, vitesse matière en fonction de la vitesse de choc et $D = f(u_s)$, u_s vitesse de surface libre de la face arrière mesurée après un choc de vitesse D sur un échantillon de cuivre et d'aluminium.

FIG. 7.

Cuivre

- · — · — Hugoniot en phase solide et liquide donnée par Urlin.
- — — Courbe de fusion de Urlin.
- — — Notre Hugoniot.
- — — Notre courbe de fusion.

FIG. 8.

Aluminium

- — — Courbe de fusion de Urlin.
- - - - - Notre Hugoniot.
- · — · — Notre courbe de fusion.
- — — Courbe de fusion de R. J. Naumann.

FIG. 7 et 8. — Dans le diagramme (T, P) présentation de la courbe d'Hugoniot et de la courbe de fusion, comparaison avec les données de deux auteurs.

TABLEAU II

Valeur de la pente (dT/dP)_V à la fusion

	Ce modèle	Stishov [32]	Allard [69]
Cu	4,1	3,2	4
Al	4,99	5,4	5,9

donne après choc un corps moins détendu et à température plus forte que celle obtenue avec une équation Mie-Grüneisen.

Le tableau III présente les valeurs obtenues pour les points critiques, comparés à celles données par Grosse [66] et Chan [67] pour l'Al, par Cahill [68] pour le Cu à partir d'une extrapolation de mesures expérimentales, et par Royce [35] par la même méthode que celle que nous avons utilisée.

Sur les figures 8, 9, 10, 11, nous présentons les

isothermes en P (300, 1 000, 2 000, 5 000, 8 000, 10 000, 20 000 K) pour une variation de V/V₀ de 0,1 à 2.

TABLEAU III

Valeur des paramètres du point critique

	Alu- minium	Ce modèle	Young [41]	Grosse [66]	Chan [67]
T _C (K)		9 502	11 533	8 550	6 295 (5 860)
V _C		1,117 5	1,211 8		1,798 5
P _C (baryes)		937,7	1 046,8	1 750	1 921 (1 788)
	Cuivre	Ce modèle	Young [41]	Cahill [68]	
T _C		9 920	12 250	8 900	
V _C		0,358 2	0,364 89	0,960	
P _C		12 925	15 711		

(*) Pour les tableaux I, II et III les unités sont celles du système C. G. S.

FIG. 9.

FIG. 10.

FIG. 9 et 10. — Isotherme du cuivre et de l'aluminium $P = f(V/V_0)$ pour $T = 300, 1\,000, 2\,000, 5\,000, 8\,000, 10\,000$ et $20\,000$ K. En pointillé courbe de liquéfaction et de fusion.

6. Conclusion. — Nous avons proposé une formulation analytique de l'équation d'état d'un métal qui rend bien compte de tous les résultats expérimentaux actuellement connus. Elle est facilement utilisable dans les codes de calcul et elle présente l'avantage de n'être pas figée, chaque terme peut être modifié indépendamment des autres afin de mieux tenir compte des améliorations apportées par les calculs théoriques. Un simple lissage des contributions dues

aux électrons permet d'étendre la validité de l'équation aux températures extrêmes.

Ce formalisme peut s'appliquer d'une façon générale à des métaux sujets à des changements de phase cristallin ou électronique. Pour obtenir une parfaite restitution de ces variations discontinues, il suffit alors d'introduire quelques modifications portant sur la pression $P_K(V)$.

Annexe 1. — FORMULATION. — Pour les états 1, 2, 3 et 4

$$P = P_K + P_V + P_e \quad x = V/V_{PK}$$

$$E = E_K + E_V + E_e \quad V_{PK} \text{ volume à } 0 \text{ K}$$

TERME ÉLECTRONIQUE

$$E_e = \frac{b^2}{\delta(V)} \ln \operatorname{ch} \frac{\delta(V) T}{b} \quad \delta(V) = (x)^{\gamma_e} \delta_0$$

$$P_e = \frac{\gamma_e}{V} \frac{b^2}{\delta(V)} \ln \operatorname{ch} \frac{\delta(V) T}{b}.$$

ISOTHERME 0 K

$$x \leq 1 \quad P_K = B_0 x^{-5/3} + B_1 x^{-4/3} + B_2 x^{-1} + B_3 x^{-2/3} + B_4 x^{-1/3} + B_5$$

$$E_K = V_{PK} \left(\frac{3}{2} B_0 x^{-2/3} + 3 x^{-1} B_1 - B_2 \ln x - 3 x^{1/3} B_3 - 3/2 x^{2/3} B_4 - x B_5 + D \right)$$

$$B_5 = -B_0 - B_1 - B_2 - B_3 - B_4$$

$$D = \frac{3}{2} B_0 + 3 B_1 - 3 B_3 - \frac{3}{2} B_4 - B_5 - 3 C_4 \left(\frac{1}{C_5} - \frac{1}{C_6} \right)$$

$$x > 1 \quad P_K = C_4 x^{-2/3} (\exp[C_5(1 - x^{1/3})] - \exp[C_6(1 - x^{1/3})])$$

$$E_K = 3 C_4 V_{PK} \left(\frac{\exp[C_5(1 - x^{1/3})]}{C_5} - \frac{\exp[C_6(1 - x^{1/3})]}{C_6} \right).$$

COEFFICIENT DE GRÜNEISEN, TEMPÉRATURE DE FUSION

$$x \leq 1 \quad \gamma = -1/3(2 - n) - \frac{V}{2} \frac{d^2 P_K / dV^2 + \frac{4n}{3} \frac{dP_K}{dV} + \frac{2n}{3} \left(\frac{2n}{3} - 1 \right) \frac{P_K}{V^2}}{\left(\frac{P_K}{V} + \frac{dP_K}{dV} \right)} - \gamma_\infty$$

$$T_F = T_{FO} x^{(2+2\gamma_\infty)} \left[\frac{\frac{dP_K}{dV} + \frac{2n}{3} \frac{P_K}{V}}{\left(\frac{dP_K}{dV} \right)_{V=V_{PK}} + \left(\frac{2n}{3} \frac{P_K}{V} \right)_{V=V_{PK}}} \right]$$

$$x > 1 \quad \gamma = Cx^{-2} + Dx^{-1} + 2/3$$

$$T_F = T_{FO} (x^{2/3} \exp[C(x^{-2} - 1)] + 2D(x^{-1} - 1) - 4/3 \ln x).$$

INTERVALLE DE FUSION

$$\Delta T(V) = \frac{(2\gamma - 2/3)^2 T_F(V)^2 \Delta S}{1,2 A^2 f(x) x}$$

$$f(x) = 1 + (4B - 1)(1 - x) \quad \text{pour} \quad x \leq 1$$

$$f(x) = 1 \quad \text{pour} \quad x > 1.$$

PROPORTION DE LIQUIDE DANS LE SOLIDE LORS DE LA FUSION

$$v = \frac{T - T_F + \Delta T/2}{\Delta T}.$$

TERME DE VIBRATION

1. *Phase solide* (état 1). $T < T_F(V) - \Delta T/2$

$$E_{v_i} = \frac{3R}{M} (T - T_0) + E_{THO}$$

$$P_{v_i} = \frac{\gamma E_{v_i}}{V}.$$

2. *Phase fusion* (état 2). $T_F - \Delta T/2 \leq T \leq T_F + \Delta T/2$

$$\lambda(V) = 2\gamma(V) - 2/3$$

$$E_{v_{ii}} = E_{v_i} + \frac{v}{M} \left(T - \frac{v \Delta T}{2} \right) (\Delta S - \alpha)$$

$$P_{v_{ii}} = P_{v_i} + \frac{\lambda(V)}{V} v T_F (\Delta S - \alpha).$$

3. *Phase liquide* (état 3). $T_F + \frac{\Delta T}{2} \leq T \leq \frac{3R}{2\alpha} T_F$

$$E_{V_{\text{li}}} = E_{V_1} + \frac{T_F}{M} \left(\Delta S - \frac{\alpha}{2} \left(1 + \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right) \right)$$

$$P_{V_{\text{li}}} = P_{V_1} + \frac{\lambda(V) T_F(V)}{MV} \left[\Delta S - \frac{\alpha}{2} \left(1 + \frac{T^2}{T_F^2} \right) \right].$$

4. *Gaz dense* (état 4). $T > T_G(V) = \frac{3R}{2\alpha} T_F(V)$

$$E_{V_{\text{iv}}} = E_{V_1}(T_G) + \frac{3}{2} \frac{R}{M} (T - T_G) + \left[\Delta S - \frac{\alpha}{2} \left(\left(\frac{3R}{2\alpha} \right)^2 + 1 \right) \right] \frac{T_F(V)}{M}$$

$$P_{V_{\text{iv}}} = P_{V_1}(T_G) + \frac{R(T - T_G)}{MV} + \frac{\lambda(V) T_F(V)}{MV} \left[\Delta S - \frac{\alpha}{2} \left(\left(\frac{3R}{2\alpha} \right)^2 + 1 \right) \right].$$

Gaz détendu (état 5). $V \geq V_j$ et $T > T_F(V) + \frac{\Delta T}{2}$; $y = V_b/V$.

$$P = \frac{RT}{MV} \left(\frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} \right) - \frac{E_c}{M^2 V^2} + F_P(V) (C_1 + C_2 T + C_3 T^2 + C_4(T))$$

$$E = \frac{3}{2} \frac{RT}{MV} - \frac{E_c}{M^2 V} + F_e(V) \left(C_1 - C_3 T^2 - \frac{dC_4}{dT}(T) T + C_4(T) \right) + (D_1 + D_2 T + D_3 T^2 + D_4(T))$$

$$F_P(V) = \left(\frac{y}{y_j} \left(\frac{\theta - y_j}{\theta - y} \right) \right)^3, \quad y_j = \frac{V_b}{V_j}$$

$$F_e(V) = \frac{V_b(\theta - y_j)^3}{2 y_j^3} \left\{ \frac{2y - 2 + \theta}{(1 - y)^2} - \frac{2y_j - 2 + \theta}{(1 - y_j)^2} \right\}.$$

Passage de 3 à 5

$$C_1 = \frac{E_c}{M^2 V_j^2} + P_K(V_j) - \frac{\gamma(V_j)}{V_j} (C_V T_O - E_{\text{THO}}) + \frac{T_F(V_j) \lambda(V_j)}{MV_j} \left(\Delta S - \frac{\alpha}{2} \right)$$

$$C_2 = \frac{\gamma(V_j) C_V}{V_j} - \frac{R}{MV_j} \frac{(1 + y_j + y_j^2 - y_j^3)}{(1 - y_j)^3}$$

$$C_3 = - \frac{\lambda(V_j) \alpha}{2 MV_j T_F(V_j)}$$

$$C_4(T) = \frac{\gamma_e b^2}{V_j \delta(V_j)} \ln \frac{\text{ch } V_j T}{b}$$

$$D_1 = \frac{E_c}{M^2 V_j} + E_K(V_j) - C_V T_O + E_{\text{THO}} + \frac{T_F(V_j)}{M} (\Delta S - \alpha/2)$$

$$D_2 = - \frac{3}{2} \frac{R}{M} + C_V$$

$$D_3 = - \frac{\alpha}{2 M T_F(V_j)}$$

$$D_4(T) = \frac{b^2}{\delta(V_j)} \ln \text{ch} \left(\frac{\delta(V_j) T}{b} \right)$$

$$\frac{dC_4(T)}{dT} = \frac{\gamma_e b}{V_j} \text{th} \left(\frac{\delta(V_j) T}{b} \right).$$

Passage de 4 à 5

$$\begin{aligned}
 C_1 &= \frac{E_c}{M^2 V_j^2} + P_K(V_j) + \frac{\gamma(V_j)}{V_j M} T_F(V_j) \left(\Delta S - \frac{\alpha}{2} \left(1 + \left(\frac{3 R}{2 \alpha} \right)^2 \right) \right) + \\
 &\quad + \frac{\gamma(V_j)}{V_j} \left(C_V \left(\frac{3}{2} \frac{R}{\alpha} T_F(V_j) - T_0 \right) + E_{\text{THO}} \right) - \frac{R}{M V_j} \left(\frac{3}{2} \frac{R}{\alpha} T_F(V_j) \right) \\
 C_2 &= - \frac{R}{M V_j} \left(\frac{1 + y_j + y_j^2 - y_j^3}{(1 - y_j)^3} \right) + \frac{R}{M V_j} \\
 C_3 &= 0 \\
 C_4(T) &= \frac{\gamma_e b^2}{V_j \delta(V_j)} \ln \operatorname{ch} \frac{\delta(V_j) T}{b} \\
 D_1 &= \frac{E_c}{M^2 V_j} + E_K(V_j) + \frac{T_F(V_j)}{M} \Delta S - \frac{\alpha}{2} \left(1 + \left(\frac{3 R}{2 \alpha} \right)^2 \right) + \\
 &\quad + C_V \left(\frac{3}{2} \frac{R}{\alpha} T_F(V_j) - T_0 \right) + E_{\text{THO}} - \frac{3}{2} \frac{R}{M} \left(\frac{3}{2} \frac{R}{\alpha} T_F(V_j) \right) \\
 D_2 &= 0 \\
 D_3 &= 0 \\
 D_4(T) &= \frac{b^2}{\delta(V_j)} \ln \operatorname{ch} \left(\frac{\delta(V_j) T}{b} \right) \\
 \frac{dC_4(T)}{dT} &= \frac{\gamma_e b}{V_j} \operatorname{th} \left(\frac{\delta(V_j) T}{b} \right).
 \end{aligned}$$

Courbe en cloche

$$V_{\max} = \exp(A_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 T^3 + A_4 T^4 + A_5 T^5).$$

Annexe 2. — COEFFICIENTS POUR LE CUIVRE ET L'ALUMINIUM

	Cuivre	Aluminium
R	$8,31 \times 10^7$	$8,31 \times 10^7$
α	$1,3 \times 10^7$	$1,3 \times 10^7$
ΔS	$9,637 \times 10^7$	$9,637 \times 10^7$
M	63,54	26,98
ρ_0	8,93	2,7
V_{PK}	0,110 81	0,365 9
n	1	0
∂_0	109	518
γ_e	0,666	0,5
γ_∞	0,17	0
T_{FO}	1 790	1 208,8
E_{THO}	$0,776 2 \times 10^9$	$1,613 2 \times 10^9$
A	$0,394 \times 10^6$	$5,38 \times 10^5$
B	1,489	1,35
B_0	$0,103 84 \times 10^{15}$	$15,570 78 \times 10^{12}$
B_1	$-0,370 15 \times 10^{15}$	$-49,595 47 \times 10^{12}$
B_2	$0,527 17 \times 10^{15}$	$66,776 \times 10^{12}$
B_3	$-0,368 24 \times 10^{15}$	$-43,091 \times 10^{12}$
B_4	$0,120 5 \times 10^{15}$	$87,891 \times 10^{11}$
C_4	$0,644 01 \times 10^{12}$	$0,724 39 \times 10^{12}$
C_5	9,215 5	6,670 8
C_6	2,802 5	3,335 4

C	— 4,085	— 6,417 04
D	5,42	7,871 07
θ	1	1
E_c	28×10^{12}	$37,902 \times 10^{12}$
V_j	$1,395 V_{PK}$	$1,32 V_{PK}$
V_b	$0,5 V_0$	$0,53 V_0$
A_0	$0,294 940 77 \times 10^2$	$0,316 559 84 \times 10^2$
A_1	$1,630 283 41 \times 10^{-2}$	$-1,801 386 65 \times 10^{-2}$
A_2	$0,440 547 20 \times 10^{-5}$	$0,538 822 25 \times 10^{-5}$
A_3	$-0,650 634 2 \times 10^{-9}$	$-0,882 660 26 \times 10^{-9}$
A_4	$0,493 210 59 \times 10^{-13}$	$0,732 926 650 \times 10^{-13}$
A_5	$-1,507 303 7 \times 10^{-18}$	$-0,241 546 7 \times 10^{-17}$

Ces coefficients permettent d'obtenir la pression en dy/cm² ou baryes, l'énergie en ergs/g.

Dans le système international les unités correspondantes sont :

— pour la pression le PASCAL

$$1 \text{ Pa} = 10^{-5} \text{ bar} = 10 \text{ dy/cm}^2$$

$$1 \text{ GPa} = 10^9 \text{ Pa}$$

— pour l'énergie

$$1 \text{ J/kg} = 10^4 \text{ erg/g}.$$

Bibliographie

- [1] KITTEL, C., *Introduction à la physique de l'état solide* (Dunod) 1970.
- [2] DELANNOY, M., Thèse Docteur de 3^e cycle, Université Paris VI (1971).
- [3] MARCH, N. H., *Proc. Phys. Soc. A* **68** (1955) 726.
- [4] MARCH, N. H., *Proc. Phys. Soc. A* **68** (1955) 1145.
- [5] LATTER, R., *Phys. Rev.* **99** (1955) 1854.
- [6] FEYNMAN, R. P., METROPOLIS, N. et TELLER, E., *Phys. Rev.* **75** (1949) 1561.
- [7] GANDEL'MAN, G. M., *Sov. Phys. JETP* **16** (1963) 94.
- [8] TONG, B. Y., *Phys. Rev. B* **6** (1972) 1189.
- [9] AVERILL, F. W., *Phys. Rev. B* **6** (1972) 3637.
- [10] ROSS, M. et JOHNSON, K., *Phys. Rev. B* **2** (1970) 4709.
- [11] LOUCKS, T. L., *Augmented plane wave methods* (Benjamin) 1967.
- [12] MÜNSTER, A., *Statistical Thermodynamics*, volume 2 (Springer Verlag Academic Press) 1974.
- [13] BARKER, J. A. et HENDERSON, D., *J. Chem. Phys.* (1967) 2856, *J. Chem. Phys.* (1967) 4714.
- [14] ALDER, B. J. et HECHT, C. E., *J. Chem. Phys.* (1969) 2032. ALDER, B. J., WAINWRIGHT, T., *J. Chem. Phys.* **51** (1960) 635.
- [15] HANSEN, J. P., *Phys. Rev. A* (1970) 221.
- [16] ALDER, B. J., HOOVER, W. G. et YOUNG, D. A., *J. Chem. Phys.* (1968) 3688.
- [17] HOOVER, W. G. et REE, F. H., *J. Chem. Phys.* (1968) 3609.
- [18] HOOVER, W. G., ROSS, M., JOHNSON, K. W., HENDERSON, D., BARKER, J. G. et BROWN, B. C., *J. Chem. Phys.* (1970) 4931.
- [19] *Physical Chemistry an advanced Treatise*, Edited by H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, VIII A, VIII B (Academic Press) 1971.
- [20] BRIDGMANN, P. W., *The physics of high pressure* (G. Bell and Sons Ltd ; London) 1958.
- [21] RICE, M. H., MC QUEEN, R. G., WALSH, J. M., *Solid State Phys.* **6** (1958) I ; AL'TSHULER, L. V., *Sov. Phys. Usp.* **8** (1965) 52.
- [22] KALITKIN, N. N., GOVORUKLINA, I. A., *Sov. Phys. Solid State* **7** (1965) 287.
- [23] KALITKIN, N. N., *Sov. Phys. JETP* **11** (1960) 1106.
- [24] *American Institute of Physics Handbook*, (Gray, Mc Graw Hill Book Company Inc.).
- [25] SLATER, J. C., *Introduction to chemical physics* (Mc Graw-Hill) 1939.
- [26] DUGDALE, I. S., MC DONALD, D., *Phys. Rev.* **89** (1953).
- [27] ZUBAREV, V. N., VASHCHENKO, V., Ya., *Sov. Phys. Solid State* **5** (1963) 653.
- [28] ZHARKOV, V. N., KALININ, V. A., *Sov. Phys. Dokl.* **7** (1963) 638.
- [29] AL'TSHULER, L. V., KORMER, S. B., BAKANOVA, A. A., TRUNIN, R. F., *Sov. Phys. JETP* **11** (1960) 573.
- [30] KORMER, S. B., URLIN, V. D., POPOVA, L. T., *Sov. Phys. Solid State* **3** (1962) 1547.
- [31] KORMER, S. B., FUNTIKOV, A. I., URLIN, V. D., *Sov. Phys. JETP* **477** (1962).
- [32] STISHOV, S. M., *Sov. Phys. Usp.* **11** (1969) 816.
- [33] ROSS, M., ALDER, B. J., *Phys. Rev. Lett.* **16** (1960) 1077.
- [34] GROVER, R., *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 3435.
- [35] ROYCE, E. B., *Gray, a three-phase equation of state for metals*. UCRL 51121 (Lawrence Livermore Laboratory) 1971.
- [36] HUANG, Y. K., *J. Chem. Phys.* **5** (1969) 2573.
- [37] YOUNG, D. A., ALDER, B. J., *Phys. Rev. A* **3** (1971) 364.
- [38] CARNAHAN, N. F., STARLING, K. E., *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 635.
- [39] REE, F. H., HOOVER, W. G., *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 939.
- [40] ASHCROFT, N. W., LEKNOR, J., *Phys. Rev.* **145** (1966) 83.
- [41] YOUNG, D. A., Modification of the gray equation of state in the liquid-vapor region. UCRL 51575 (1974).
- [42] GESCHNEIDER, K. A., *Solid. State Phys.* **16** (1964) 275.
- [43] BRADLEY, R. S., *High pressure Physics and Chemistry* (Academic Press London et New York) 1963.
- [44] WALSH, J. M., RICE, M. H., MC QUEEN, R. G., YARGER, F. L., *Phys. Rev.* **108** (1957) 169.
- [45] MC QUEEN, R. G., *High velocity impact phenomena* (Ray Kinslow Academic Press New York) 1970.
- [46] ISBELL, W. M., SHIPMAN, F. H., JONES, A. H., Report MSL-68-13, Hugoniot equation of state measurements for eleven materials to five megabars.
- [47] PERSSON, P. A., PERSSON, I., FOA 2, Report A 2299-22 (1964) Sweden.
- [48] AL'TSHULER, L. V. et al., *Sov. Phys. JETP* **11** (1960) 766.
- [49] AL'TSHULER, L. V., et al., *Sov. Phys. JETP* **34** (1958) 614.
- [50] AL'TSHULER, L. V. et al., *Sov. Phys. JETP* **11** (1960) 573.
- [51] AL'TSHULER, L. V. et al., *Sov. Phys. JETP* **15** (1962) 65.
- [52] BERGER, J., FAUQUIGNON, C., Compendium of shock wave data. UCRL 50 108 (1966).
- [53] ARGOUS, J. P., AVEILLE, J. L., *Symposium H. D. P. Paris 1967* (Dunod Paris) 1968.
- [54] DUBOSCQ DE BEAUMONT, P., LEYGONIE, J., Fifth Symposium on detonation. Pasadena, California (1970).
- [55] Centre d'Etudes de Vaujours, B. P. n° 7, 93270, Sevran (France) Communication privée.
- [56] TRUNIN, R. F. et al., *Sov. Phys. JETP* **29** (1969), 630. *Sov. phys. JETP* **35** (1972) 550.
- [57] SKIDMORE, F. C., MORRIS, E., *Symposium on thermodynamics of nuclear materials* (AIEA) Vienne 1972.
- [58] KORMER, S. B. et al., *Sov. Phys. JETP* **15** (1962) 477.
- [59] PODURETS, M. A. et al., *Sov. Phys. JETP* **35** (1972) 375.
- [60] ANDERSON, G. D., DORAN, D. G., FAHRENBRUCK, A. L., Report AFWL, TR, 65, 147. Air Force Weapons Lab. USA (1965).
- [61] LEYGONIE, J., BERGON, J. C., Symposium HDP, Paris 1967.
- [62] PERROT, F., CEL, Communication privée.
- [63] MITRA, N. R., DECKER, D. L., VANFLEET, H. B., *Phys. Rev.* **161** (1967) 613.
- [64] URLIN, V. D., *Sov. Phys. JETP* **22** (1966) 341.
- [65] NAUMANN, R. J., High temperature metallic equation of state. Thèse Doctor of Philosophie, University Alabama (1970).
- [66] GROSSE, A. V., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24** (1962) 147.
- [67] CHAN, J. P., Sandia Corporation SC-DR 68-25 (1968). The theorie of corresponding states applied to aluminium.
- [68] CAHILL, J. A., KIRSHENBAUM, A. D., *J. Phys. Chem.* **66** (1962) 1080.
- [69] Selected Constants Metals. Directeur P. Khodadad, *Tables Internationales de Constantes sélectionnées* (vol. 16). (Pergamon Press S. A. R. L., Paris V°).