

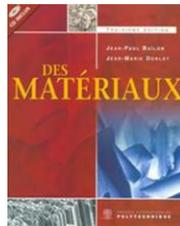
## MECA-H-210: Technologies Les Matériaux et leur sélection

Stephane.Godet@ulb.ac.be

### 1 ouvrage de référence principal

• **Des Matériaux**, par J.P. Bailon et J.M. Dorlot, presses internationales polytechniques, 2000.

5 exemplaires disponibles à la BST avec CD-Rom



### Autre ouvrage de référence

• **Sélection des matériaux**, Traité des matériaux Vol. 20, par M. Ashby, Y. Bréchet, L. Salvo, presses polytechniques et universitaires romandes, 1999.

4 exemplaires disponibles à la BST

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

**Partie « Matériaux et leur sélection »**

- (1) Architectures atomiques
- (2) Les liaisons interatomiques
- (3) L'état cristallin et l'état amorphe
- (4) La production d'aciers
- (5) La production des verres plats
- (6) La sélection des matériaux

**ULB**

Avant de « bâtir » un solide et d'en étudier la structure, il est important de revenir sur les propriétés de la brique essentielle qui le constitue : l'atome.

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## L'atome: fiche technique

- Construit à partir d'un ensemble de particules élémentaires ayant des charges électriques différentes
- Noyau = protons + neutrons (nucléons)
- Noyau entouré d'électrons
- Nombre atomique  $Z =$  nombre de protons = nombre d'électrons
- Différents isotopes proviennent d'un nombre différent de neutrons
- Masse d'un nucléon =  $1.66 \cdot 10^{-24} \text{g}$
- 1 mole de nucléons ( $6.02 \cdot 10^{23}$  particules) a une masse d'1 g.
- Masse de l'électron =  $1/1800 \cdot$  masse d'un nucléon
- Charge de l'électron =  $1.602 \cdot 10^{-19} \text{C}$
- Les électrons se déplacent dans des orbitales dictées par la fonction d'onde.

**ULB**

L'atome est construit au départ d'un ensemble de particules élémentaires ayant des charges électriques différentes. Il est constitué d'un noyau composé de protons (charge positive) et de neutrons (charge nulle), entouré par des électrons (charge négative). Le nombre d'électrons définit le nombre atomique  $Z$ . L'atome a une charge globale nulle car le nombre d'électrons correspond au nombre de protons.

Les nucléons (protons et neutrons) ont pratiquement la même masse, extrêmement faible ( $1.66 \cdot 10^{-24}$ ). Comme cette grandeur est extrêmement petite, on utilise comme unité de masse atomique la masse d'une mole de particules qui contient  $6,02 \cdot 10^{23}$  particules. Ce nombre (appelé d'Avogadro) correspond au nombre d'atomes présents dans 12g de l'isotope  $^{12}\text{C}$ . Rappelons que les différents isotopes d'un atome diffèrent par leur nombre de neutrons. Une

mole de nucléon pèse 1 g. La masse atomique d'un élément représente la moyenne de la masse atomique des différents isotopes pondérée par leur abondance naturelle. La masse de l'électron est bien plus faible que celle d'un nucléon (de l'ordre de  $1/800$ ). Les électrons se déplacent dans des domaines particuliers de l'espace appelés orbitales.

## Comportement ondulatoire de l'e<sup>-</sup>

- Dualité onde/corpuscule

A tout corpuscule en mouvement de masse  $m$  est associé une onde de longueur d'onde  $\lambda$  (principe de de Broglie)

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1) \quad h: \text{constante de Planck} = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$



**Le mouvement de l' e- est régi par les équations différentielles qui régissent les ondes**

- Schrödinger (1926): états énergétiques correspondent à des ondes *stationnaires*

$$\frac{d^2 a}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} a = 0 \quad (2)$$

**ULB**

En 1924, de Broglie émit l'hypothèse d'associer une onde à toute particule en mouvement. La longueur d'onde de l'onde associée est donnée par (1) dans la dia ci-dessus. Dans cette équation,  $m$  et  $v$  sont respectivement la masse et la vitesse de la particule. En 1927, Davisson et Germer mettent en évidence expérimentalement l'aspect ondulatoire de l'électron. Ils prouvent en effet que ceux-ci peuvent, comme la lumière, donner naissance au phénomène d'interférence et de diffraction.

En 1926, Schrödinger, se basant sur l'affirmation du caractère ondulatoire de l'électron propose que l'onde associée à un électron en mouvement résulte de la variation périodique d'une fonction  $\psi$ , appelée fonction d'onde. Cette fonction d'onde va permettre de définir pour l'électron non plus une orbite circulaire, comme proposé jusqu'alors, mais une orbitale occupant un certain volume de l'espace. De plus, Schrödinger suggéra que les états énergétiques de l'électron correspondent à des ondes stationnaires. Une onde stationnaire appliquée un milieu à une dimension (suivant  $x$ ) correspond aux vibrations d'une corde fixée à ses deux extrémités. L'équation (2) régit les oscillations d'une corde fixée à ses deux extrémités avec l'amplitude de l'onde  $a$  en fonction de la position  $x$  sur la corde pour une longueur d'onde donnée  $\lambda$ .

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## Comportement ondulatoire de l'e<sup>-</sup>

Comme (1) et que  $E_{\text{cin}} = (E-V) = 1/2 mv^2$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - (E-V)\varphi = 0 \quad \text{avec} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$\varphi$  est la **fonction d'onde**.

$\varphi^2$  donne la **probabilité de trouver l'électron à un endroit donné** et donc

$$\int \varphi^2 dV = 1$$

• En appliquant l'équation de Schrödinger aux électrons d'atomes isolés, on constate que chaque électron est confiné dans une portion bien déterminée de l'espace appelée **orbitale**

**ULB**

L'équation de Schrödinger à une dimension se déduit de l'équation (1) en remplaçant l'amplitude  $a$  par la fonction d'onde  $\psi$  et tenant compte que l'énergie totale est la somme d'une énergie cinétique et d'une énergie potentielle. La résolution de cette équation permet d'obtenir, pour chaque valeur de l'énergie, la forme de l'orbitale. En élevant  $\psi$  au carré, on obtient la densité de probabilité de trouver un électron à un endroit donné.

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## Orbitales et nombres quantiques

- Chaque atome possède un certain nombre d'orbitales électroniques, caractérisée par des valeurs définies de l'énergie.
- Une orbitale est déterminée par la valeur des trois nombres quantiques  $n, l, m_l$ .

$n$  = nombre quantique principal

$n > 0$   
 $n$  fixe la taille de l'orbitale  
 $n = 1, 2, 3, \dots$  est souvent associé aux lettres K, L, M, ...

$l$  = nombre quantique azimutal

$l$  prend des valeurs comprises entre 0 et  $n-1$   
 $l$  fixe la forme de l'orbitale  
 $l = 0, 1, 2, 3$  est souvent associé aux lettres s, p, d, f

**ULB**

Chaque atome possède donc un certain nombre d'orbitales électroniques qui sont caractérisées par des valeurs définies de l'énergie. Seules les orbitales d'énergie les plus basses sont occupées. Une orbitale est entièrement caractérisée par trois nombres quantiques  $n, l$  et  $m_l$ . Le *nombre quantique principal*  $n$  fixe la taille de l'orbitale. Il peut prendre toutes les valeurs entières et positives à l'exception de zéro. L'état d'énergie le plus bas correspond à  $n=1$ . Ces niveaux d'énergies sont souvent désignés par les lettres K, L, M, N, ... qui correspondent à  $n=1, 2, 3, 4, \dots$ . Le *nombre quantique azimutal*  $l$  (ou secondaire ou angulaire) définit la forme de l'orbitale. C'est un nombre entier positif ou nul, sa valeur maximale est donnée par  $n-1$ . On désigne les sous-niveaux énergétiques correspondant à  $l=0, 1, 2, 3, \dots$  par les lettres s, p, d, f, ... Les orbitales s ont une symétrie sphérique. Les autres orbitales ont une forme plus complexe (voir plus loin). C'est le caractère directionnel de ces orbitales qui explique l'orientation spécifique de certaines liaisons chimiques.

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## Orbitales et nombres quantiques

$m_l$  = nombre quantique magnétique

$m_l$  prend des valeurs comprises entre  $-l$  et  $l$

$m_l$  fixe l'orientation de l'orbitale

De plus, chaque électron tourne sur lui-même,

$m_s$  = nombre quantique de spin.  $-1/2$  ou  $1/2$

$m_s$  intervient pour les règles de remplissage des orbitales

- $n$  définit la couche
- $l$  définit la sous-couche
- $m_l$  définit la case quantique

**ULB**

Le nombre quantique magnétique  $m_l$  définit l'orientation de l'orbitale dans l'espace. Il peut prendre toutes les valeurs entières comprises entre  $-l$  et  $l$ . Il en résultera  $2l + 1$  valeurs possibles, pour une valeur de  $l$  donnée.

Le quatrième nombre quantique, qui ne définit en rien l'orbitale, est le nombre quantique de spin  $m_s$ . Celui-ci correspond au sens de la rotation de l'électron sur lui-même. Ce nombre quantique prend deux valeurs déterminées :  $-1/2$  et  $+1/2$ . Il est habituel de dire que le nombre quantique  $n$  définit la couche, tandis que  $l$  définit la sous-couche. A valeur de  $l$  correspondent certaines valeurs possibles de  $m_l$ . Ces valeurs définissent les différentes cases quantiques. Dans chaque case quantique, on trouvera au maximum deux électrons, de spin opposé. En effet, le principe d'exclusion de Pauli nous apprend que deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir les 4 mêmes nombres quantiques.

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## Orbitales et nombres quantiques

$n$	$l$	Désignation de l'orbitale	$m_l$	Nombre d'orbitales
1	0	1s	0	1
2	0	2s	0	1
	1	2p	-1, 0, +1	3
3	0	3s	0	1
	1	3p	-1, 0, 1	3
	2	3d	-2, -1, 0, 1, 2	5
4	0	4s	0	1
	1	4p	-1, 0, 1	3
	2	4d	-2, -1, 0, 1, 2	5
	3	4f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7

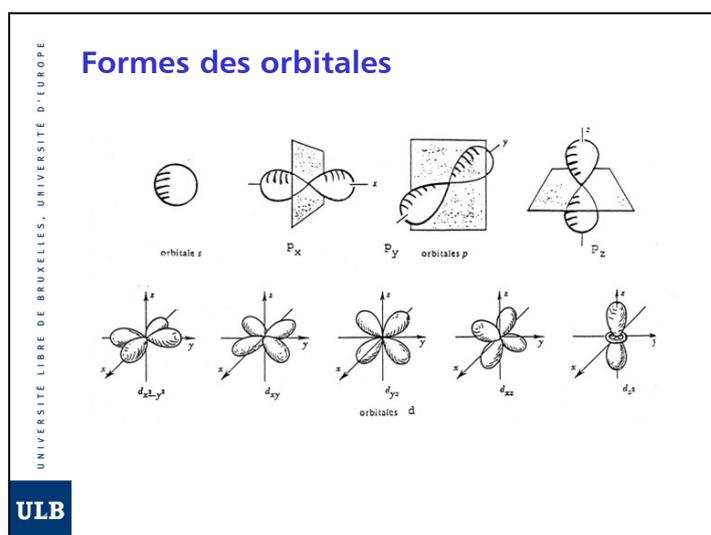
**ULB**

La diapositive ci-dessus détaille pour les 4 premières valeurs de  $n$ , les différentes valeurs des deux nombres quantiques  $l$  et  $m_l$ .

**Orbitales et nombres quantiques**

n (couches)	l (sous-couches)	m <sub>l</sub> (cases quantiques)	m <sub>s</sub> (électrons)		Nombre d'électrons		
			+½	-½	s/couche	couche	
1(K)	0(1s)	0	+½	-½	2	2	
2(L)	0(2s)	0	+½	-½	2	8	
		-1	+½	-½	0		
	0	+½	-½				
3(M)	0(3s)	0	+½	-½	2	18	
		1(3p)	-1	+½	-½		6
			0	+½	-½		
	2(3d)	+1	+½	-½	10		
		-2	+½	-½			
Tableau III		0	+½	-½	10		
		+1	+½	-½			
		+2	+½	-½			

La dia ci-dessus introduit le nombre quantique de spin. Chaque case quantique accepte au maximum deux électrons de spin opposé. Ceci permet de calculer le nombre maximum d'électrons présents dans une couche donnée (cfr règle de Stoner un peu plus loin)



La forme d'une orbitale dépend du nombre quantique l. Toutes les orbitales s(l=0) ont une symétrie sphérique. Le rayon de l'orbitale sera d'autant plus élevé que la valeur du nombre quantique n est élevée. Les orbitales d'ordre supérieur ont des formes bien plus complexes, comme l'illustre la diapositive. La fonction d'onde de l'électron étant intimement lié à la densité de probabilité de présence en un point de l'espace, ces orbitales doivent être interprétées comme des domaines de haute probabilité de présence de l'électron.

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## Règles régissant le remplissage des orbitales.

**Principe d'exclusion de Pauli:** Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir les quatre mêmes nombres quantiques.

C-à-d que si deux électrons sont dans une même case, ils ont des spins opposés. Ceci implique aussi que le **nombre maximum d'e- sur une couche est  $2n^2$** .

**Règle de Klechkovsky:** La distribution des e- se fait suivant l'ordre des énergies des orbitales.

Pour un atome *monoélectronique* (H), cette énergie est liée à  $n$

Dans un atome *polyélectronique*, cette énergie est liée à  $n+l$ . Si deux niveaux ont la même valeur de  $n+l$ , l'énergie la plus basse correspond à la plus petite valeur de  $n$ .

Energie  $3s$  ( $n=3, l=0$ ) <  $3p$  ( $n=3, l=1$ ) <  $4s$  ( $n=4, l=0$ ) <  $3d$  ( $n=3, l=2$ )

**ULB**

Quelques règles doivent être respectées pour déterminer la configuration d'un atome polyélectronique dans son état fondamental. Elles constituent le principe d'édification qui exige que les électrons ne soient pas empilés sur les divers niveaux énergétiques de façon aléatoire. Le principe d'exclusion de Pauli mène directement à la règle de Stoner qui nous dit que le nombre maximum d'électrons sur une couche est directement relié au nombre quantique  $n$  qui définit cette couche et vaut  $2n^2$ . La règle de Klechkovsky définit l'ordre de remplissage des orbitales en commençant par l'énergie la plus faible. Dans l'atome d'hydrogène, cette énergie dépend du nombre quantique  $n$  (énergie croît avec  $n$ ). Dans le cas d'atomes polyélectroniques, étant donné l'existence d'interactions électron/électron, l'énergie dépendra de façon plus complexe simultanément des nombres  $n$  et  $l$ . Dans un atome polyélectronique, l'énergie croît avec la somme  $n+l$ . Pour une même valeur de  $n+l$ , l'énergie la plus basse correspond à la plus petite valeur de  $n$ . Cette règle est à la base du remplissage incomplet de certaines couches dans certains métaux et cela aura des répercussions importantes sur les propriétés physiques de ces matériaux. Comme illustré sur la diapositive, on commencera à remplir la couche  $4s$  ( $n=4, l=0$ ) alors que la sous-couche  $3d$ , bien que se trouvant plus proche du noyau, est encore vide.

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## Règles régissant le remplissage des orbitales.

**Principe de Hund:** Lorsqu'il y a possibilité d'utiliser plusieurs orbitales de même énergie au sein d'une sous-couche, l'état d'énergie atomique minimale est celui obtenu par l'occupation d'un maximum de cases quantiques. Les électrons tendent donc à s'éloigner et à rester célibataires.

	1s	2s	2p
B: $1s^2 2s^2 2p^1$	↑↓	↑↓	↑ □ □
C: $1s^2 2s^2 2p^2$	↑↓	↑↓	↑ ↑ □
N: $1s^2 2s^2 2p^3$	↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑
O: $1s^2 2s^2 2p^4$	↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑ ↓

**ULB**

Lorsque plusieurs orbitales de même niveau énergétique sont disponibles, les électrons évitent de se placer dans la même orbitales et se disposent de telle manière que leurs spins soient parallèles, de façon à minimiser l'interaction entre électrons (Règle de Hund). Cette règle tend à favoriser la formation d'électrons «célibataires ou non-appariés. Ces électrons célibataires seront à la base des propriétés magnétiques des matériaux.

Après plusieurs tentatives peu fructueuses de classement des éléments connus, le chimiste russe Mendeleïev propose en 1869 (et ce donc bien avant Pauli ou Schrödinger) de classer les 66 éléments en respectant leur masse atomique tout en tentant de regrouper les éléments par groupes ayant des propriétés similaires (ce qui justifia trois inversions à l'époque). En classant les éléments, il les regroupa en 8 groupes (colonnes du tableau). Au sein d'un même groupe, les propriétés chimiques sont comparables (par exemple la valence). Une qualité remarquable de cette classification fut de laisser des cases vides, Mendeleïev étant convaincu qu'elles seraient progressivement comblées par la découverte de nouveaux éléments. Trois de ces éléments, le gallium, le scandium et le germanium furent découverts de son vivant et leurs propriétés correspondaient à ce qu'il avait prévu, ce qui assura sa réputation. Le tableau à l'heure actuelle suit le remplissage progressif des différentes orbitales. Il suit donc l'évolution du nombre atomique et non plus de la masse atomique comme le préconisait Mendeleïev. Ce remplissage se fait en suivant les règles précitées.

# Le tableau de Mendeleïev

PERIODIC TABLE  
**Atomic Properties of the Elements**

**NIST**  
National Institute of Standards and Technology  
Laboratory Data Group  
physics.nist.gov

Frequently used fundamental physical constants  
For the most accurate values of these and other constants, visit physics.nist.gov/constants.  
1 second = 9 192 631 770 periods of radiation corresponding to the transition between the two hyperfine levels of the ground state of <sup>133</sup>Cs  
Speed of light in vacuum:  $c = 299\,792\,458\text{ m s}^{-1}$  (exact)  
Planck constant:  $h = 6.626\,070\,15 \times 10^{-34}\text{ J s}$  (exact)  
Elementary charge:  $e = 1.602\,176\,634 \times 10^{-19}\text{ C}$  (exact)  
Electron mass:  $m_e = 9.109\,383\,7015 \times 10^{-31}\text{ kg}$   
Proton mass:  $m_p = 1.672\,621\,923\,69 \times 10^{-27}\text{ kg}$   
Fine-structure constant:  $\alpha = 1/137.035\,999\,074$   
Rydberg constant:  $R_\infty = 10\,973\,731.762\text{ m}^{-1}$   
Bohr magneton:  $\mu_B = 9.274\,010\,0783 \times 10^{-24}\text{ J T}^{-1}$   
Nuclear magneton:  $\mu_N = 1.836\,119\,732 \times 10^{-26}\text{ J T}^{-1}$

■ Solids  
■ Liquids  
■ Gases  
■ Artificially Prepared

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																															

Based upon <sup>12</sup>C. <sup>0</sup> indicates the mass number of the most stable isotope. For a description of the data, visit physics.nist.gov/data. NIST SP 866 (September 2003)



# Le tableau de Mendeleïev

Métaux de transition interne (f)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																															

\* Lanthanides: 58 Ce, 59 Pr, 60 Nd, 61 Pm, 62 Sm, 63 Eu, 64 Gd, 65 Tb, 66 Dy, 67 Ho, 68 Er, 69 Tm, 70 Yb, 71 Lu  
 \*\* Actinides: 90 Th, 91 Pa, 92 U, 93 Np, 94 Pu, 95 Am, 96 Cm, 97 Bk, 98 Cf, 99 Es, 100 Fm, 101 Md, 102 No, 103 Lr



**Le tableau de Mendeleiev**

Z

1: H : 1s<sup>1</sup>  
2: He : 1s<sup>2</sup>

Z

3: Li : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>1</sup>  
4: Be : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup>  
5: B : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>1</sup>

Z

9: F : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>5</sup>  
10: Ne : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup>

Z

11: Na : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>1</sup>  
12: Mg : " " " " 3s<sup>2</sup>  
13: Al : " " " " 3s<sup>2</sup> 3p<sup>1</sup>

Z

17: Cl : " " " " 3s<sup>2</sup> 3p<sup>5</sup>  
18: Ar : " " " " 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup>

Z

19: K : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>1</sup>  
20: Ca : " " " " " " 4s<sup>2</sup>  
21: Sc : " " " " " " 3d<sup>1</sup> 4s<sup>2</sup>

Z

35: Br : " " " " " " 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>5</sup>  
36: Kr : " " " " " " 4s<sup>2</sup> 4p<sup>6</sup>

Z

37: Hb : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>5</sup> 5s<sup>1</sup>  
38: Sr : " " " " " " " " 4d<sup>1</sup> 5s<sup>2</sup>  
39: Y : " " " " " " " " " " 4d<sup>1</sup> 5s<sup>2</sup>

Z

55: I : " " " " " " " " " " 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>5</sup>  
54: Xe : " " " " " " " " " " 5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup>

**ULB**

**Le tableau de Mendeleiev**

PERIODIC TABLE  
Atomic Properties of the Elements

Frequently used fundamental physical constants

For the most up-to-date values of these and other constants, visit physics.nist.gov/constants.

1 electron e = 1.602 176 634 × 10<sup>-19</sup> coulomb (corresponding to the definition of the ampere)

speed of light in vacuum c = 299 792 458 m s<sup>-1</sup> (exact)

Planck constant h = 6.626 070 15 × 10<sup>-34</sup> J s (exact)

atomic mass unit u = 1.660 539 068 9 × 10<sup>-27</sup> kg

electron mass m<sub>e</sub> = 9.109 383 56 × 10<sup>-31</sup> kg

proton mass m<sub>p</sub> = 1.672 621 923 69 × 10<sup>-27</sup> kg

neutron mass m<sub>n</sub> = 1.674 927 498 04 × 10<sup>-27</sup> kg

Rydberg constant R<sub>∞</sub> = 10 973 731.568 162 853 m<sup>-1</sup>

Bohrmann constant k<sub>B</sub> = 1.380 658 × 10<sup>-23</sup> J K<sup>-1</sup> (exact)

Gaz rares.  
ns<sup>2</sup> np<sup>6</sup>  
Très stables

**ULB**

Au sein d'une même colonne, la configuration de la dernière couche remplie est la-même. Ainsi, tous les éléments de la dernière colonne ont une couche externe comportant 8 électrons (configuration ns<sup>2</sup>np<sup>6</sup>). L'ajout d'un électron supplémentaire se ferait sur la couche suivante (n+1). Cette configuration à 8 électrons sur la couche externe est donc extrêmement stable. C'est la raison pour laquelle ces éléments sont très peu réactifs et se trouvent sous la forme d'atomes isolés au sein d'un gaz jusqu'à des températures très basses. Ces gaz ont reçu le nom de « gaz rares ».

**Le tableau de Mendeleiev**

PERIODIC TABLE  
Atomic Properties of the Elements

**Alcalins**  
 $ns^1$   
Énergie d'ionisation faible

NIST  
National Institute of Standards and Technology  
Physics Laboratory  
Standard Reference Data Group  
www.nist.gov

NIST SP 966 (September 2003)

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE  
ULB

Sans entrer dans le détail du tableau, il est utile d'en redonner quelques spécificités. La première colonne du tableau périodique reprend le groupe des alcalins. Ces éléments suivent immédiatement un gaz rare ; ils ne possèdent qu'un seul électron sur leur couche externe. Par la perte de cet électron et l'obtention d'un étage d'oxydation égal à +1, l'ion alcalin retrouve la configuration stable du gaz rare qui le précède. Un raisonnement identique est applicable aux éléments des autres groupes en précisant toutefois que certains d'entre eux peuvent non seulement acquérir la configuration électronique du gaz rare qui les précède mais également celle du gaz rare qui les suit.

**Le tableau de Mendeleiev**

PERIODIC TABLE  
Atomic Properties of the Elements

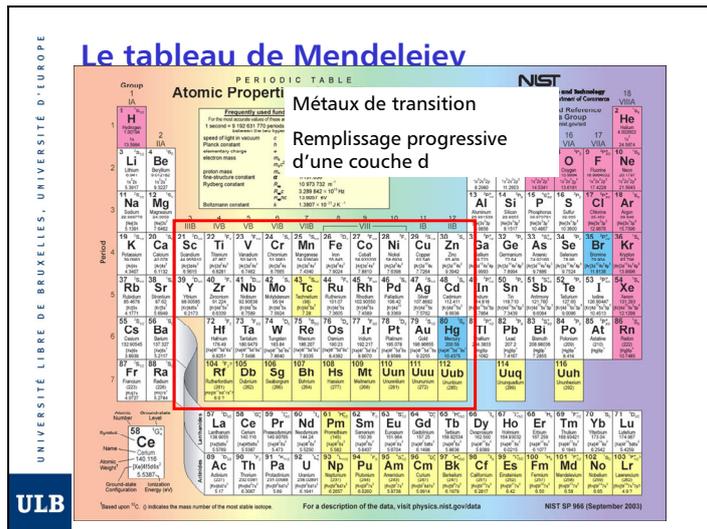
**Halogènes**  
 $ns^2 np^5$   
Forte électroaffinité

NIST  
National Institute of Standards and Technology  
Physics Laboratory  
Standard Reference Data Group  
www.nist.gov

NIST SP 966 (September 2003)

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE  
ULB

La majeure partie des éléments sont des métaux. Nous verrons dans la suite du cours la raison de cette classification. La droite du tableau est occupée par les non-métaux comme l'oxygène. Dans le domaine intermédiaire entre les métaux et les non-métaux, on trouve un certain nombre d'éléments comme le carbone et le silicium qui échappent à une classification simple.



Le milieu du tableau périodique est occupé par les métaux de transition. Le remplissage des orbitales  $(n+1)s$  précède toujours celui des orbitales  $nd$ . C'est l'existence d'un niveau partiellement occupé qui va procurer des propriétés particulières (exemple : réaction de complexation) aux éléments de transition.

• Le but de chaque atome: ressembler au gaz rare le plus proche:  $ns^2np^6$

→ Il le fera grâce à la **liaison chimique**

Bien qu'un peu simpliste et admettant des exceptions, cette règle va nous aider à comprendre les différents types de liaisons qui régissent la structure d'un solide en fonction de la nature des atomes qui le constituent.

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

**ULB**

Partie « Matériaux et leur sélection »

- (1) Architectures atomiques
- (2) Les liaisons interatomiques
- (3) L'état cristallin et l'état amorphe
- (4) La production d'aciers
- (5) La production des verres plats
- (6) La sélection des matériaux

Le but de cette partie du cours est d'introduire le concept de cristal du point de vue microscopique. Le point de départ est la nature des forces motrices qui poussent les atomes à s'assembler pour former un solide (ou un liquide) : la liaison chimique. Nous détaillerons ensuite la transformation depuis l'état liquide vers l'état solide lorsque la température diminue. Ceci nous permettra d'introduire la distinction entre l'état amorphe et l'état cristallin. Cette distinction sera également illustrée par la structure des matériaux polymères. Nous aborderons ensuite les bases de la cristallographie. En nous plaçant du point de vue de l'empilement microscopique des atomes, nous passerons en revue quelques exemples de structures cristallines de matériaux d'importance pratique. Nous introduirons ensuite d'une manière plus théorique les concepts fondamentaux de la cristallographie. Nous verrons que des raisonnements basés sur la notion de symétrie permettent de circonscrire la nature et la variété des structures cristallines que la physique autorise, ainsi que d'établir la classification des structures cristallines. Nous verrons finalement les défauts qui peuvent exister au sein d'une structure cristalline et qui forment la microstructure du matériau et nous terminerons par l'étude de la diffraction, qui est un outil puissant permettant la caractérisation expérimentale des structures cristallines.

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## La liaison

- Le critère essentiel: L'énergie totale du système dans l'état lié doit être inférieure à celle avant la liaison.
- Le but est de remplir la couche externe et de se rapprocher de la configuration d'un gaz rare.
- Suivant la manière dont les  $e^-$  s'agencent dans l'état lié, on distingue:
  - La liaison ionique
  - La liaison covalente
  - La liaison métallique

} Liaisons fortes (quelques eV)

- Les liaisons secondaires: hydrogène et Van der Waals (0.1 eV)

*Ce sont des cas limites et la réalité physique est souvent intermédiaire.*

**ULB**

L'étude des liaisons interatomiques (nécessitant la connaissance de la structure des atomes) permet d'expliquer grossièrement quelques propriétés macroscopiques. Les types de liaison dépendent de la manière dont les électrons de valence s'agencent lorsque le solide est formé. L'existence de composés polyatomiques stables implique que les atomes soient capables de s'unir pour former des agrégats dont l'énergie est plus faible que celle des atomes séparés.

On distingue 4 types de liaisons chimiques : les liaisons ioniques, covalentes, métalliques et secondaires. Les liaisons secondaires sont moins fortes que les précédentes et peuvent être de deux types : la liaison hydrogène ou de Van der Waals. Nous rappellerons succinctement les bases physiques des liaisons ioniques, covalentes et secondaires et introduirons en termes simples le concept de liaison métallique. Nous déduirons de cet exposé une comparaison d'ensemble des propriétés des grandes familles de solides. Il est utile de souligner néanmoins d'emblée que, le plus souvent, la liaison des atomes dans un solide présente un caractère mixte associant des contributions simultanées de plusieurs types de liaisons chimiques.

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

### La liaison ionique, opportunisme individualiste

- Association d'éléments possédants des affinités électroniques très différentes. Exemple typique: NaCl.
- En donnant un e<sup>-</sup>, Na se rapproche de Ne tandis que Cl se rapproche de Ar en gagnant un e<sup>-</sup>

D'un point de vue énergétique:

- E<sub>ionisation</sub> Na=5.14eV      Affin. électr. Cl=4.02eV

⇒ La formation de Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> demande U<sub>i</sub> = 1.12eV

- Travail pour amener un ion depuis l'infini:

$$U_a = \int_{\infty}^r F_{\text{attraction}} dr = \int_{\infty}^r \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- Répulsion des cortèges électroniques

$$U_r = \frac{B}{r^n}$$

**ULB**

La liaison ionique est le type de liaison qui détermine la cohésion des solides constitués par l'association de deux ou plusieurs atomes possédant des affinités électroniques (ou électroaffinité) très différentes. Le sel de cuisine ordinaire NaCl en est l'exemple typique. L'énergie de première ionisation de l'atome de sodium est égale à 5.14 eV tandis que l'affinité électronique de l'atome de chlore, c'est-à-dire l'énergie libérée par un atome lors de la capture d'un électron, est égale à 4.02 eV. La formation de deux ions séparés Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> par échange d'un électron nécessite donc de dépenser 1.12 eV.

Il faut de plus tenir compte de la force d'attraction électrostatique F entre les deux ions de charge différente. Lorsque les deux ions se rapprochent, l'énergie résultante est donnée par l'expression de U<sub>a</sub> dans la diapositive ci-dessus. D'un point de vue énergétique, il semblerait donc que les ions aient tendance à se rapprocher le plus proche possible l'un de l'autre (r=0).

Cependant, lorsque les ions deviennent suffisamment proches, leurs cortèges électroniques commencent à se superposer, ce qui provoque l'apparition d'une très forte répulsion. La courbe d'énergie potentielle entre les deux ions est donc la somme de toutes ces contributions. Cette courbe est présentée ci-après. La distance d'équilibre r<sub>0</sub> des deux ions correspond au minimum de la courbe.

L'exemple du NaCl met bien en évidence les caractéristiques de la liaison ionique. Il s'agit d'une liaison :

- Forte, l'attraction électrostatique entre ions de charges opposées étant puissante ;
- Non-directionnelle : les forces électrostatiques s'exercent de façon isotrope.

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

### La liaison ionique, opportunisme individualiste

La liaison ionique est de nature *électrostatique*

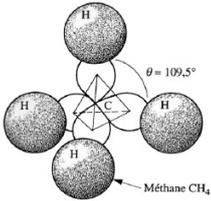
⇒ Symétrie sphérique et non directionnelle

**ULB**

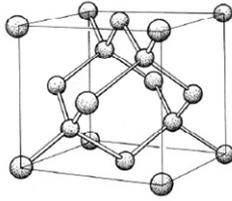
UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

### La liaison covalente, communisme à courte distance

- Mise en commun d'électrons par des atomes voisins.
- Recouvrement des orbitales
- Hybridation



Méthane CH<sub>4</sub>



diamant

Liaison très forte et très directionnelle (orientation des orbitales)

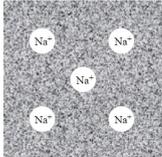
ULB

A l'inverse de la liaison ionique qui implique le transfert d'un électron d'un atome vers un autre, la liaison covalente consiste en la mise en commun d'électrons par deux atomes. Dans la liaison covalente pure, deux atomes identiques voisins combinent leurs orbitales incomplètes de manière à « gagner » le ou les électrons qui manque(nt) sur chacune d'elle. Comme nous l'avons vu, seules les orbitales de type s présentent une distribution spatiale isotrope. Les orbitales de type p,d,f,... présentent par contre une forme extrêmement anisotrope. La liaison covalente impliquant une superposition partielle d'orbitales de deux atomes voisins, cette anisotropie des orbitales entraîne une *directionnalité* très marquée de la liaison covalente. Sans rentrer dans les détails qui sont laissés aux cours de chimie, la superposition des orbitales de types différents se fait grâce à l'hybridation des orbitales. Par exemple, le carbone (orbitale 2s et 2p) adoptera une hybridation  $sp^3$  de forme tétraédrique dans le cas de la formation de CH<sub>4</sub> ou encore de carbone sous la forme de diamant. Outre son caractère fortement directionnel, les calculs quantiques montrent que la *force de la liaison covalente est très grande* : elle constitue de loin le type de liaison le plus fort.

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

### La liaison métallique, communisme à grande distance

- Mise en commun d'électrons par tous les atomes du solide.
- Nécessite la présence d'électrons faiblement liés.
- Exemple typique: Na:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
- Métal = ensemble d'ions positifs (noyau + e<sup>-</sup> de cœur) ordonnés suivant un schéma cristallin + une « mer » d'e<sup>-</sup> libres
- Cohésion assurée par l'interaction entre ions et e<sup>-</sup>. Les e<sup>-</sup> se concentrent entre les ions positifs pour faire écran à leur répulsion
- Déplacement relativement aisé des atomes de leur position d'équilibre



Liaison de force intermédiaire et non directionnelle

ULB

Dans le cas de la liaison ionique, le ou les électrons de liaison sont délocalisés autour d'un seul atome. La liaison covalente est caractérisée par la mise en commun d'électrons entre deux atomes voisins. La liaison métallique est caractérisée par la mise en commun d'électrons entre tous les atomes du solide.

Les éléments susceptibles de former avec leurs semblables un solide (ou un liquide) dont la cohésion est assurée par des liaisons de type métallique possèdent des électrons périphériques s et p faiblement liés. L'exemple typique est le sodium qui possède un électron sur sa couche externe. Lorsque ces atomes se condensent, ces électrons périphériques deviennent délocalisés, c'est-à-dire qu'ils n'appartiennent plus à une orbitale localisée autour d'un atome particulier. La représentation intuitive la plus simple de la liaison métallique consiste en un empilement d'ions métalliques positifs dont la cohésion est assurée par un gaz d'électrons constitué grâce à la mise en commun d'électrons provenant des orbitales les plus périphériques. Le déplacement des atomes de leur position d'équilibre est relativement aisé puisque le gaz d'électrons peut facilement se réorganiser de manière à compenser le déséquilibre de charge électrostatique résultant de ce déplacement. La liaison métallique est donc d'une force intermédiaire, plus faible que les liaisons covalente ou ionique. Cette liaison est non directionnelle puisqu'elle résulte de forces électrostatiques entre des ions et un gaz d'électrons.

Le caractère métallique de la liaison augmente à mesure que le nombre d'électrons sur les orbitales s et p périphériques diminue et à mesure que l'attraction de ces orbitales par le noyau diminue, en d'autres termes à mesure que l'on se déplace vers la gauche et vers le bas dans le tableau périodique.

**Les liaisons secondaires: Van der Waals**

Les  $e^-$  sont en mouvement. A un instant donné, la répartition de charge n'est pas symétrique.

➔ Apparition d'un moment dipolaire.

Ce moment dipolaire provoque l'apparition d'un moment dipolaire dans les atomes voisins. Ces moments dipolaires s'attirent mutuellement.

Liaison faible et non directionnelle.

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

ULB

La charge électronique constituée par le cortège d'électrons entourant chaque atome est en perpétuel mouvement. Ceci veut dire qu'à un instant donné, la répartition de la charge n'est pas symétrique : quoique globalement neutres, les atomes présentent un moment dipolaire instantané non nul. Comme le représente la figure sur la dia ci-dessus, ce moment dipolaire instantané induit une modification de la distribution des charges dans les cortèges électroniques des atomes voisins, c'est-à-dire la formation d'un autre dipôle instantané. L'orientation de ces deux dipôles est telle que ceux-ci s'attirent mutuellement. Cette force d'attraction est à l'origine de la liaison de Van der Waals. Cette liaison est faible et parfaitement non-directionnelle. C'est la liaison de Van der Waals qui assure, par exemple, la cohésion des molécules dans l'azote liquide. Des liaisons de Van der Waals participent à la cohésion de nombreux solides en permettant l'assemblage d'entités de type moléculaire.

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

### Les liaisons secondaires: liaison hydrogène

- Dans H<sub>2</sub>O, la liaison covalente H-O est polarisée et l'e<sup>-</sup> séjourne plus longtemps autour de O.
- Le dipôle (H<sup>+</sup>) peut interagir avec le dipôle (O<sup>-</sup>) d'une molécule voisine.
- Force liaison = 1/10 covalente

**ULB**

Lorsque l'atome d'hydrogène forme une liaison covalente polarisée avec un élément électronégatif, c'est l'hydrogène qui constitue le pôle positif du dipôle. De ce fait, cet hydrogène est capable d'interagir avec les électrons périphériques des atomes électronégatifs faisant partie d'autres molécules se trouvant dans son voisinage. La force de cette liaison est d'environ un dixième de la force de la liaison covalente. La liaison hydrogène joue un rôle déterminant dans la cohésion des molécules d'eau aussi bien dans le liquide que dans le solide. C'est en effet la présence de liaisons hydrogène qui explique pourquoi les points de fusion et d'ébullition de l'eau sont beaucoup plus élevés que ceux d'autres substances de poids moléculaire comparable. Ces liaisons hydrogènes, avec les liaisons Van der Waals déterminent la cohésion entre les chaînes moléculaires dans les polymères (voir plus loin).

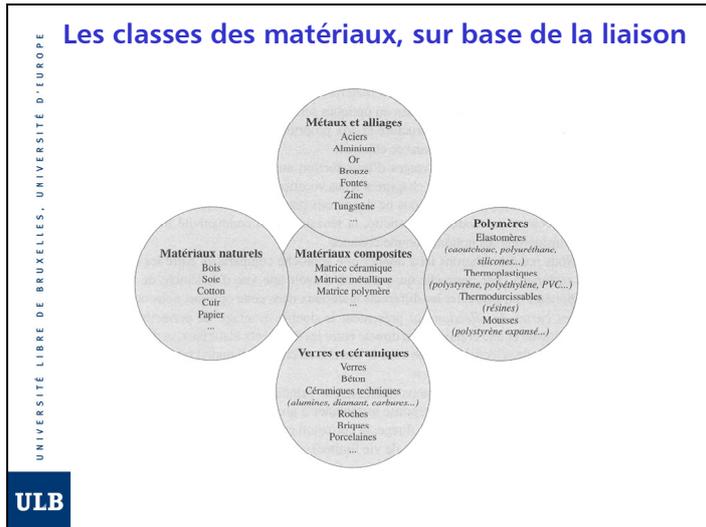
UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

### Les classes des matériaux, sur base de la liaison

1. **Les Céramiques:** cohésion assurée par des liaisons de type covalent et /ou ionique.  
exemples: diamant, silicium
2. **Les Métaux:** cohésion assurée par la liaison métallique.  
exemples: cuivre, fer, or,...
3. **Les polymères:** cohésion assurée par deux types de liaisons (covalente et secondaire).  
exemples: polyéthylène, polypropylène

**ULB**

Les propriétés d'un solide sont déterminées avant tout par la liaison chimique. Dans le domaine des matériaux d'ingénierie, on distingue généralement trois grandes familles : les céramiques, les métaux et les polymères. Une quatrième classe découle de ces trois premières : les composites, qui sont obtenus par « mélange » de deux types de matériaux, comme par exemple les polymères renforcés par des fibres céramiques. Bien qu'importants, nous n'aborderons pas dans ce cours les matériaux naturels tels que le bois. Leur structure complexe leur confère des propriétés exceptionnelles mais dépasse le cadre de ce cours



UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## La liaison ionique, implications

- Energie de liaison élevée = haut point de fusion
- Pas d'électron libre = faible conductivité électrique et thermique
- Pas d'électron libre = pas d'interaction avec les ondes électromagnétiques (transparence).
- Si glissement des plans cristallographiques, charges de même signe face à face. Cristaux peu malléables.

**ULB**

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## La liaison covalente, implications

- Energie de liaison élevée = haut point de fusion
- Pas d'électron libre = faible conductivité électrique et thermique. Semiconductivité à HT.
- Pas d'électron libre = pas d'interaction avec les ondes électromagnétiques (transparence).
- Matériaux durs et cassants

**ULB**

## La liaison métallique, implications

- $e^-$  ne sont pas liés à un atome en particulier: excellente conductivité électrique et thermique.
- Les électrons libres rendent les métaux opaques et réfléchissants
- Comme les ions positifs ne sont pas directement liés entre eux, ils se déplacent aisément l'un par rapport à l'autre. Les métaux sont donc mécaniquement doux, ductiles et malléables.

ULB

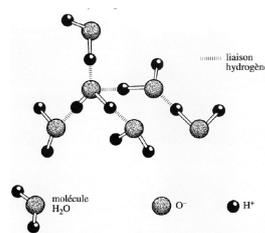
## La liaison de Van der Waals: implication

- Donne généralement lieu à des solides compressibles, mous et ayant de faibles propriétés mécaniques (ex: solide de gaz rares).
- Point de fusion très bas
- Isolants électriques et mauvais conducteurs thermiques
- Participe à la cohésion de solides à liaisons mixtes (ex: polymères)

Gaz rare	Rayon atomique [nm]	Points de fusion [ ° C]
Argon	0,192	-189,2
krypton	0,201	-156,6
Néon	0,160	-248,7
Xénon	0,157	-210
Argon	0,221	-112

ULB

## Les liaisons secondaires: liaison hydrogène



- Dans  $H_2O$ , la liaison covalente H-O est polarisée et l' $e^-$  séjourne plus longtemps autour de O.
- H peut interagir avec O d'une molécule voisine.
- Force liaison = 1/10 covalente

ULB

Suivant la nature des liaisons qui en assurent la cohésion des matériaux, on peut diviser les matériaux en trois familles. Ces liaisons dictent en grande partie les propriétés de ces matériaux.

Les céramiques (ainsi que les verres inorganiques) sont des solides dont la cohésion est assurée par des liaisons de type covalent et/ou ionique. La céramique la plus typique par excellence est le diamant. Les liaisons covalentes et ioniques peuvent être considérées comme, respectivement, très fortes et fortes. Il en résulte notamment :

- Une température de fusion généralement très élevée
- L'absence de conductivité électrique (à basse température), étant donné la localisation des électrons au voisinage de chaque atome ;
- généralement une très faible réflectivité optique (voire la transparence totale) résultant également de l'absence d'électrons délocalisés ;
- une très faible malléabilité (ductilité) – ayant pour corollaire une grande fragilité – qui trouve son origine dans la force et la directionnalité des liaisons, ce qui contrecarre fortement les déplacements relatifs des atomes dans le solide.

Les propriétés des métaux sont gouvernées par les caractéristiques de la liaison métallique. La liaison métallique est caractérisée par une force intermédiaire, plus faible que la liaison covalente mais plus forte que les liaisons secondaires. Quoique la variabilité des propriétés soit grande, les métaux présentent de ce fait généralement :

- une température de fusion élevée mais plus faible que celle des céramiques ;
- une bonne malléabilité car la liaison métallique autorise assez facilement les déplacements relatifs des atomes du solide ;
- une bonne conductivité électrique et une grande réflectivité résultant de la mobilité des électrons de liaison.

La cohésion des polymères est due à deux types de liaisons. Les liaisons entre les atomes d'une même chaîne sont de type covalent, tandis que la liaison des chaînes entre elles est assurée par des liaisons secondaires. La liaison covalente est très forte tandis que les liaisons secondaires sont beaucoup plus faibles. Beaucoup de propriétés des polymères découlent des propriétés des liaisons secondaires entre les chaînes. Il en résulte notamment :

- une température de fusion relativement faible
- l'absence de conductivité électrique et une bonne transparence étant donné l'absence d'électrons délocalisés ;
- une bonne malléabilité (justifiant leur appellation de « matières plastiques ») due à la facilité de déplacement des chaînes organiques les une par rapport aux autres.

Les tableaux ci-dessous illustrent l'influence du type de liaison sur différentes propriétés. Le lecteur est invité à lire le commentaire P. 62 du livre « Des Matériaux »

## Propriétés des matériaux et types de liaisons

Tableau 2.2 Principales caractéristiques des liaisons et propriétés qui en découlent

Type de liaison	Exemple et énergie de liaison (eV/at)	Nature de la liaison	Propriétés				
			$T_f$	$E$	$\alpha$	$\sigma$	Ductilité
Covalente	Diamant (7,0)	Électrons partagés et localisés	e	e	f	f	f
Ionique	NaCl (3,3)	Échange d'électrons; attraction électrostatique	e	e	f	f	f
Métallique	Na (1,1) Cu (3,5) Ti (4,8)	Mise en commun d'électrons délocalisés	m-e	m-e	m-f	m-e	e
Van der Waals	H <sub>2</sub> (0,01) CH <sub>4</sub> (0,1) Cl <sub>2</sub> (0,3)	Attraction dipolaire	f	f	e	f	m-f

### Légende

$T_f$  = température de fusion      e = élevé  
 $E$  = module d'Young              m = moyen  
 $\alpha$  = coefficient de dilatation linéique      f = faible  
 $\sigma$  = conductivité électrique

ULB

## Propriétés des matériaux et types de liaisons

Tableau 2.3 Caractéristiques de quelques matériaux : température de fusion, module d'Young et coefficient de dilatation linéique

Matériau	$\theta_f$ (°C)	$E$ (GPa)	$\alpha$ ( $10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ )
<i>Liaisons ioniques ou covalentes</i>			
TiC	3180	315	7,4
SiC	>2800	480	4,7
MgO	2850	210	13,5
ZrO <sub>2</sub>	2750	205	10,0
C (fibres)	>7500	400	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050	380	8,8
SiO <sub>2</sub> (verre)	>1600	72	0,5
<i>Liaisons métalliques</i>			
Mo	2610	324	4,9
B	2030	400	8,3
Ti	1660	116	8,4
Fe	1535	210	11,6
Ni	1453	210	13,3
Cu	1083	110	16,5
Al	660	70	23,6
Mg	649	44	25,2
Zn	420	84	39,7
Pb	327	14	29,3
Sn	232	43	23,0
<i>Liaisons faibles (van der Waals, pont hydrogène)</i>			
Polyéthylène b. d.	115	0,2	210
Polychlorure de vinyle	130	2,4	54
Epoxy	-	2,4	72
Polyester	-	5,0	75
Aramide (fibres)	-	130	-
Os cortical	-	18	-
Bois (pin)	-	10	-

ULB

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

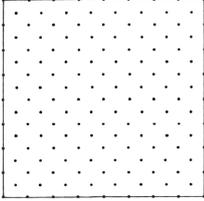
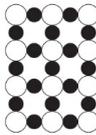
**Partie « Matériaux et leur sélection »**

- (1) Architectures atomiques
- (2) Les liaisons interatomiques
- (3) L'état cristallin et l'état amorphe
  1. Introduction
  2. Les cristaux métalliques
  3. Les cristaux ioniques
  4. Les cristaux covalents
  5. La structure des polymères
- (4) La production d'aciers
- (5) La production des verres plats
- (6) La sélection des matériaux

**ULB**

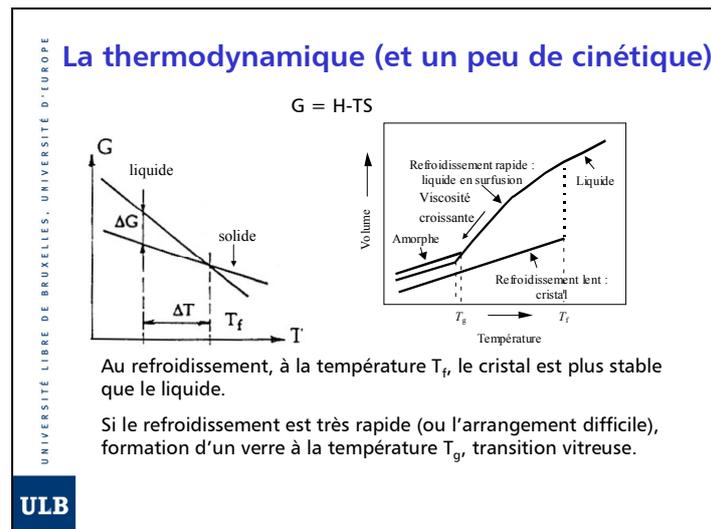
UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

**L'état cristallin et l'état amorphe**

Solide ordonné	Solide désordonné
	
	
<p><b>Alliage métallique</b> binaire</p>	<p><b>Alliage amorphe</b> binaire</p>

**ULB**

La diapositive illustre le concept de solide cristallin ordonné et de solide amorphe désordonné. Un solide cristallin est caractérisé par un ordre sur de longues distances. Nous étudierons en détail les différentes symétries que peuvent adopter ces solides cristallins un petit peu plus loin. A l'opposé, un solide amorphe (ou vitreux ou encore parfois appelé « verre ») se caractérise par l'absence d'ordre sur de longues distances. Dans des conditions d'obtention habituelle, les métaux et les céramiques sont cristallins. Des températures de refroidissement extrêmement rapides depuis l'état fondu permettent d'obtenir des métaux amorphes pour des compositions bien particulières d'alliages assez complexes. Les polymères sont soit à l'état amorphe (et sont alors parfois appelés « verres organiques »), soit présentent une structure mixte, certaines zones étant cristallines, d'autres amorphes. La structure des verres inorganiques qui constituent nos vitres ne sera pas étudiée dans le cadre de ce cours mais, par exemple, dans le cours CHIM-H-412 « physico-chimie des matériaux inorganiques ».



La thermodynamique nous apprend que, à pression constante, l'état d'équilibre d'un système correspond au minimum de l'enthalpie libre de Gibbs, qui est une fonction de l'enthalpie  $H$ , de l'entropie  $S$  et de la température ; i.e  $G=H-TS$ . L'examen de cette relation permet aisément de comprendre l'évolution de l'enthalpie libre de Gibbs du solide et du liquide en fonction de la température. A haute température, l'entropie du liquide étant plus élevée ( car l'ordre dans le liquide est plus faible) que celle du solide, la composante entropique de cette relation va l'emporter et le liquide aura une énergie libre plus basse que le solide et sera donc stable. A basse température, c'est la composante enthalpique qui prendra le dessus. Cette composante enthalpique est liée au rassemblement des atomes sous l'effet des forces de liaison s'exerçant dans le solide qui entraîne une diminution de l'enthalpie, diminution qui est d'autant plus grande que la liaison est forte. A une température  $T_f$ , l'énergie libre du liquide et du solide sont égales. C'est la température de fusion. On verra dans la suite du cours, lorsque l'on étudiera la thermodynamique de la solidification, que celle-ci ne se fera jamais à la température  $T_f$  mais à une température légèrement inférieure, une surfusion  $\Delta T$  étant nécessaire à l'apparition d'un germe de phase solide.

Considérons un liquide quelconque. Comme l'indique la figure de droite sur la dia ci-dessus, le volume du liquide augmente à mesure que la température augmente parce que l'augmentation de l'agitation thermique provoque une augmentation de la distance entre les atomes ou molécules formant le liquide. Supposons que l'on refroidisse le liquide très lentement. On observera à la température de fusion  $T_f$  (on néglige ici la surfusion nécessaire à l'apparition d'un germe), une contraction très marquée du volume. Cette contraction est le résultat de la mise en ordre des atomes ou molécules lors du passage à l'état solide : les atomes ou molécules adoptent un empilement ordonné beaucoup plus compact que dans le liquide de manière à produire l'enthalpie de liaison (négative) la plus grande possible. Le solide ordonné est à l'état *crystallin* : il est devenu un cristal.

Lorsque la vitesse de refroidissement du liquide augmente (nous parlons donc d'un *effet cinétique*), la contraction associée à la solidification démarre à une température plus basse. Cette mise en ordre est d'autant plus difficile que le système est complexe. La mise en ordre d'un métal fondu pur est relativement facile. La mise en ordre devient beaucoup plus complexe pour les liquides de longues chaînes polymériques ou des silicates complexes qui sont à la base de nos vitres. Pour ces systèmes, la thermodynamique nous apprend que la forme stable est une forme cristalline à basse température, mais la mise en ordre est tellement difficile qu'un refroidissement assez rapide l'en empêche. Pour des liquides métalliques, ces

vitesses de refroidissement sont de l'ordre de plusieurs millions de degrés par seconde. Pour des systèmes plus complexes, un refroidissement à l'air libre permet d'éviter la cristallisation. Dans ce cas, à mesure que la température diminue, la viscosité du liquide augmente et le liquide peut atteindre finalement une température en-dessous de laquelle l'agitation thermique n'est plus suffisante pour permettre les mouvements de translation des molécules l'une par rapport à l'autre. A ce moment, le liquide se fige pour former un solide gardant la structure désordonnée du liquide. Ce solide est *amorphe*. La température à laquelle le liquide se fige en un solide amorphe est appelée la *température de transition vitreuse*  $T_g$ .

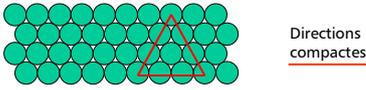


Outre la beauté de ces arbres « cristallins », le site internet du Professeur Harry Bhadeshia de Cambridge est une mine d'informations en tous genres, essentiellement dirigé vers la métallurgie physique. C'est un exemple de mise à disposition d'informations organisées au lecteur intéressé : [www.msm.cam.ac.uk/phasetrans/](http://www.msm.cam.ac.uk/phasetrans/)

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## Les cristaux métalliques: structures compactes.

- Lorsque la cohésion d'un cristal est assurée uniquement par des liaisons non-directionnelles comme la *liaison métallique*, l'état d'énergie le plus stable est obtenu par un *empilement le plus compact* possible des ions positifs et du gaz d'électrons.
- Schématiquement, les ions sont des « sphères dures »



Directions compactes

On construit ainsi un plan compact, qui contient trois directions compactes suivant lesquelles les sphères se touchent.

**ULB**

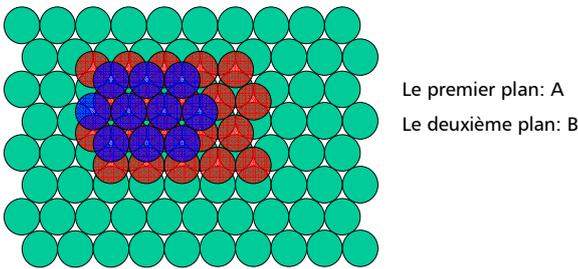
Lorsque la cohésion d'un cristal est assurée uniquement par des liaisons non-directionnelles comme la liaison métallique idéale, le minimum d'énergie (maximum de cohésion) est obtenu lorsque l'assemblage des ions positifs et du gaz d'électrons est le plus compact possible. La structure cristalline assurant le minimum d'énergie est donc déterminée uniquement par l'impératif d'obtenir un empilement le plus compact possible des sphères ioniques.

Dans les solides métalliques, la taille des ions métalliques liés par le gaz d'électrons libres est fonction de la taille de leurs orbitales électroniques internes qui ne participent pas à la liaison. En deçà d'une certaine distance, l'interpénétration de ces orbitales internes provoque l'apparition d'une force de répulsion qui augmente de façon très abrupte à mesure que l'interdistance entre les ions diminue. On peut donc assimiler les ions à des sphères dures en contact les unes avec les autres.

La diapositive ci-dessus illustre la façon la plus compacte de disposer des sphères suivant un même plan. Un tel arrangement est qualifié de « plan compact ». Ce plan contient trois directions selon lesquelles les sphères se touchent et qui sont appelées les « directions compactes ».

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## Les cristaux métalliques: structures compactes.



Le premier plan: A  
Le deuxième plan: B

Lorsque l'on empile le troisième plan, soit on le met « au-dessus » des atomes A, soit on le met dans la troisième famille d'interstices, le plan C.

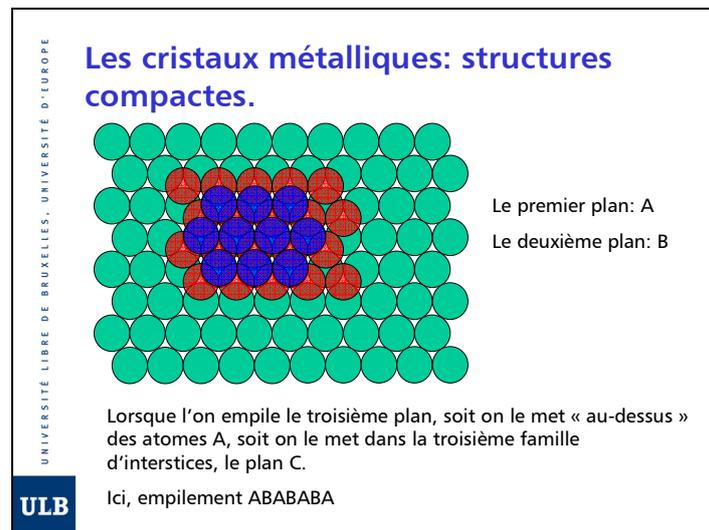
Ici, empilement ABCABC

**ULB**

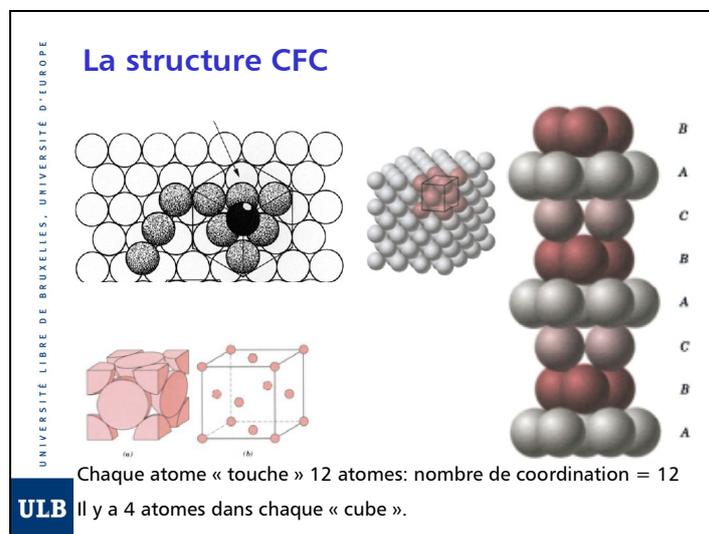
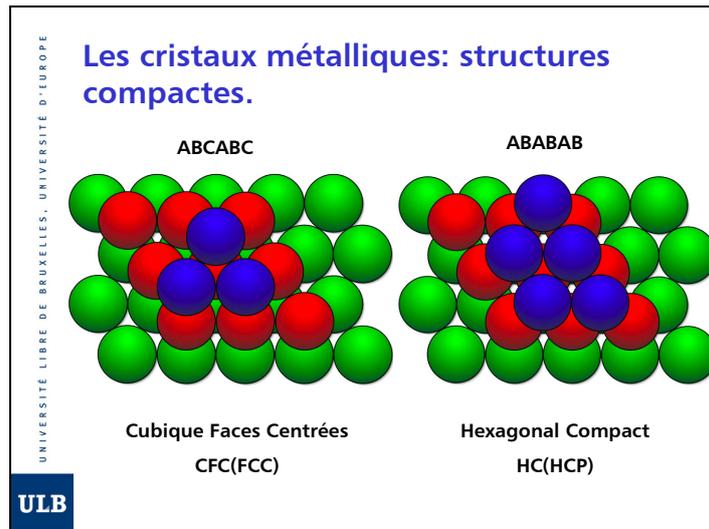
Il va de soi que les empilements tridimensionnels les plus compacts sont obtenus par empilement de plans compacts les uns au-dessus des autres. Supposons que l'on superpose un plan compact B sur le plan compact initial A (voir dia). Pour obtenir la plus grande compacité possible, les ions du plan B vont se placer à l'endroit des creux correspondant aux vides entre trois atomes du plan A. Il faut noter qu'il existe deux manières possibles de placer le plan B. En d'autres termes, quand on place le plan B, on ne recouvre qu'une moitié des interstices entre les atomes du plan A. En d'autres termes encore, il existe, dans le plan A, deux familles de sites au-dessus desquels le second plan compact peut venir se placer. Nous appellerons sites B la famille de sites au-dessus desquels le second plan s'est placé et sites C l'autre famille de sites.

Si l'on superpose un troisième plan au-dessus du plan B, celui-ci a le choix entre deux familles de sites : des sites correspondant aux sites C ou des sites correspondant à la position des ions dans le plan A. Dans la dia ci-dessus, on a représenté un empilement de type ABCABC.... Pour ce type d'empilement, le troisième plan est venu se placer dans des interstices à travers lesquels « on voyait » encore les interstices entre les atomes de A.

Dans la dia ci-dessous, on a représenté un empilement de type ABAB.... Pour ce type d'empilement, le troisième plan est venu se placer dans des interstices du deuxième plan qui se trouvaient au-dessus d'un atome du plan A.



Selon que l'empilement s'effectue en alternance sur les trois types de sites ABC, ou en alternance sur deux types ABAB, on obtiendra deux structures cristallines différentes. Ces deux structures sont appelées structure compactes. C'est en effet les *deux seules façons d'empiler des sphères les unes sur les autres en respectant le critère de compacité maximum*. L'empilement de type ABCABC donne naissance à ce que l'on appelle la structure *cubiques à faces centrées (CFC)*. L'empilement ABAB donne quant à lui naissance à la structure *hexagonale compacte (HC)*.



La diapositive ci-dessus représente la structure CFC, résultant de l'empilement de type ABCABC. Dans ce cas, les plans compacts correspondent aux plans diagonaux passant par trois sommets d'un cube élémentaire possédant un atome à chaque sommet et un atome au centre de chaque face. C'est de cette géométrie que résulte le nom de structure cubique faces centrées. Les directions compactes comprises dans les plans compacts correspondent aux diagonales des faces. Ce sont bien les directions selon lesquelles la distance entre deux atomes est la plus courte (ils se touchent d'ailleurs quand on considère les atomes comme des sphères dures en contact). Le cube possède 4 plans diagonaux (8 parallèles deux à deux). Ceci signifie que le même cristal aurait donc pu être construit en empilant des plans compacts suivant quatre directions différentes. Le degré de symétrie de la structure CFC est donc extrêmement grand. Il est encore à remarquer que chaque sphère est en contact avec 12 voisins immédiats. On dit que le nombre de coordination des ions est égal à 12.

Il est important de calculer le nombre d'atomes qui sont présents dans le cube, en tenant compte du fait que certains sont partagés avec des cubes voisins. Dans le cas de la structure CFC, les 8 atomes aux sommets sont partagés par 8 cubes voisins. Les 6 atomes sur les faces sont partagés entre 2 cubes voisins. Cela nous fait un total de  $(8/8 + 6/2) = 4$  atomes par « cube » CFC. Nous verrons que le vocable correct est « maille » lorsque nous aborderons les notions de cristallographie.

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## La structure Hexagonale compacte

Chaque atome « touche » 12 atomes: nombre de coordination = 12  
Sphères en contact:  $c/a = 1.623$

**ULB**

La diapositive ci-dessus montre que, dans le cas de l'empilement ABAB, les atomes se répartissent selon un prisme hexagonal où les plans compacts correspondent aux plans des deux bases ainsi qu'à un plan parallèle à mi-hauteur. Ce prisme élémentaire possède un atome à chaque sommet, un atome au centre des deux bases, ainsi que trois atomes formant un triangle à mi-hauteur du prisme. C'est de la géométrie de ce prisme que résulte le nom de structure « hexagonale compacte ». Contrairement à la structure CFC, il n'existe qu'une seule famille de plans compacts : ceux-ci sont orientés parallèlement à la base du prisme. Le degré de symétrie de la structure HC est donc beaucoup plus faible que celui de la structure CFC. Les trois directions compactes sont orientées selon les arêtes de la base du prisme. On a coutume de désigner par la lettre  $a$  la longueur des arêtes de la base du prisme et par la lettre  $c$  la hauteur du prisme. Si les billes sont en contact, on calcule que la rapport  $c/a$  doit être égal à 1.633. Tout écart par rapport à cette valeur indique que la liaison n'est pas 100% métallique et conserve un certain caractère directionnel. C'est valeur idéale n'est en fait jamais observée. Terminons en mentionnant que comme dans le cas de la structure CFC, chaque atome est en contact avec 12 autres.

La dia ci-dessous calcule la compacité de la structure CFC. Ceci représente la proportion de l'espace rempli par les sphères en contacts. Cette compacité est de 74%. On vérifiera que cette valeur est identique pour un empilement HC

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## Calcul de la compacité

$$\text{APF}_{\text{FCC}} = \frac{\text{total sphere volume}}{\text{total unit cell volume}} = \frac{V_s}{V_c}$$

$$V_s = 4 \left( \frac{4}{3} \pi R^3 \right)$$

$$= \frac{16}{3} \pi R^3$$

$$V_c = a^3$$

is determined using Pythagoras' theorem:

$$a^2 + a^2 = (4R)^2$$

$$\Rightarrow a = 2R\sqrt{2}$$

so

$$V_c = (2R\sqrt{2})^3 = 16R^3\sqrt{2}$$

Therefore, the atomic packing factor of FCC is:

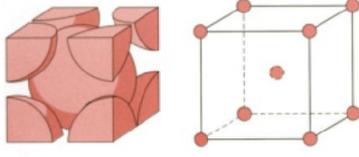
$$\text{APF}_{\text{FCC}} = \frac{\frac{16}{3} \pi R^3}{16R^3\sqrt{2}} = 0.74 = \text{APF}_{\text{HC}}$$

**ULB**

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## La structure cubique centrée

- Certains métaux peuvent présenter une structure cubique centrée.
- Ce n'est pas une structure compacte, compacité = 0.68
- La présence d'une telle structure s'explique par le caractère légèrement covalent des liaisons
- Ex: W, Mo, Fe<sub>α</sub>



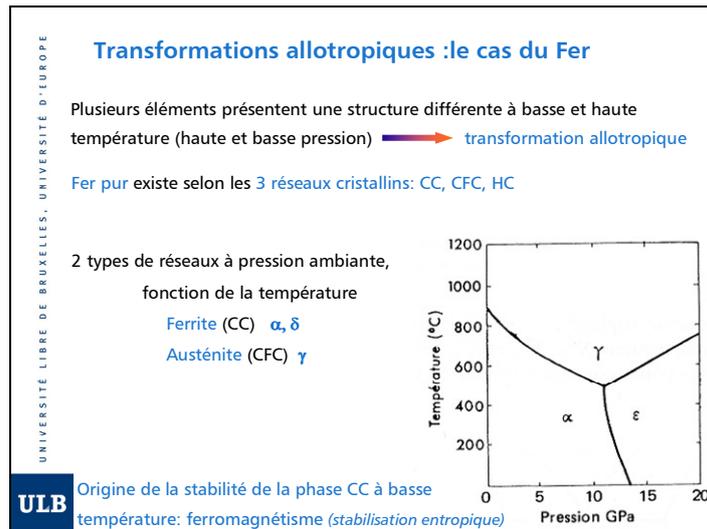
**ULB**

De ce qui précède, on peut donc s'attendre à ce que les métaux qui, à l'état pur, présentent une structure CFC soient les métaux les plus typiques, c'est-à-dire ceux dont la cohésion est due à la liaison métallique la plus pure. Effectivement, en accord avec ce qui a été dit au début de ce chapitre à propos de la liaison métallique, les métaux nobles (éléments de la colonne IB du tableau périodique : Cu, Ag, Au) présentent une structure CFC. Les autres métaux courants qui adoptent toujours la structure CFC sont le nickel et l'aluminium. En vertu du caractère non-directionnel de la liaison de Van der Waals, les gaz nobles présentent également une structure CFC lorsqu'ils cristallisent à très basse température. Les métaux les plus courants qui adoptent la structure HC lors de la solidification sont le magnésium, le zinc et le cadmium. Ces éléments possédant deux électrons s apparaissent présenter un caractère métallique moins parfait que les métaux alcalins et les métaux nobles qui sont leurs voisins dans le tableau périodique. Les métaux alcalins présentent une structure CFC qu'à basse température. A l'ambiante, sous l'effet de l'agitation thermique, ils présentent une structure moins compacte : la structure cubique centrée. En fait, 1/3 des métaux purs présentent des structures cristallines différentes des structures compactes CFC ou HC. En d'autres termes, l'enthalpie libre de ces métaux est plus élevée dans le cas d'un empilement compact que dans le cas d'un empilement moins compact. Ce phénomène peut être attribué principalement à deux types d'effets :

- une contribution de la liaison covalente peut imposer une certaine directionnalité de liaison difficilement compatible avec l'empilement compact ;
- l'entropie étant un peu plus élevée pour une structure moins compacte, une élévation de la température peut rendre cette structure plus stable qu'une structure compacte ( $G=H-TS$ ).

La structure non-compacte la plus courante pour les éléments purs est la structure cubique centrée (CC). Cette structure est décrite sur la diapositive ci-dessus. Le cube élémentaire contient un atome aux huit sommets ainsi qu'un atome au centre du cube. La structure cubique centrée n'est pas une structure compacte : on montre aisément que le taux de remplissage de l'espace par les sphères n'est que de 68%. Chaque atome ne compte que 8 voisins au lieu de 12 dans la structure HC et CFC. La direction la plus compacte est la diagonale du cube.

La majorité des métaux de transition présentent une structure CC. La raison est le caractère partiellement covalent de la liaison dû à la participation des orbitales des couches d incomplètes.

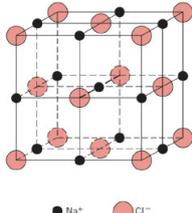


A l'instar des métaux alcalins, de nombreux solides présentent des « variétés allotropiques », c'est-à-dire des structures cristallines différentes à différentes températures. Ceci indique que l'enthalpie libre de ces différentes structures manifeste une dépendance différente en fonction de la température. Un changement de structure cristalline lorsque la température (ou la pression) change porte le nom de transformation allotropique. L'exemple le plus notable est celui du fer qui, à pression atmosphérique, est CC jusqu'à 912°C, CFC de 912°C à 1394°C, et redevient CC au-delà de 1394°C. Pour des raisons qui apparaîtront dans le chapitre consacré aux défauts cristallins, ce comportement remarquable est à l'origine de l'extrême richesse de propriétés des aciers. La première transformation de la structure CC vers la structure CFC se produit à 1394°C et peut être considérée comme résultant de la plus faible entropie de la structure CFC. Cette variante du fer de structure CFC est couramment désignée sous le nom d'*austénite* ou *Fe $\gamma$* . La seconde transformation de la structure CFC vers la structure CC qui se produit à 912°C résulte de la diminution d'enthalpie libre de la structure CC du fer induite par l'apparition progressive du ferromagnétisme dans cette structure. Le ferromagnétisme consiste en un alignement de spins électroniques d'atomes voisins dans une direction commune, ce qui se traduit notamment par une diminution de l'entropie. Pour des raisons complexes, cet alignement peut se produire dans la structure CC du fer mais pas dans la structure CFC. Le ferromagnétisme ne sera pleinement développé qu'en dessous de la « température de Curie » qui se situe à 770°C pour le fer CC. Le fer de structure CC qui est stable à basse température est couramment désigné sous le nom de *ferrite* ou *Fe $\alpha$*

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## Les cristaux ioniques

• Les ions doivent s'empiler de la façon la plus compacte possible en tenant compte de la taille respective des ions et de la nécessité de maintenir la neutralité.



Nombre de coordination: 6  
2 réseaux CFC

● Na<sup>+</sup>    ● Cl<sup>-</sup>

**ULB**

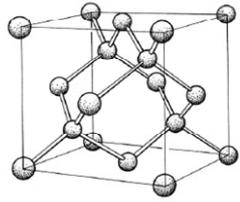
Les cristaux ioniques sont constitués d'un empilement d'ions de charge différente. Pour former un solide présentant l'enthalpie libre minimale, les ions de charge différente cherchent à s'empiler de la manière la plus compacte possible en tenant compte de la taille respective des deux ions et de la nécessité de maintenir, en chaque endroit, la neutralité des charges électriques. Une grande variété de structures cristallines peut en résulter, suivant la différence de taille entre les ions et la stoechiométrie du composé. La figure ci-dessus illustre la structure du NaCl. C'est le seul exemple que nous citerons ici. Les anions Cl<sup>-</sup> sont beaucoup plus volumineux que les cations Na<sup>+</sup>. Les anions se trouvent suivant un cube à face centrée tandis que les cations plus petits se mettent dans les interstices au milieu des arêtes et au centre du cube. On peut également considérer cette structure comme deux réseaux CFC imbriqués l'un dans l'autre. Chaque ion est en contact avec 6 contre-ions. La description complète de la structure cristalline des composés ioniques dépasse le cadre de cours et fera l'objet du cours de spécialité CHIM-H-412 : physico-chimie des matériaux inorganiques.

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## Les cristaux covalents

La géométrie est dictée par la géométrie des orbitales

Exemple: le Diamant



Coordination: 4  
Compacité: 34%

Les choses deviennent vite très complexes!

➡ Nécessité d'une approche rigoureuse

Notions de cristallographie

**ULB**

La géométrie des solides covalents est essentiellement dictée par la directionnalité de la liaison. Ceci mène à des structures très ouvertes et très peu compactes. Un cas typique est le carbone sous la forme de diamant. Il est représenté ci-dessus. Dans cette configuration, l'hybridation sp<sup>3</sup> des orbitales impose un angle de 109.5° entre les liaisons. De cette façon, le nombre de

coordination tombe à 4 et la compacité à 0.34, soit plus de deux fois moins qu'une structure compacte simple comme les CFC et les HC.

La complexité des structures cristallines rencontrées a poussé à développer un formalisme qui permet de décrire de façon rigoureuse la symétrie d'un composé donné. Cette discipline, appelée cristallographie, sera abordée et appliquée à des cas simples un peu après dans la suite du cours.

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

**Partie « Matériaux et leur sélection »**

- (1) Architectures atomiques
- (2) Les liaisons interatomiques
- (3) L'état cristallin et l'état amorphe
  1. Introduction
  2. Les cristaux métalliques
  3. Les cristaux ioniques
  4. Les cristaux covalents
  5. La structure des polymères
- (4) La production d'aciers
- (5) La production des verres plats
- (6) La sélection des matériaux

**ULB**

Contrairement aux structures décrites jusqu'ici, dont les unités constituantes ne comportaient au plus que quelques atomes, les polymères sont formés de très grosses molécules (macromolécules) pouvant compter plusieurs centaines de milliers d'atomes. Comme nous allons le voir, ces molécules se présentent sous forme de chaînes moléculaires.

Le mot « polymère » vient du grec « poly » signifiant plusieurs et « meros » signifiant partie ou unité. Ces unités de répétitions sont appelés « monomères ». Ce sont des molécules organiques dont le noyau est essentiellement constitué d'un atome de carbone.

Les polymères en tant que matériaux sont connus depuis longtemps car certains polymères existent à l'état naturel. Ainsi, l'ARN et l'ADN ou encore le collagène, sont des macromolécules que l'on trouve dans les organismes vivants. Un autre exemple est l'emploi caoutchouc naturel donné par l'hévéa depuis plus de 150 ans (grâce à la vulcanisation au soufre mise au point par Goodyear vers 1840).

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

**Les polymères: des macromolécules**

La taille des molécules qui constituent un polymère sont énormes par rapport aux hydrocarbures: on les appelle des **macromolécules**.

Ces macromolécules sont constituées de longues chaînes dont l'unité de répétition est le **monomère**

Dans chaque molécule, les atomes sont reliés par des liaisons covalentes

Dans la plupart des polymères, ces macromolécules se présentent sous la forme de chaînes flexibles dont la « colonne vertébrale » est une chaîne d'atomes de carbone

$$\begin{array}{cccccccc} & | & | & | & | & | & | & | \\ - & C & - C & - C & - C & - C & - C & - C & - \\ & | & | & | & | & | & | & | \end{array}$$

**ULB**

Dans une macromolécule la cohésion des atomes sur une même chaîne est assurée par des liaisons chimiques fortes (liaisons covalentes C-C). Entre macromolécules (ou chaînes) les liaisons sont beaucoup plus faibles (liaisons secondaires).

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## Quelques polymères courants

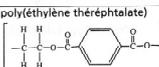
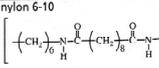
Tableau 1.2 Structure chimique de quelques polymères usuels

Monomère	Polymère	Applications
éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	polyéthylène (PE) 	Objets moulés, tubes, films, isolement électrique
propylène $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)$	polypropylène (PP) 	Utilisations similaires au PE, plus rigide
tétrafluoroéthylène $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	polytétrafluoroéthylène (PTFE) 	Applications hautes températures, isolement électrique, film étirable, faible coef. frottement
styrène $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$	polystyrène (PS) 	Objets moulés, transparent, forme une mousse avec le pentane (PS expansé), diélectrique
méthacrylate de méthyle $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	poly(méthyle méthacrylate) 	Plaques et tubes transparents (Cockpits d'avions) Plus cher que le PS.

**ULB**

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## Quelques polymères courants

chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	poly(chlorure de vinyle) 	Disques 'vinyl', canalisations d'eau, avec un plastifiant : isolation fils électriques, toiles imperméables...
acétate de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$	poly(acétate de vinyle) 	"Chewing-gum", adhésifs
acrylonitrile $\text{CH}_2=\text{CHCN}$	polyacrylonitrile 	Fibres textiles
éthylène glycol $\text{HOCH}_2=\text{CH}_2\text{OH}$ +acide téréphthalique $\text{CO}_2\text{H} \Phi \text{CO}_2\text{H}$	poly(éthylène téréphthalate) 	Fibres textiles, bouteilles en plastique, diélectrique
hexaméthylène diamine $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ +acide sébacique $\text{CO}_2\text{H}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}_2\text{H}$	nylon 6-10 	Fibres textiles, objets moulés, fibres de renfort pour pneumatiques

**ULB**

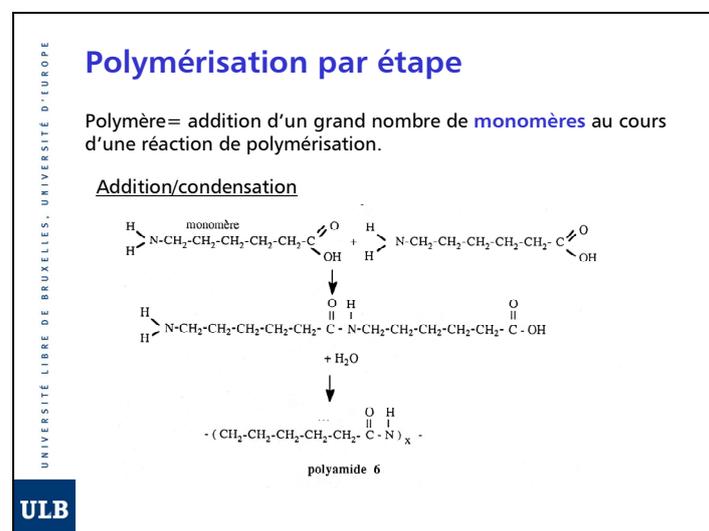
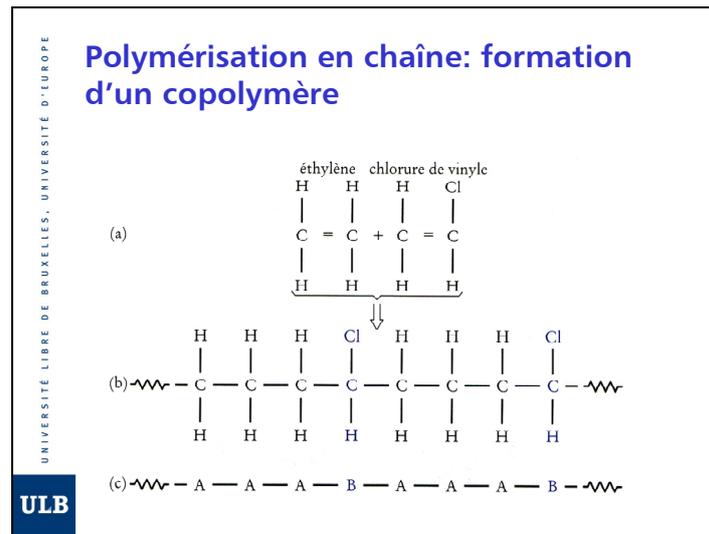
Le tableau ci-dessus reprend les monomères qui sont à la base de quelques polymères usuels. La structure chimique du monomère est naturellement la caractéristique la plus importante pour définir un polymère. En effet, sa structure chimique conditionne les interactions inter et intramoléculaires, et par voie de conséquence, les propriétés du matériau (par exemple, la résistance mécanique, la température de fusion, la température de transition vitreuse). En outre, les groupes latéraux (c'est-à-dire les groupements attachés à la « colonne vertébrale » faite d'atomes de carbone) seront responsables de l'interaction entre les chaînes. La présence de groupements polaires permettra l'établissement de liaisons secondaires entre les chaînes. De plus, la présence de groupes latéraux encombrants limite la mobilité des segments des macromolécules. Le déplacement des macromolécules les unes par rapport aux autres étant difficile, on peut dès lors comprendre intuitivement que *bons nombres de polymères* ne sont pas à l'état cristallin ou cristallise difficilement et *sont donc à l'état amorphe*. En effet, l'établissement d'une structure tridimensionnelle ordonnée et répétitive est rendu très difficile dès que l'unité de répétition se complexifie.

On remarquera encore que bon nombres des monomères sont « insaturés » c'est-à-dire qu'ils comportent au moins une double liaison. C'est l'ouverture de cette double liaison qui permettra l'addition d'autres monomères et ainsi l'obtention de macromolécules.



au monomère qui amorcera ainsi la réaction en chaîne. Dans l'étape de propagation, les monomères vont venir s'ajouter sur la chaîne en croissance par ouverture de leurs doubles liaisons. L'étape de terminaison peut prendre divers visages. Nous nous bornerons à décrire la terminaison lors de l'addition radicalaire. Dans ce cas simple, deux chaînes en cours de formation combinent leur centre actif, c'est-à-dire leur électron non apparié, pour former une chaîne unique.

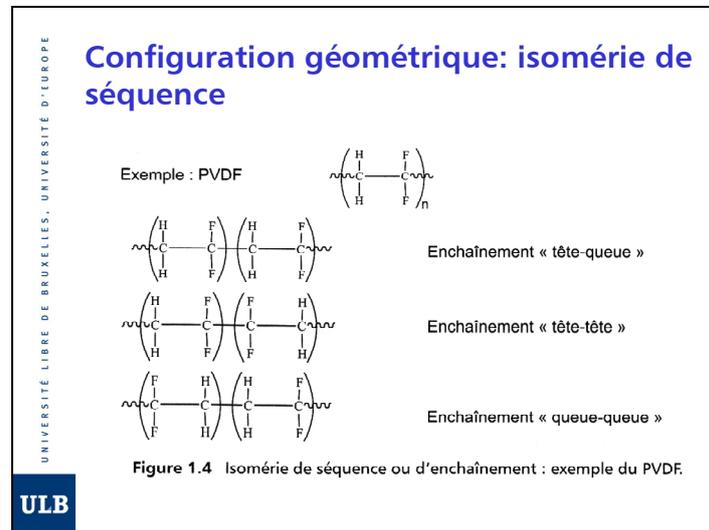
Ces réactions ne se produisent pas nécessairement entre des monomères de même nature (comme l'éthylène). Si l'on part de deux monomères différents, on crée alors un copolymère. Ceci est illustré ci-dessous dans le cas de la formation d'un copolymère éthylène-chlorure de vinyle.



La polymérisation par étape se produit entre molécules multifonctionnelles (c'est-à-dire qui présentent plusieurs groupements fonctionnels). En effet, pour avoir une réaction par étape, il faut que les monomères soient capables de réagir en au moins deux sites. Le nombre de sites s'appelle la fonctionnalité. Les molécules de fonctionnalité 2 conduisent à des macromolécules linéaires. Si la fonctionnalité est supérieure à 2, on obtient un réseau à 3 dimensions.

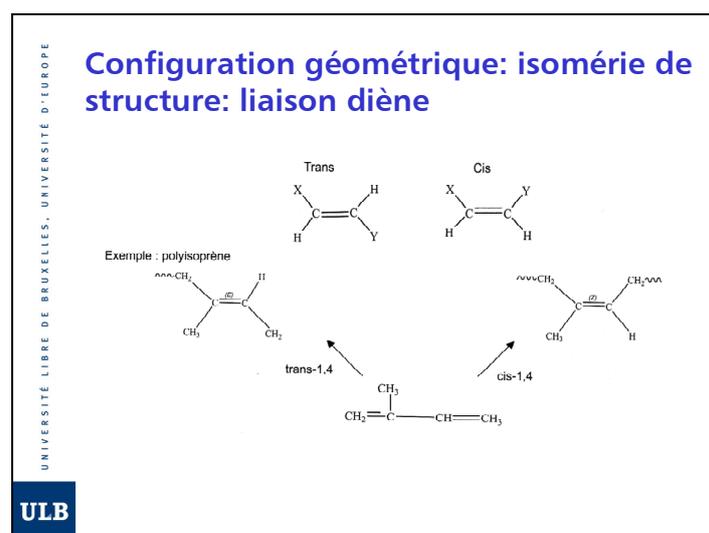


La masse molaire en nombre régit les propriétés à l'état solide. En pratique, il faut que la masse molaire en nombre moyenne dépasse 10 000g/mole pour qu'un polymère possède une résistance mécanique acceptable (résistance à rupture de l'ordre de 50MPa). Le fil de soie d'araignée est un polymère naturel à base de protéines et dont la masse moléculaire est très élevée. Sa masse molaire moyenne en nombre est de l'ordre de 500 000 à 750 000 g/mole. Par exemple, le PVC a généralement une masse molaire moyenne de l'ordre de 70 000 g/mole.



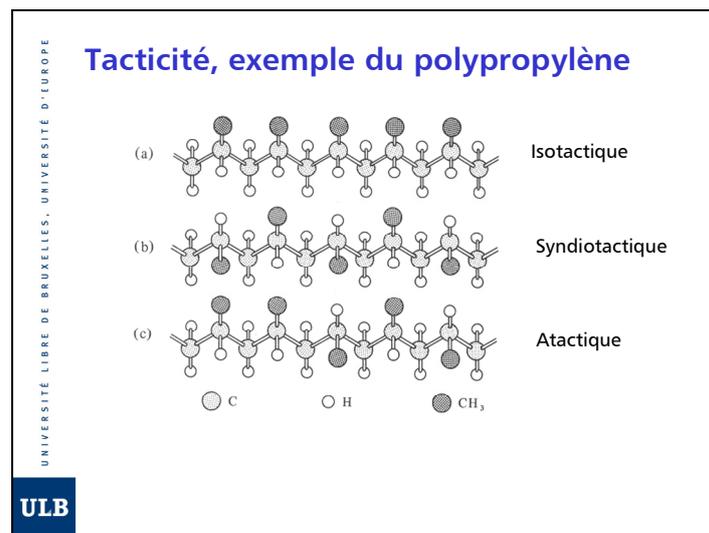
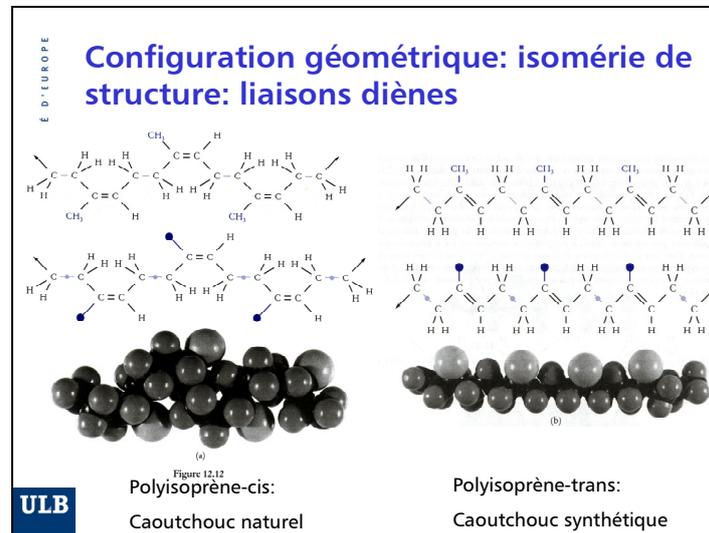
Pour une même formule générique le définissant, les chaînes polymériques peuvent adopter des géométries tridimensionnelles différentes. C'est ce qu'on appelle des isomères. Deux isomères sont deux macromolécules dont la composition atomique est identique, mais dont les liaisons entre atomes sont différentes. Nous distinguerons ici les isomérisations de séquence, de structure et de tacticité.

La question de l'isomérisation de séquence se pose dans le cas de motifs non symétriques. Selon les conditions de polymérisation, les monomères peuvent s'assembler régulièrement « tête-queue » ou former des défauts d'enchaînement « tête-tête » ou « queue-queue ». L'exemple du polyfluorure de vinylidène est présenté sur la diapositive ci-dessus



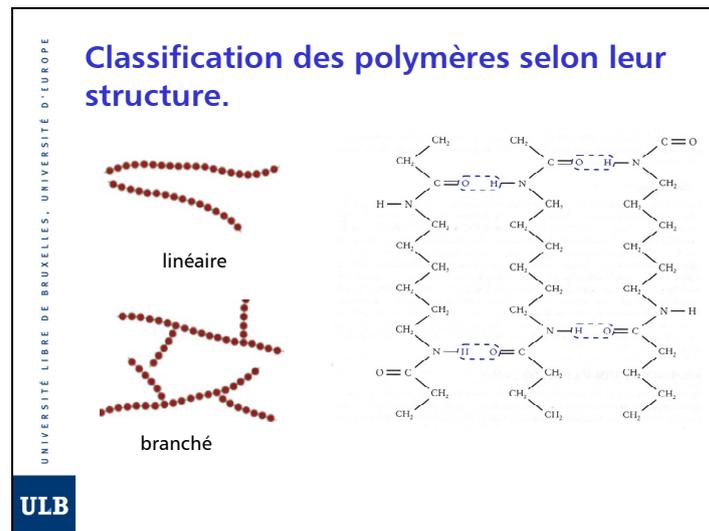
L'isomérisation de structure se rencontre dans le cas de liaison diène (monomère comportant deux doubles liaisons) comme indiqué ci-dessus. Il entraînera des enchaînements de type « trans »

ou de type « cis », associés à des degrés de liberté macromoléculaires différents. Par exemple, une macromolécule ne comportant que des configurations trans est peu déformable et donc plus rigide. Un exemple est le cis-polyisoprène (caoutchouc naturel) et le trans-polyisoprène. Dans le cis-polyisoprène, l'arrangement permet à la chaîne de prendre une forme d'hélice par rotation autour de la liaison simple C-C. Ce mouvement est rendu impossible dans la forme « trans » par la présence des groupes CH<sub>3</sub> du même côté de la chaîne.



Le problème de tacticité se pose dans le cas de polymères formés à partir de monomères vinyliques (qui contiennent une double liaison) présentant un carbone asymétrique, c'est-à-dire un groupe latéral autre que l'hydrogène. Le cas du polypropylène est illustré dans la diapositive ci-dessus. Dans une disposition atactique, les groupes latéraux apparaissent au hasard le long de la chaîne. Dans une disposition isotactique, tous les groupes latéraux sont situés du même côté de la chaîne principale. Dans une disposition syndiotactique, les groupes apparaissent avec une alternance régulière le long de la chaîne. Selon l'agencement, les propriétés du polymère varient. Ainsi, le polypropylène atactique est visqueux à température ambiante et fond à 74°C. Au contraire, le polypropylène syndio ou isotactique sont résistants et fondent aux alentours de 175°C. L'agencement aléatoire du polypropylène atactique l'empêche de cristalliser. Le contrôle de la tacticité se fait par le contrôle du schéma

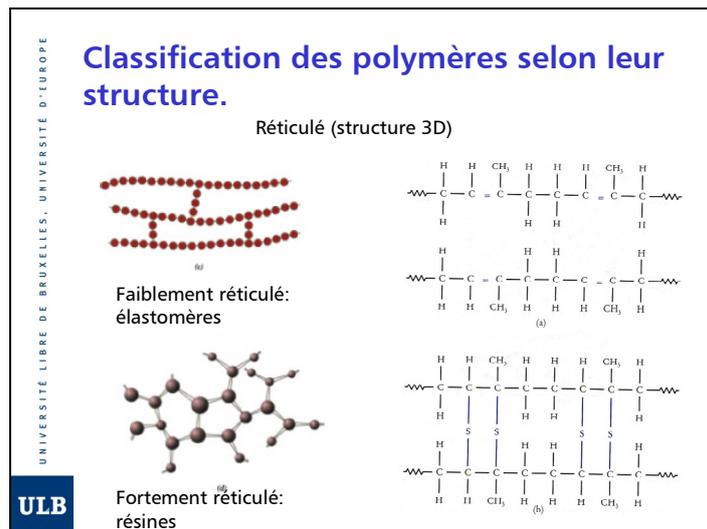
réactionnel en utilisant, par exemple, des catalyseurs qui permettent d'obtenir une polymérisation stéréospécifique, mais ceci dépasse l'objet de ce cours.



Les matériaux macromoléculaires peuvent être classés en différentes familles à partir de différents critères (structure chimique, mode d'élaboration, propriétés...). La limite entre ces classifications est souvent arbitraire car les propriétés physicochimiques sont une conséquence directe de la structure chimique. Nous allons cependant présenter 2 types de classifications usuelles, selon (i) la structure du polymère et (ii) selon son comportement en température.

La classification selon la structure différencie polymères à structure linéaire, branchée ou réticulée. Les polymères linéaires sont constitués de longues chaînes dont la cohésion est assurée par des liaisons covalentes. A chaud, ces chaînes peuvent glisser les unes sur les autres facilement et le polymère est à l'état liquide. Au cours du refroidissement, la majorité des polymères ne passe pas à un état solide organisé cristallin (nous nous attarderons sur la structure des polymères semi-cristallins à la fin de cette section). Au contraire, le polymère reste à l'état liquide et voit sa viscosité augmenter. A une certaine température appelée température de transition vitreuse  $T_g$ , le polymère a une viscosité telle qu'il peut être considéré comme solide. La rigidité dont fait preuve le polymère en-dessous de  $T_g$  ne dépend pas directement des liaisons covalentes dans les chaînes. Cette rigidité est due aux liaisons du types Van der Waals ou liaisons hydrogènes qui s'établissent entre les chaînes. Ceci est illustré sur la diapositive ci-dessus.

Lors de la polymérisation, la croissance de la chaîne ne se fait pas toujours par le bout de la chaîne. Pour des raisons de stabilité chimique de la macromolécule en croissance, le site actif (radical, cation, anion) peut se déplacer sur un carbone voisin. On assiste alors à la formation de « branches » sur le tronc principal et l'on dit que le polymère est « branché ». On conçoit aisément que la densité de branchement influencera également les propriétés mécaniques du polymère. Il influencera également son comportement à l'état fondu.



Lorsque nous avons présenté la polymérisation par étape, nous avons mentionné le fait que des molécules multifonctionnelles pouvaient donner naissance à des réseaux tridimensionnels. On dit alors que le polymère est réticulé. On peut également obtenir cette réticulation dans les polymères à chaînes linéaires si l'on arrive à établir des liens entre chaînes. Un exemple typique est la vulcanisation du caoutchouc. En présence de soufre et à chaud, le caoutchouc se réticule. Le soufre ouvre en effet la double liaison présente sur le polyisoprène. Le contrôle de cette réticulation permet de modifier la rigidité. La densité de pontages entre chaînes permet de classer les polymères réticulés selon deux « sous-catégories ». Pour des densités de pontages faibles (un pont tous les 100 motifs), le comportement macroscopique du polymère sera celui d'un élastique, les ponts agissant comme « force de rappel » (nous reviendrons là-dessus lorsque nous aborderons les propriétés mécaniques). On parle alors d'*élastomères*. Pour des densités de pontages élevées, le matériau est très rigide et l'on parle alors de *résines* ou de *thermodurs* ou encore de *thermodurcis*.

Une seconde classification rend compte du comportement du polymère en température. Comme on le verra, ceci est très fortement lié à la structure du polymère et donc à la classification précédente. Suivant le comportement en température, on distingue les thermoplastiques et les thermodurcissables.

Les thermoplastiques sont des polymères linéaires ou ramifiés. Le comportement global dépend des liaisons entre les chaînes. Le polymère se ramollit au-dessus de  $T_g$  (il est « caoutchoutique ») et est liquide au-dessus de la température de fusion. Ce comportement étant réversible, ces polymères sont souvent mis en œuvre à l'état liquide ou caoutchoutique. En-dessous de  $T_g$  ( $T_g - 50^\circ\text{C}$ ), le polymère devient dure et cassant. Si l'on cherche une déformabilité acceptable tout en ayant une résistance suffisante, ces polymères seront utilisés aux alentours de la transition vitreuse.

Les matières thermodurcissables sont des polymères qui sont réticulés. Le réseau tridimensionnel qu'ils constituent empêche les chaînes de bouger les unes par rapport aux autres. Lorsque la température augmente, le polymère réticulé ne devient pas moins rigide. Il garde sa rigidité jusqu'à ce qu'il se dégrade. Une fois que ces matériaux ont été mis en forme, ils ne peuvent donc plus être remis en forme contrairement aux thermoplastiques. L'adjectif thermodurcissable vient de la mise en œuvre de ce genre de polymères. Les monomères sont injectés dans un moule chaud et la réaction de réticulation se fait à haute température. Au contraire, les thermoplastiques sont injectés non sous forme de monomère mais sous forme de

polymère à haute température (ce qui permet l'injection en phase liquide ou caoutchoutique) dans un moule froid (qui assure la solidification).

## Classification des polymères selon leur comportement en température.

Thermoplastiques:

- Deviennent durs et cassants en-dessous de la température de transition vitreuse  $T_g$  ( $T_g-50^\circ\text{C}$ ).
- Ils se ramollissent progressivement entre  $T_g$  et  $T_f$  et deviennent liquides.
- Ils sont donc généralement mis en œuvre à l'état pâteux ou liquide.
- Généralement, la température d'utilisation est aux alentours de  $T_g$

ULB

## Classification des polymères selon leur comportement en température.

Thermodurcissables:

- Sont obtenus par réticulation à haute température
- Ces liaisons sont soit des liaisons carbone-carbone ou carbone-S (vulcanisation) ou carbone-O (vieillessement des caoutchoucs).
- Élastomère: une unité pontale/100 motifs
- Thermodurcis: 10 à 100 unités pontales/100 motifs
- Ne fondent pas mais se dégradent.

ULB

## Les propriétés des polymères

Les propriétés physiques des polymères dépendent fortement de la facilité avec laquelle les chaînes peuvent bouger l'une par rapport à l'autre. Ce mouvement est influencé par:

1. La température
2. La taille des macromolécules qui est souvent représentée par le **degré moyen de polymérisation** ou la **masse moléculaire moyenne**.
3. Le caractère linéaire ou réticulé de la structure.
4. Les Interactions entre chaînes

ULB

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## Les polymères semi-cristallins

Certains polymères peuvent adopter une structure cristalline. L'arrangement des chaînes dépend fortement de leur structure.

Pour qu'un polymère puisse cristalliser, il faut que la chaîne soit d'une très grande régularité

Les polymères ne sont jamais 100% cristallins et les régions cristallines sont séparées par des régions amorphes.

Ces régions cristallines sont formées par le repliement des chaînes au sein d'une lamelle. Ces lamelles s'organisent au sein d'un SPHEROLITE

**ULB**

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES, UNIVERSITÉ D'EUROPE

## Les polymères semi-cristallins

Les sphérolites sont constituées de lamelles cristallines issues d'un même germe. Les lamelles sont séparées par des régions amorphes.

L'épaisseur des lamelles est faible (10-50nm) tandis que la longueur est de l'ordre de grandeur du rayon du sphérolite qui peut atteindre 500 $\mu$ m quand le nombre de germes est faible.

**ULB**

Les matériaux à liaisons métalliques ainsi que les céramiques manifestent lors de leur solidification une brusque contraction qui est liée à l'apparition d'un ordre cristallin. Dans le cas de nombreux polymères, cet arrangement ne peut se faire car ils sont constitués de chaînes dont l'encombrement est important (chaînes comportant des groupes latéraux de grandes dimensions, chaînes réticulées ou ramifiées). Le polymère reste donc généralement dans un état amorphe.

Néanmoins, certains polymères subissent, comme les métaux, une large contraction lors de la solidification. Cette mise en ordre est possible ou favorisée si le polymère a une structure linéaire simple (polyéthylène linéaire), si les chaînes ont une structure stériquement régulière (polypropylène isotactique), l'absence de ramification importante et de toute réticulation, la présence de fortes liaisons secondaires entre les chaînes (polycondensat comme le polyamide).

Un polymère n'est jamais totalement cristallin. Le taux de cristallinité atteint au plus 80 à 90%. C'est pourquoi on les appelle « semi-cristallin ». Cette cristallinité est d'autant plus élevée que l'on a laissé le système s'organiser, c'est-à-dire que la vitesse de refroidissement depuis l'état fondu est lente.

L'arrangement cristallin se fait par repliement des chaînes sur elles-mêmes pour former des plaquettes. Une chaîne peut passer d'une plaquette cristalline à une zone amorphe pour ensuite entrer dans une autre plaquette cristalline. Les plaquettes s'organisent pour former un sphérolite. Au sein d'un sphérolite, les lamelles sont issues d'un même germe. Les lamelles ont une épaisseur de 10 à 50 nanomètres. Leur largeur est de 100 nm tandis que leur longueur est de l'ordre de grandeur du rayon du sphérolite. Les sphérolites peuvent atteindre jusqu'à 500µm. La taille des sphérolites est évidemment inversement proportionnelle au nombre de germes. Dans la pratique, ces germes sont des impuretés qui sont adjointes de façon contrôlée au bain de polymère fondu que l'on cherche à cristalliser.

**En résumé**

Métaux: structure basée sur la compacité maximale

Céramiques: structures non-compactes répondant à la nécessité de la neutralité électrique locale (liaison ionique) et à la directionnalité de la liaison covalente

Polymères: structure linéaire, ramifiée (thermoplastiques) ou réticulée (thermodurs). Ils sont soit amorphes ou semi-cristallins. En dessous de  $T_g$ , le mouvement des chaînes est difficile et les polymères tendent à devenir durs et cassants.

**ULB**