

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

SYNTHÈSE

---

Science des matériaux  
CHIM-H-300

---

*Auteur :*  
Enes ULUSOY

*Professeur :*  
Stéphane GODET

Année 2015 - 2016

# Appel à contribution

## Synthèse OpenSource



Ce document est grandement inspiré de l'excellent cours donné par Stéphane Godet à l'EPB (École Polytechnique de Bruxelles), faculté de l'ULB (Université Libre de Bruxelles). Il est écrit par les auteurs susnommés avec l'aide de tous les autres étudiants et votre aide est la bienvenue ! En effet, il y a toujours moyen de l'améliorer

surtout que si le cours change, la synthèse doit être changée en conséquence. On peut retrouver le code source à l'adresse suivante

<https://github.com/nenglebert/Syntheses>

Pour contribuer à cette synthèse, il vous suffira de créer un compte sur *Github.com*. De légères modifications (petites coquilles, orthographe, ...) peuvent directement être faites sur le site ! Vous avez vu une petite faute ? Si oui, la corriger de cette façon ne prendra que quelques secondes, une bonne raison de le faire !

Pour de plus longues modifications, il est intéressant de disposer des fichiers : il vous faudra pour cela installer  $\text{\LaTeX}$ , mais aussi *git*. Si cela pose problème, nous sommes évidemment ouverts à des contributeurs envoyant leur changement par mail ou n'importe quel autre moyen.

Le lien donné ci-dessus contient aussi le README contient de plus amples informations, vous êtes invités à le lire si vous voulez faire avancer ce projet !

## Licence Creative Commons

Le contenu de ce document est sous la licence Creative Commons : *Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International (CC BY-NC-SA 4.0)*. Celle-ci vous autorise à l'exploiter pleinement, compte- tenu de trois choses :



1. *Attribution* ; si vous utilisez/modifiez ce document vous devez signaler le(s) nom(s) de(s) auteur(s).
2. *Non Commercial* ; interdiction de tirer un profit commercial de l'œuvre sans autorisation de l'auteur
3. *Share alike* ; partage de l'œuvre, avec obligation de rediffuser selon la même licence ou une licence similaire

Si vous voulez en savoir plus sur cette licence :

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

**Merci !**

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Architecture atomique</b>	<b>1</b>
1.1	Atome : fiche technique . . . . .	1
1.2	Comportement ondulatoire de l'électron . . . . .	1
1.2.1	Dualité onde/corpuscule . . . . .	1
1.2.2	Orbitales et nombres quantiques . . . . .	2
1.2.3	Formes des orbitales . . . . .	2
1.2.4	Règle régissant le remplissage des électrons . . . . .	2
1.3	Tableau de Mendeleiev . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Liaisons interatomiques</b>	<b>4</b>
2.1	La liaison . . . . .	4
2.2	Types de liaisons . . . . .	4
2.3	La liaison ionique, opportunisme individualiste . . . . .	4
2.3.1	La liaison covalente, communisme à courte distance . . . . .	5
2.3.2	La liaison métallique, communisme à grande distance . . . . .	5
2.3.3	Les liaisons secondaires . . . . .	5
2.4	Les matériaux . . . . .	6
2.4.1	Les classes . . . . .	6
2.4.2	Implications des liaisons . . . . .	6
<b>3</b>	<b>L'état cristallin et l'état amorphe</b>	<b>7</b>
3.1	Introduction . . . . .	7
3.2	Les cristaux métalliques . . . . .	8
3.3	Les cristaux ioniques . . . . .	8
3.4	Les cristaux covalents . . . . .	8
3.5	La structure des polymères . . . . .	8



# Chapitre 1

## Architecture atomique

### 1.1 Atome : fiche technique

Commençons par un bref rappel des propriétés principales :

- Le noyau est formé de **protons** et **neutrons**, appelés **nucléons** et entouré d'**électrons** qui se déplacent dans des **orbitales** dictées par la fonction d'onde.
- Le **nombre atomique Z** désigne le nombre d'électrons = le nombre de protons.
- Le nombre de neutrons peut différer pour un même atome donnant lieu à des **isotopes**.
- La masse d'un nucléon est de  $1.66 \cdot 10^{-24}$  g et celle de l'électron de  $9.1 \cdot 10^{-31}$  g (rapport 1/1800).
- La charge d'un électron est de  $1.602 \cdot 10^{-19}$  g.
- L'unité de **mole** correspond à  $6.02 \cdot 10^{23}$  **particules** (nombre d'avogadro) et une mole de nucléons pèse 1 g.

### 1.2 Comportement ondulatoire de l'électron

#### 1.2.1 Dualité onde/corpuscule

Etudié en long et en large dans le cours de *Physique quantique II*, on sait grâce à **de Broglie** qu'une onde est associée à toute particule et sa longueur d'onde est donnée par

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad \mathbf{h} = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s (constante de Planck)} \quad (1.1)$$

En 1927, Davisson et Germer mettent en évidence expérimentalement cet aspect grâce au phénomène d'**interférence**.

En 1926, **Schrödinger** proposera que l'onde associée à un électron en mouvement résulte de la variation périodique d'une fonction  $\psi$  appelée **fonction d'onde**. Les électrons seront alors dans des orbitales occupant un volume de l'espace et non plus dans des orbites circulaires.

De plus, les états énergétiques correspondent à des ondes stationnaires qu'on peut caractériser par l'équation

$$\frac{d^2}{dx^2}a + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}a = 0 \quad (1.2)$$

qui régit également les oscillations d'une corde fixée à ses deux extrémités, à une dimension. L'amplitude  $a$  varie en fonction de la position  $x$  sur la corde pour un  $\lambda$  donné.

En se rappelant que  $E_{cin} = E - V = \frac{1}{2}mv^2$  et en remplaçant l'amplitude de (1.2) par  $\psi$ , on

retrouve l'équation de Schrödinger à une dimension

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi = (E - V) \psi \quad (1.3)$$

Rappelons-nous qu'on obtient la **probabilité de présence** avec  $\int |\psi|^2 dV$ .

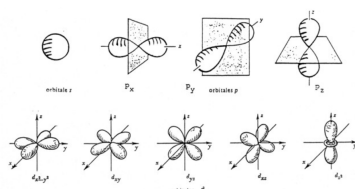
### 1.2.2 Orbitales et nombres quantiques

On sait donc que chaque atome possède un certain nombre d'orbitales électroniques caractérisées par des valeurs de l'énergie. Seules les orbitales de plus **basses énergies** sont occupées. Ces dernières sont définies par 4 nombres quantique :

- **Le nombre quantique principal  $n$**  ( $n > 0$ ) qui fixe la **taille** de l'orbital. On associe les lettres K, L, M, ... à  $n = 1, 2, 3, \dots$
- **Le nombre quantique azimutal  $l$**  ( $0 < l < n - 1$ ) qui fixe la forme de l'orbital. Les sous-niveaux énergétique  $l = 0, 1, 2, \dots$  sont désignés par les lettres s (sphérique), p, d, f, ...
- **Le nombre quantique magnétique  $m_l$**  ( $-l < m_l < l$ ) qui fixe l'orientation de l'orbital.
- **Le nombre quantique de spin  $m_s$**  ( $1/2$  ou  $-1/2$ ) qui ne décrit en rien l'orbital mais correspond au sens de la rotation de l'électron.

On dit que  $n$  définit la couche,  $l$  la sous-couche et  $m_l$  définit la case quantique où on trouve maximum 2 électrons selon le **principe de Pauli** qui dit que 2 électrons d'un même atome ne peuvent avoir les 4 mêmes nombres quantiques.

### 1.2.3 Formes des orbitales



Ces orbitales doivent être interprétées comme des domaines de haute probabilité de présence de l'électron. C'est  $l$  qui détermine la forme et on sait que les orbitales s ( $l = 0$ ) sont sphériques. Les autres sont plus complexes.

### 1.2.4 Règle régissant le remplissage des électrons

#### Principe de Pauli

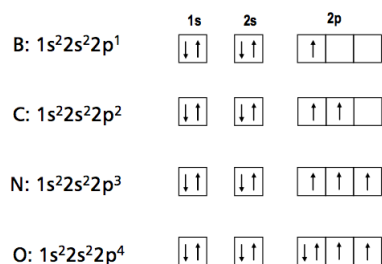
Le **principe de Pauli** indique que si 2 électrons sont dans une même case quantique, alors ils ont des **spins opposés**, impliquant directement la **règle de Stoner** : le nombre maximum d'électrons sur une couche est de  $2n^2$ .

#### Règle de Klechkovsky

La **règle de Klechkovsky** dit que la distribution des électrons se fait selon l'ordre des énergies des orbitales en commençant par la plus faible. Pour un atome **monoélectronique**, cette énergie croît avec  $n$  alors que pour les **polyélectroniques**, elle est liée à  $n + l$ . Pour une même valeur de  $n + l$ , l'énergie la plus faible se retrouve pour le plus petit  $n$ . Cette règle est la raison pour laquelle la couche 4s se remplit avant la 3d qui est plus proche du noyau.

## 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. Ces électrons sont à la base des propriétés magnétiques des matériaux.



## 1.3 Tableau de Mendeleiev

On sait tous ce que c'est. Rappelons que les éléments dans une même colonne forment un groupe et ont des propriétés chimiques comparables (ex : la valence). Au départ, la place des éléments suivait l'évolution de la masse atomique des éléments, alors que, maintenant, elle suit le nombre atomique (remplissage des couches).

La configuration de la dernière couche dans une même colonne est la même. Ainsi, les éléments de la dernière colonne (les gaz rares) ont une couche externe comportant 8 électrons, les rendant très stables. L'ajout

d'un électron se fait sur la couche suivante. C'est pour ça qu'ils sont très peu réactifs (atomes isolés).

La première colonne du tableau contient les alcalins. Ils ne possèdent qu'un électron sur leur couche de valence et suivent directement les gaz rares. La perte de cet électron par oxydation les fait revenir à la configuration de gaz rare. Les autres éléments du tableau suivent le même raisonnement. Il faut juste faire attention que certains éléments peuvent revenir non seulement à l'état du gaz rare suivant mais aussi à celui du gaz rare qui les précède.

La majeure partie des éléments sont des métaux. Les non-métaux se retrouvent à droite. Le milieu du tableau est occupé par les éléments de transition. Le remplissage des orbitales  $(n+1)s$  précède toujours celle des  $nd$ . L'existence d'un niveau partiellement occupé va procurer des propriétés particulières à ces éléments.

## Chapitre 2

# Liaisons interatomiques

### 2.1 La liaison

Le but des liaisons est de remplir la couche de valence et de se rapprocher au plus de la configuration des gaz rares. L'existence de composés polyatomiques stables implique que les atomes soient capable de former des agrégats dont **l'énergie est plus faible que s'ils étaient isolés**. Les types de liaison dépendent de l'agencement des électrons de valence et sont au nombre de 4 :

- la liaison ionique
- la liaison covalente
- la liaison métallique
- les liaisons secondaires hydrogène et de Vander Waals.

Les 3 premières sont des liaisons fortes alors que les dernières sont plus faibles. Soulignons que, le plus souvent, la liaison des atomes dans un solide présente un caractère mixte associant des contributions simultanées de plusieurs types liaisons chimiques.

### 2.2 Types de liaisons

### 2.3 La liaison ionique, opportunisme individualiste

Liaison qui implique le transfert d'électrons depuis un atome vers un autre. Type de liaison qui détermine la cohésion des solides constitués de l'association d'atomes possédant des affinités électronique très différentes. Prenons l'exemple du sel de cuisine  $NaCl$  et regardons ce qui se passe d'un point de vue énergétique. Tout d'abord, l'énergie de première ionisation de  $Na$  et l'affinité électronique (énergie libérée lorsqu'un électron est capté) de  $Cl$  sont

$$E_{ion} Na = 5.14 \text{ eV} \quad \text{et} \quad \text{Aff.élec } Cl = 4.02 \text{ eV} \quad (2.1)$$

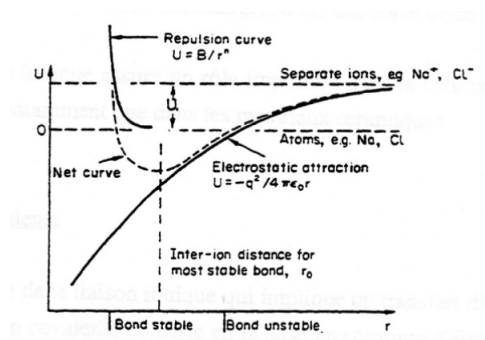
ce qui veut dire qu'il faut  $U_i = 1.12 \text{ eV}$  pour séparer  $NaCl$  en  $Na^+ + Cl^-$ . Il faut encore tenir compte de la force électrostatique  $F$  entre les deux ions de charges différentes. Quand un ion se rapproche depuis l'infini,

$$U_a = \int_{\infty}^r F_{attr} dr = \int_{\infty}^r \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.2)$$

Le signe négatif de cette énergie traduit le fait que les ions ont tendance à se rapprocher. Cependant, à très petite distance, les cortèges électroniques commencent à se superposer et une



forte répulsion apparaît selon



$$U_r = \frac{B}{r^n} \quad (2.3)$$

La somme de toutes ces contributions donne la courbe d'énergie potentielle suivante. La distance d'équilibre  $r_0$  correspond au minimum.

En conclusion, cette liaison est **forte**, de nature **électrostatique** et **non-directionnelle**.

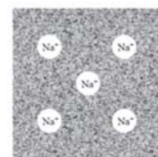
### 2.3.1 La liaison covalente, communisme à courte distance

Cette liaison consiste en la mise en commun d'électrons par deux atomes voisins. Dans la **covalente pure**, deux atomes identiques combinent leurs orbitales incomplètes afin de gagner les électrons manquants.

Seules les orbitales *s* ont une distribution spatiale **isotrope**, les autres sont **extrêmement anisotropes** entraînant une **directionnalité très marquée** à cause de la superposition partielle d'orbitales qui se fait grâce à l'hybridation. Cette liaison est de loin le type le plus fort.

### 2.3.2 La liaison métallique, communisme à grande distance

Il s'agit d'une mise en commun d'électrons entre tous les atomes d'un solide. Les électrons périphériques sur les orbitales *s* et *p* sont faiblement liés et, lorsque les atomes se condensent, n'appartiennent plus à une orbitale localisée autour d'un atome.

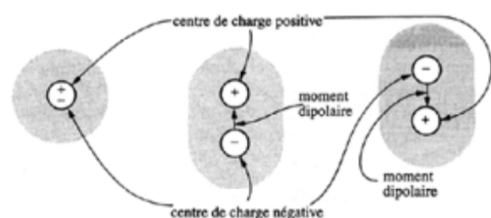


Pour représenter ça, on peut imaginer un empilement d'ions métalliques entouré par un **gaz d'électrons** constitué par la mise en communs des électrons les plus périphériques. Le déplacement des atomes depuis leur position d'équilibre est facile puisque le nuage peut se réorganiser pour contrer le déséquilibre de charge.

Cette liaison est d'une force plus faible que les autres et est non-directionnelle puisqu'elle résulte de forces électrostatiques entre des ions et un gaz d'électrons. Le caractère métallique augmente à mesure que le nombre d'électrons diminue sur *s* et *p* et que l'attraction de ceux-ci par le noyau diminue (bas gauche dans le tableau périodique).

### 2.3.3 Les liaisons secondaires

#### Van der Waals



Ici, la charge électronique est en perpétuel mouvement traduisant une répartition de la charge non symétrique. Les atomes possèdent donc un **moment dipolaire instantané** non nul induisant une modification dans la répartition des charges des cortèges électroniques des voisins, conduisant ainsi à un autre dipôle instantané.

Leur orientation est telle qu'ils s'attirent mutuellement → liaison de Vander Waals. Elle est faible et parfaitement non-directionnelle.

## Liaison hydrogène

Quand l'hydrogène forme une liaison covalente polarisée avec un atome électronégatif, c'est lui qui est le pôle positif. Il devient alors capable d'interagir avec les électrons périphériques des atomes électronégatifs des molécules voisines.

La force de cette liaison est  $\approx 1/10$  fois la force de la liaison covalente et joue. Elle joue un rôle important dans la cohésion des molécules d'eau.

## 2.4 Les matériaux

### 2.4.1 Les classes

Les liaisons chimiques dictent les propriétés d'un solide. On classe les matériaux en 4 classes :

1. **Les céramiques** : liaisons covalente et/ou ionique
2. **Les métaux** : liaison métallique
3. **Les polymères** : liaisons covalente et secondaire
4. **Les composites** : mélange de 2 types de matériaux (ex : polymères renforcés par des fibres céramiques)

### 2.4.2 Implications des liaisons

#### La liaison ionique

- Haut point de fusion dû à l'énergie de liaison élevée
- Faible conductivité thermique et électrique due à l'indisponibilité d'électrons libres
- Pas d'interaction avec les ondes électromagnétiques (transparence) dû à la même chose
- Les cristaux sont peu malléables car si les plans cristallographique glissent, les charges de même signe sont face à face

#### La liaison covalente

- Haut point de fusion dû à l'énergie de liaison élevée
- Faible conductivité thermique et électrique due à l'indisponibilité d'électrons libres. Semi-conductivité à haute température
- Pas d'interaction avec les ondes électromagnétiques (transparence) dû à la même chose
- Matériaux durs et cassant en raison des liaisons très fortes

#### La liaison métallique

- Excellente conductivité puisque les électrons ne sont plus liés à des atomes en particulier
- Les électrons libre rendent les métaux opaques et réfléchissants
- Maléable, doux et ductile du fait que les ions positifs ne sont pas directement lié

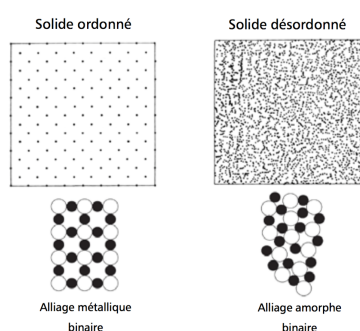
#### La liaison de Vander Waals

- Solides compressibles, mous et faibles propriétés mécaniques
- Point de fusion très bas
- Isolant électrique et mauvais conducteurs thermiques
- Participe à la cohésion de solides à liaison mixte : entre les atomes d'une même chaîne → covalente et entre les chaînes → secondaires

# Chapitre 3

## L'état cristallin et l'état amorphe

### 3.1 Introduction



Un solide cristallin (ordonné) est caractérisé par un ordre sur de longues distances alors qu'un solide amorphe (désordonné) ou vitreux se caractérise par l'absence d'ordre. Les métaux et les céramiques sont cristallins. Des températures de refroidissement extrêmes depuis l'état fondu peuvent donner lieu à des métaux amorphes pour des alliages assez complexes.

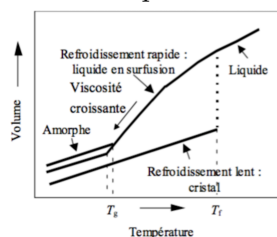
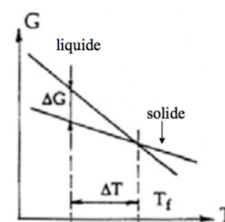
La thermodynamique nous apprend qu'à pression constante, l'état d'équilibre correspond au minimum de l'**enthalpie libre de Gibbs**

$$G = H - TS \quad (3.1)$$

On sais alors qu'à **haute température**, l'entropie du liquide étant plus grande que celle du solide (plus de désordre dans le liquide), la composante entropique va l'emporter et le liquide aura une énergie libre plus faible → stable.

Au contraire, à basse température, c'est l'enthalpie qui prend le dessus et est lié au rassemblement des molécules sous l'effet des forces de liaison qui entraîne sa diminution → solide.

A une température  $T_f$ , l'énergie des deux phases sont égales, c'est la température de fusion.



Le volume d'un liquide quelconque augmente avec la température en raison de l'agitation thermique qui fait monter la distance entre les atomes ou molécules. En refroidissant lentement le liquide, on observera à la température de fusion une contraction du volume qui traduit la **mise en ordre** des atomes. Ils adoptent un empilement ordonné bien plus compact de manière à produire l'enthalpie de liaison (négative) la plus grande. Le solide sera à l'état **cristallin**.

Lorsque la vitesse de refroidissement augmente, la contraction démarre à une **température plus basse**. Pour les longues chaînes polymétriques ou des silicates complexes (systèmes complexes), la forme stable est une forme cristalline à basse température, mais la mise en place est tellement complexe qu'un refroidissement rapide l'en empêche. Dans ce cas, lorsque la température diminue, la viscosité du liquide augmente et peut aller jusqu'à une température en dessous de laquelle l'agitation thermique n'est plus suffisante pour permettre le mouvement des atomes. Le liquide se fige alors et forme un solide en gardant la structure désordonnée du liquide →

**amorphe.** La température à laquelle le liquide se fige est appelé **température de transition vitreuse  $T_g$ .**

### **3.2 Les cristaux métalliques**

### **3.3 Les cristaux ioniques**

### **3.4 Les cristaux covalents**

### **3.5 La structure des polymères**