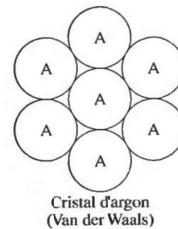


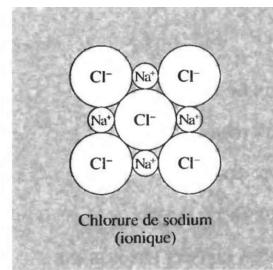
Chapitre III. La liaison cristalline

Introduction

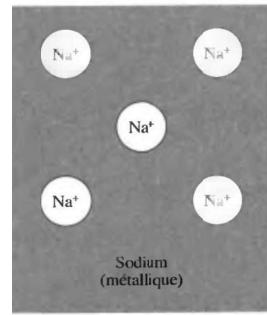
On appelle énergie de cohésion d'une molécule, l'énergie minimum dont il faut disposer pour dissocier les atomes qui la composent et les éloigner suffisamment les uns des autres pour qu'ils ne soient plus en interaction.



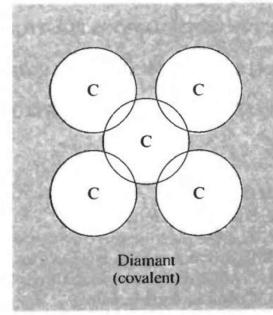
Cristal d'argon (Van der Waals)



Chlorure de sodium (ionique)



Sodium (métallique)



(d)

En (a) les atomes neutres sont liés faiblement entre eux par les forces de Van Der Waals associées aux fluctuations de la distribution des électrons.

En (b) des électrons passent des atomes d'alcalin aux atomes d'halogène, et les ions ainsi formés sont liés par des forces d'attraction électrostatique entre les ions positifs et négatifs.

En (c) les électrons de valence sont arrachés aux atomes d'alcalin pour former un nuage électronique commun où les ions positifs sont dispersés.

En (d) les atomes neutres sont liés par l'interpénétration de leurs nuages électroniques.

Table 1 Cohesive energies

Table I - Ionization Energies																	
Li	Be	Energy required to form separated neutral atoms in their ground electronic state from the solid at 0 K at 1 atm. The data were supplied by Prof. Leo Brewer.															
158.	320.																
1.63	3.32																
37.7	76.5																
Na	Mg																
107.	145.	kJ/mol															
1.113	1.51	eV/atom															
25.67	34.7	kcal/mol															
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
90.1	178.	376	468.	512.	395.	282.	413.	424.	428.	336.	130	271.	372.	285.3	237	118.	11.2
0.934	1.84	3.90	4.85	5.31	4.10	2.92	4.28	4.39	4.44	3.49	1.35	2.81	3.85	2.96	2.46	1.22	0.116
21.54	42.5	89.9	111.8	122.4	94.5	67.4	98.7	101.3	102.4	80.4	31.04	64.8	88.8	68.2	56.7	28.18	2.68
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
82.2	166.	422.	603	730	658	661.	650	554.	376.	284.	112.	243.	303.	265.	211	107.	15.9
0.852	1.72	4.37	6.25	7.57	6.82	6.85	6.74	5.75	3.89	2.95	1.16	2.52	3.14	2.75	2.19	1.11	0.16
19.64	39.7	100.8	144.2	174.5	157.2	158.	155.4	132.5	89.8	68.0	26.73	58.1	72.4	63.4	50.34	25.62	3.80
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
77.6	183.	431.	621	782	859.	775.	788.	670.	564.	368.	65.	182.	196.	210.	144.		19.5
0.804	1.90	4.47	6.44	8.10	8.90	8.03	8.17	6.94	5.84	3.81	0.67	1.88	2.03	2.18	1.50		0.202
18.54	43.7	103.1	148.4	186.9	205.2	185.2	188.4	160.1	134.7	87.96	15.5	43.4	46.78	50.2	34.5		4.66
Fr	Ra	Ac															
160.	410.		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
1.66	4.25		417.	357.	328.		206.	179.	400.	391.	294.	302.	317.	233.	154.	428.	
			4.32	3.70	3.40		2.14	1.86	4.14	4.05	3.04	3.14	3.29	2.42	1.60	4.43	
			99.7	85.3	78.5		49.3	42.8	95.5	93.4	70.2	72.3	75.8	55.8	37.1	102.2	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
			598.		536.	456	347.	264.		385							
			6.20		5.55	4.73	3.60	2.73		3.99							
			142.9		128.	109.	83.0	63.		92.1							

Li 453.7	Be 1562	Table 2 Melting points, in K. (After R. H. Lamoreaux, LBL Report 4995)													B 2365	C	N 63.15	O 54.36	F 53.48	Ne 24.56
Na 371.0	Mg 922													Al 933.5	Si 1687 <i>w</i> 317 <i>r</i> 863	P	S 388.4	Cl 172.2	Ar 83.81	
K 336.3	Ca 1113	Sc 1814	Ti 1946	V 2202	Cr 2133	Mn 1520	Fe 1811	Co 1770	Ni 1728	Cu 1358	Zn 692.7	Ga 302.9	Ge 1211	As 1089	Se 494	Br 265.9	Kr 115.8			
Rb 312.6	Sr 1042	Y 1801	Zr 2128	Nb 2750	Mo 2895	Tc 2477	Ru 2527	Rh 2236	Pd 1827	Ag 1235	Cd 594.3	In 429.8	Sn 505.1	Sb 903.9	Te 722.7	I 386.7	Xe 161.4			
Cs 301.6	Ba 1002	La 1194	Hf 2504	Ta 3293	W 3695	Re 3459	Os 3306	Ir 2720	Pt 2045	Au 1338	Hg 234.3	Tl 577	Pb 600.7	Bi 544.6	Po 527	At	Rn			
Fr	Ra 973	Ac 1324	Ce 1072	Pr 1205	Nd 1290	Pm	Sm 1346	Eu 1091	Gd 1587	Tb 1632	Dy 1684	Ho 1745	Er 1797	Tm 1820	Yb 1098	Lu 1938				
			Th 2031	Pa 1848	U 1406	Np 910	Pu 913	Am 1449	Cm 1613	Bk 1562	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw				

Table 3 Isothermal bulk modulii and compressibilities at room temperature

H [d] 0.002 500																He [d] 0.00 1168	
Li 0.116 8.62	Be 1.003 0.997																
Na 0.068 14.7	Mg 0.354 2.82																
K 0.032 31.	Ca 0.152 6.58	Sc 0.435 2.30	Ti 1.051 0.951	V 1.619 0.618	Cr 1.901 0.526	Mn 0.596 1.68	Fe 1.683 0.594	Co 1.914 0.522	Ni 1.86 0.538	Cu 1.37 0.73	Zn 0.598 1.67	Ga [b] 0.569 1.76	Ge 0.772 1.29	As 0.394 2.54	Se 0.091 11.0	Br 0.018 56	
Rb 0.031 32.	Sr 0.116 8.62	Y 0.366 2.73	Zr 0.833 1.20	Nb 1.702 0.587	Mo 2.725 0.366	Tc (2.97) (0.34)	Ru 3.208 0.311	Rh 2.704 0.369	Pd 1.808 0.553	Ag 1.007 0.993	Cd 0.467 2.14	In 0.411 2.43	Sn [e] 1.11 0.901	Sb 0.383 2.61	Te 0.230 4.35	I — —	Xe — —
Cs 0.020 50.	Ba 0.103 9.97	La 0.243 4.12	Hf 1.09 0.92	Ta 2.00 0.50	W 3.232 0.309	Re 3.72 0.269	Os (4.18) (0.24)	Ir 3.55 0.282	Pt 2.783 0.359	Au 1.732 0.577	Hg [c] 0.382 0.577	Tl 0.359 2.60	Pb 0.430 2.79	Bi 0.315 3.17	Po (0.26) (3.8)	At	Rn
Fr (0.020) (50.)	Ra (0.132) (7.6)	Ac (0.25) (4.)	Ce [y] 0.239 4.18	Pr 0.306 3.27	Nd 0.327 3.06	Pm (0.35) (2.85)	Sm 0.294 3.40	Eu 0.147 6.80	Gd 0.383 2.61	Tb 0.399 2.51	Dy 0.384 2.60	Ho 0.397 2.52	Er 0.411 2.43	Tm 0.397 2.52	Yb 0.133 7.52	Lu 0.411 2.43	
			Th 0.543 1.84	Pa (0.76) (1.3)	U 0.987 1.01	Np (0.68) (1.5)	Pu 0.54 1.9	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

I. Cristaux de gaz rares

Les gaz rares (Néon, Argon, Krypton, Xénon, Radon) cristallisent et adoptent une structure cubique à faces centrées. Seul l'hélium ne solidifie pas à pression ambiante, même à une température proche du zéro absolu, à cause d'effets quantiques non abordés ici.

Il s'agit de cristaux moléculaires dits « de Van der Waals ». Ces liaisons à très courte distance sont faibles. Il en résulte en particulier une température de fusion très faible.

(Extrapolated to 0 K and zero pressure)

Nearest-neighbor distance, in Å	Experimental cohesive energy		Melting point, K	Ionization potential of free atom, eV	Parameters in Lennard-Jones potential, Eq. 10	
	kJ/mol	eV/atom			ϵ , in 10^{-16} erg	σ , in Å
He	(liquid at zero pressure)			24.58	14	2.56
Ne	3.13	1.88	0.02	24.56	21.56	50
Ar	3.76	7.74	0.080	83.81	15.76	167
Kr	4.01	11.2	0.116	115.8	14.00	225
Xe	4.35	16.0	0.17	161.4	12.13	320

Table 5 Ionization energies

The total energy required to remove the first two electrons is the sum of the first and second ionization potentials. (Source: National Bureau of Standards Circular 467.)

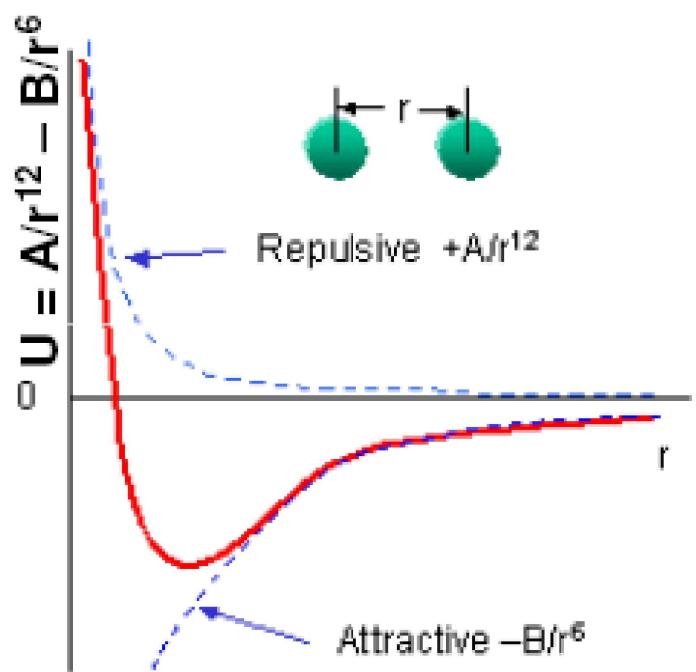
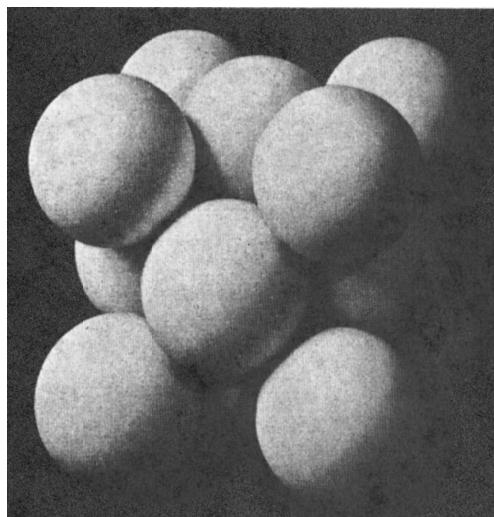
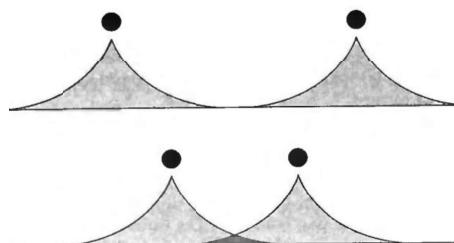
a) Energie d'interaction de deux dipôles

L'interaction entre deux objets neutres, robustes et bien localisés se compose de deux contributions dont l'origine physique est évidente :

1. une interaction attractive à longue portée, connue sous le nom d'interaction de van der Waals, donnant une énergie potentielle décroissant comme r^{-6} :

$$U(r) = -\frac{B}{r^6}$$

2. une contribution répulsive (A/r^{12}) due au principe d'exclusion de Pauli qui empêche l'occupation multiple d'un même état quantique et les nuages électroniques des atomes à couches complètes ne peuvent s'interpénétrer que si certains électrons se déplacent vers des états quantiques inoccupés, d'énergie plus élevée ($A > 0$).

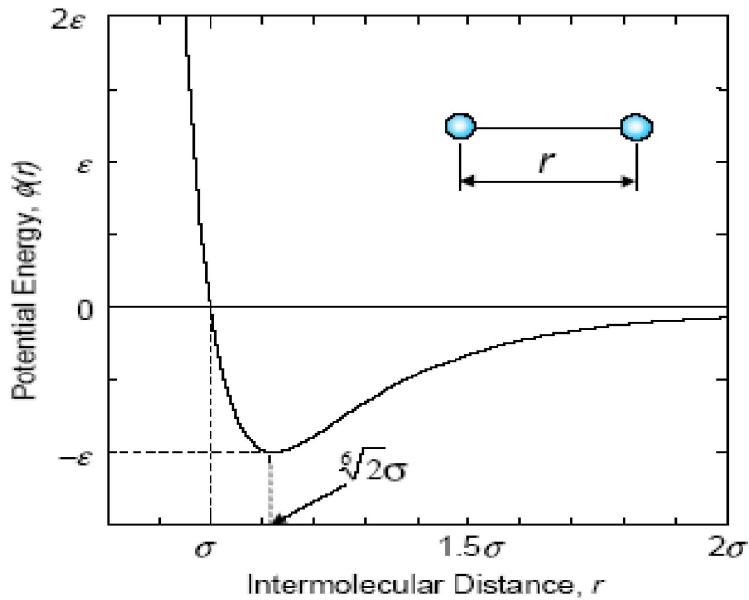


$$U_{LJ}(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \text{avec: } A = 4\epsilon\sigma^{12} \text{ et } B = 4\epsilon\sigma^6$$

est connu sous le nom de potentiel de Lennard-Jones.

potentiel de Lennard-Jones

	σ [nm]	ϵ [J]	ϵ/k_B [K]
Ne	0.274	0.50×10^{-21}	36.2
Ar	0.340	1.67×10^{-21}	121
Kr	0.365	2.25×10^{-21}	163
Xe	0.398	3.20×10^{-21}	232



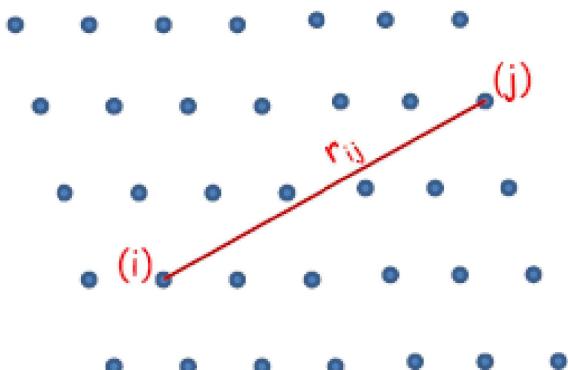
b) Paramètre du réseau à l'équilibre

si l'on néglige l'énergie cinétique des atomes de gaz rare, l'énergie de cohésion d'un cristal de gaz inerte s'obtient en sommant le potentiel de Lennard-jones sur toutes les paires d'atomes dans le cristal.

$$\text{On pose : } U_i = \sum_j U(r_{ij}), (j \neq i)$$

Si le cristal comporte N atomes, l'énergie potentielle totale est :

$$U_{tot} = \frac{N}{2} U_i = 2N\epsilon\sigma^6 \left(\frac{C_{12}\sigma^6}{R^{12}} - \frac{C_6}{R^6} \right) \quad \text{avec : } C_{12} = \sum_j p_{ij}^{-12} \quad \text{et} \quad C_6 = \sum_j p_{ij}^{-6}$$



$r_{ij} = p_{ij}R$ est la distance entre l'atome de référence (i) et un autre atome (j), rapportée à la distance entre plus proches voisins R.

La distance entre plus proches voisins dans le cristal est la valeur d'équilibre R_0 correspond au minimum de U_{tot} .

$$\frac{dU_{\text{tot}}}{dR} = 2N\varepsilon \left[-12.C_{12} \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} - (-6).C_6 \frac{\sigma^6}{R^7} \right]$$

$$\frac{dU_{\text{tot}}}{dR} = 2N\varepsilon(6).C_6 \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} \left[\left(\frac{R}{\sigma}\right)^6 - \frac{12.C_{12}}{6.C_6} \right]$$

$$\frac{dU_{\text{tot}}}{dR} = 0 \quad \text{d'où} \quad \frac{R_0}{\sigma} = \left(\frac{2.C_{12}}{C_6} \right)^{\frac{1}{6}}$$

Pour la structure cubique à faces centrées : $C_6=14,45392$ et $C_{12}=12,13188$

Ce qui donne : $R_0/\sigma = 1,09$

	Ne	Ar	Kr	Xe
R_0/σ	1.14	1.11	1.10	1.09

L'énergie de cohésion d'un cristal de gaz rare au zéro absolu, pour une pression nulle et comportant N atomes est alors : $U_{\text{tot}}(R_0) = -8,6.N\varepsilon$

	C_{12}	C_6
cfc	12.13188	14.45392
cc	9.11418	12.2533
hc	12.13229	14.45489

	R_0/σ
cfc	1.09017
cc	1.06844
hc	1.09017

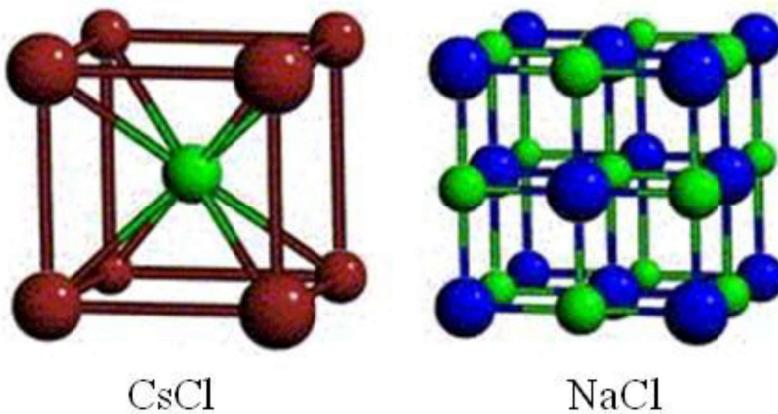
Notez que le paramètre d'équilibre est le même pour le cfc et hc. Rappelez vous que ces deux structures avaient le même coefficient de remplissage.

II. Cristaux ioniques

IA		IIA	NaCl										III A	IV A	V A	VI A	VII A	0		
H 2.1		Be 1.5											O 2.0	C 2.5	N 3.0	F 3.5	Cl 4.0	He -		
Li 1.0		Mg 1.2																Ne -		
Na 0.9			Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.5	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.5	Ni 1.8	Cr 1.8	Zn 1.6	Ge 2.0	As 2.4	Se 2.8	Kr -		
Rb 0.8					Sr 1.0	Sc 1.2	Ta 1.4	Ti 1.4	Cr 1.6	Fe 1.5	Co 1.5	Ni 1.8	Cr 1.8	Zn 1.6	Ge 2.0	As 2.4	Br 2.8	Xe -		
Cs 0.7						Ba 0.9	La 1.0	La 1.2	Sc 1.3	Ta 1.5	Ti 1.6	Cr 1.7	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cr 1.8	Ge 2.0	As 2.4	At 2.2	Rn -
Fr 0.7							La 1.0	La 1.2	Sc 1.3	Ta 1.5	Ti 1.6	Cr 1.7	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cr 1.8	Ge 2.0	As 2.4	At 2.2	Rn -

Les interactions électrostatiques sont responsables de l'essentiel de l'énergie de liaison d'un cristal ionique.

Deux exemples de structures cristallines de type ionique, le chlorure de sodium et le chlorure de césium.



L'énergie d'interaction entre les ions (i) et (j) peut s'écrire comme la somme d'un potentiel colombien $\pm q^2/4\pi\epsilon_0 r_{ij}$ (à longue distance) et d'une contribution répulsive (à courte distance) de la forme $\lambda \cdot \exp(-r/\rho)$, où λ et ρ sont des paramètres empiriques.

$$U_{ij} = \lambda \cdot \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) \pm \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Conservons les mêmes notations utilisées pour les cristaux de gaz rares.

$$U_i = \sum_j U(r_{ij}), (j \neq i) \text{ et } r_{ij} = p_{ij}R$$

$$U_{ij} = \begin{cases} \lambda e^{-R/\rho} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R_o} & \text{plus proches voisins} \\ \pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R_o} & \text{pour les autres} \end{cases}$$

Soit z le nombre de plus proches voisins d'un ion quelconque, et nous ne considérons l'interaction répulsive que pour les proches voisins. L'énergie réticulaire totale d'un cristal composé de N molécules, soit $2N$ ions est alors :

$$U_{tot} = N \cdot U_i = N \left(z \lambda \cdot \exp(-\frac{R}{\rho}) - \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \quad \text{avec} \quad \alpha = \sum_j \frac{\pm 1}{p_{ij}}$$

α est la constante de Madelung.

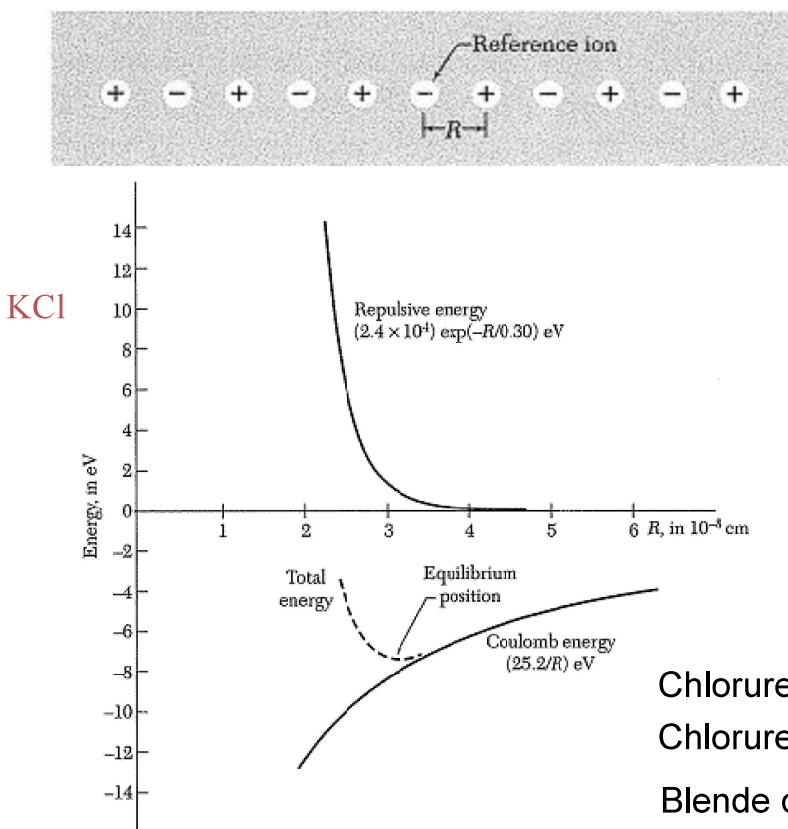
A la distance d'équilibre R_0 ,

$$R_0^2 \cdot \exp(-\frac{R_0}{\rho}) = \frac{\alpha q^2 \rho}{4\pi\epsilon_0 z \lambda} \quad \text{d'où} \quad U_{tot} = -\frac{N \alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right)$$

Évaluation de la constante de Madelung

Exemple pour une ligne d'ions:

$$\alpha \equiv \sum_{j \neq i} \pm \frac{1}{p_{ij}} \quad i \text{ fixe}$$



En prenant un anion comme ion de référence

$$\alpha = 2 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right]$$

Or on sait que :

$$\ln(1+x) = \left[x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \right]$$

d'où, en posant $x = 1$

$$\alpha = 2 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right] = 2 \ln 2$$

structure	α
Chlorure de sodium NaCl	1.747565
Chlorure de césium CsCl	1.762675
Blende de Zinc ZnS	1.6381

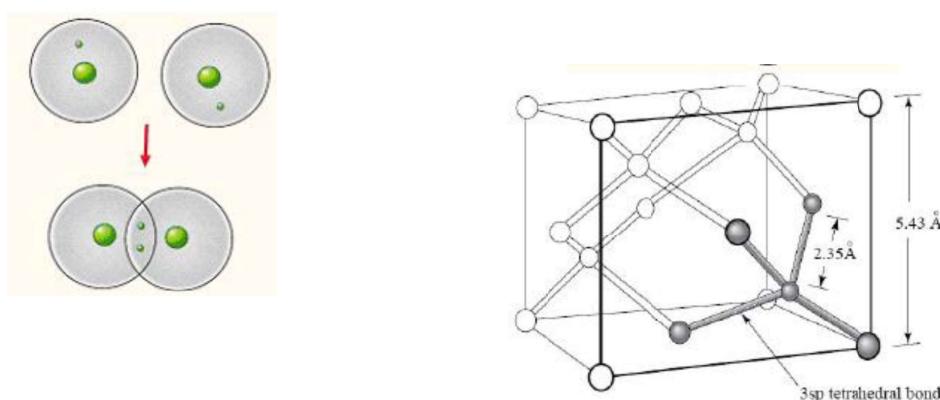
Nearest-neighbor separation R_0 in Å	Bulk modulus B , in 10^{11} dyn/cm 2 or 10^{10} N/m 2	Repulsive energy parameter $z\lambda$, in 10^{-8} erg	Repulsive range parameter ρ , in Å	Lattice energy compared to free ions, in kcal/mol	
				Experimental	Calculated
LiF	2.014	6.71	0.296	0.291	242.3[246.8] 242.2
LiCl	2.570	2.98	0.490	0.330	198.9[201.8] 192.9
LiBr	2.751	2.38	0.591	0.340	189.8 181.0
LiI	3.000	(1.71)	0.599	0.366	177.7 166.1
NaF	2.317	4.65	0.641	0.290	214.4[217.9] 215.2
NaCl	2.820	2.40	1.05	0.321	182.6[185.3] 178.6
NaBr	2.989	1.99	1.33	0.328	173.6[174.3] 169.2
NaI	3.237	1.51	1.58	0.345	163.2[162.3] 156.6
KF	2.674	3.05	1.31	0.298	189.8[194.5] 189.1
KCl	3.147	1.74	2.05	0.326	165.8[169.5] 161.6
KBr	3.298	1.48	2.30	0.336	158.5[159.3] 154.5
KI	3.533	1.17	2.85	0.348	149.9[151.1] 144.5
RbF	2.815	2.62	1.78	0.301	181.4 180.4
RbCl	3.291	1.56	3.19	0.323	159.3 155.4
RbBr	3.445	1.30	3.03	0.338	152.6 148.3
RbI	3.671	1.06	3.99	0.348	144.9 139.6

Data from various tables by M. P. Tosi, Solid State Physics 16, 1 (1964).

III. Cristaux covalents

La liaison résulte du partage des électrons périphériques qui se déplacent sur des orbites communes. Les atomes des colonnes III, IV et V de la classification périodique tendent à être covalents (In, C, Ge, Si, As).

Exemple : La structure cristalline de silicium.



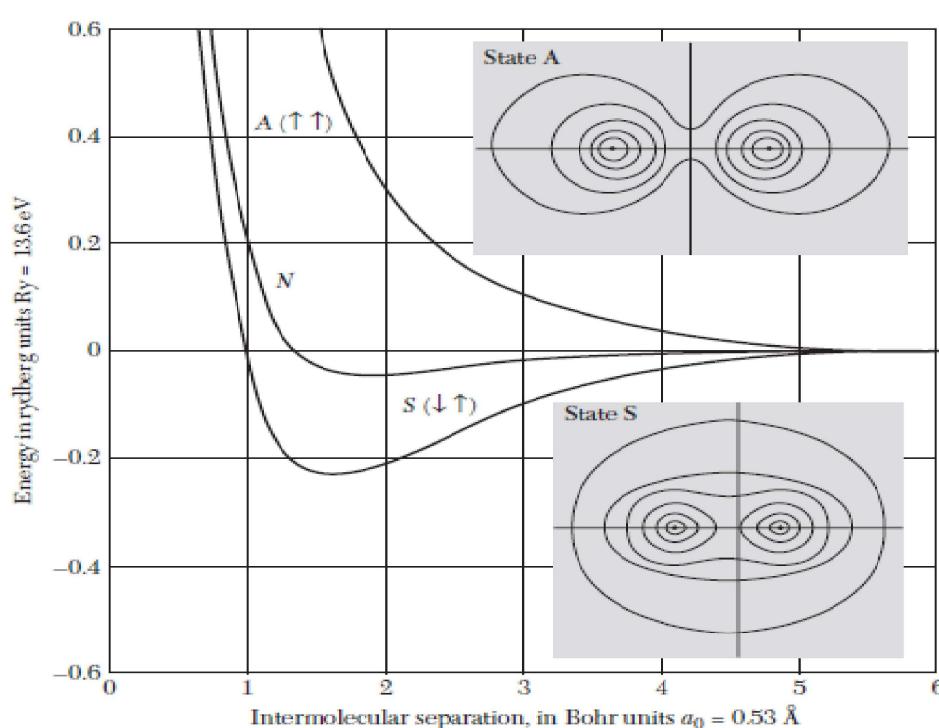
Les candidats possibles pour ce type de liaison se trouvent dans la partie droite de la table de Mendéléev, à l'exception de l'hydrogène dont la molécule H₂ est aussi formée par liaison covalente.

The periodic table shows the following information:

- Electron Configuration:** The configuration is given as $n s^a p^b$ for each element.
- Valence Electrons:** The highest principal quantum number (n) and the number of electrons in the p subshell ($a+b$) are underlined.
- Hydrogen:** Separately listed on the right with configuration $1s^1$.

valences (les valeurs les plus fréquentes sont soulignées)
← configuration des deux sous-couches extérieures

Un exemple simple de la liaison covalente est celui de la molécule d'hydrogène. On voit que la liaison dépend de l'orientation relative des spins (courbes des états A et S) car le principe de Pauli modifie la distribution de charges en fonction de l'orientation du spin. Cette énergie de coulomb qui dépend du spin est appelée interaction d'échange.



La figure représente l'énergie de la molécule d'hydrogène H₂ par rapport aux atomes neutres séparés (courbe N). Une énergie négative correspond à une liaison. La densité électronique est représentée par des lignes de niveau pour les états A et S.

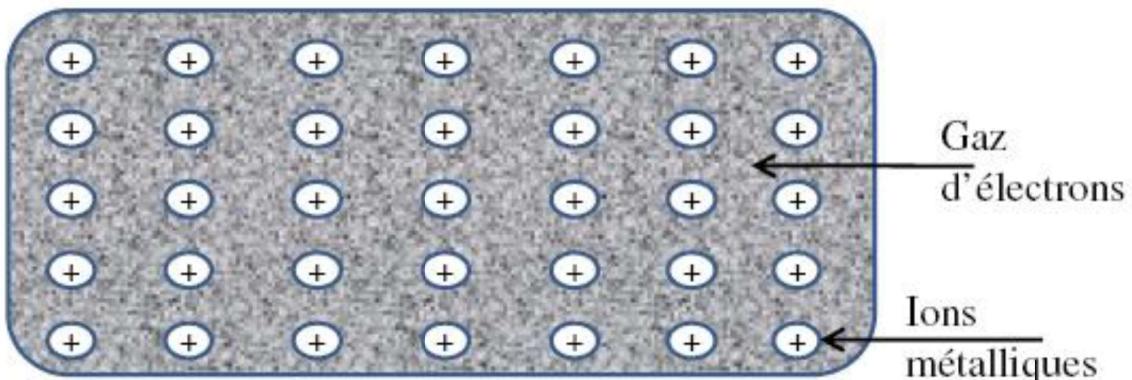
Table 9 Atomic and ionic radii

Values approximate only. Units are $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$. For original references see W. B. Pearson, *Crystal chemistry and physics of metals and alloys*, Wiley, 1972.

H	Table 9 Atomic and ionic radii														He
2.08	Values approximate only. Units are 1 Å=10 ⁻¹⁰ m. For original references see W. B. Pearson, <i>Crystal chemistry and physics of metals and alloys</i> , Wiley, 1972.														
Li	Be														B
0.68	0.35														C
	1.06														N
1.56	1.13														O
Ná	Mg														F
0.97	0.65														Ne
	1.40														1.58
1.91	1.60														
← Standard radii for ions in inert gas (filled shell) configuration →															
← Radii of atoms when in tetrahedral covalent bonds →															
← Radii of ions in 12-coordinated metals →															
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
1.33	0.99	0.81	0.68								0.74	0.62	0.53	2.22	1.98
															Br
2.38	1.98	1.64	1.46	1.35	1.28	1.26	1.27	1.25	1.25	1.28	1.39	1.41	1.37	1.39	2.00
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
1.48	1.13	0.93	0.80	0.67						1.26	0.97	0.81	0.71	2.45	2.21
															I
2.55	2.15	1.80	1.60	1.47	1.40	1.36	1.34	1.35	1.38	1.45	1.57	1.66	1.55	1.59	2.17
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
1.67	1.35	1.15									1.10	0.95	0.84		At
															Rn
2.73	2.24	1.88	1.58	1.47	1.41	1.38	1.35	1.36	1.39	1.44	1.57	1.72	1.75	1.70	1.76
Fr	Ra	Ac													
1.75	1.37	1.11	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
			1.01												Lu
			1.71— 1.82	1.83	1.82	1.81	1.80	2.04 ²⁺ — 1.80 ³⁺	1.80	1.78	1.77	1.77	1.76	1.75	1.94 ²⁺ — 1.74 ³⁺
			Th	Pa	J	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
			0.99	0.90	0.83										Lr
								1.58—							
								1.81							

IV. Cristaux métalliques

La liaison métallique est caractérisée par une structure d'ions positifs noyés dans un gaz d'électrons. Ce gaz d'électrons assure la liaison entre les ions positif. Cette liaison favorise la création de structures cristallines simples, de grande symétrie et très compactes (HC, CC, CFC).

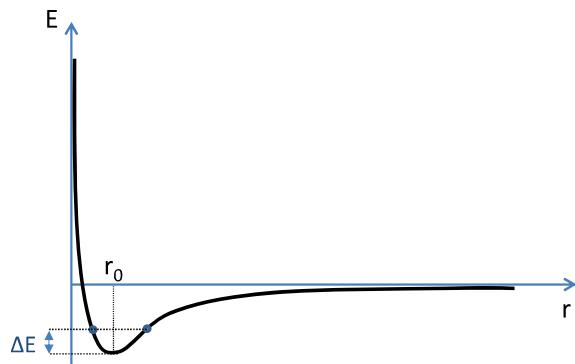


a. Dilatation thermique

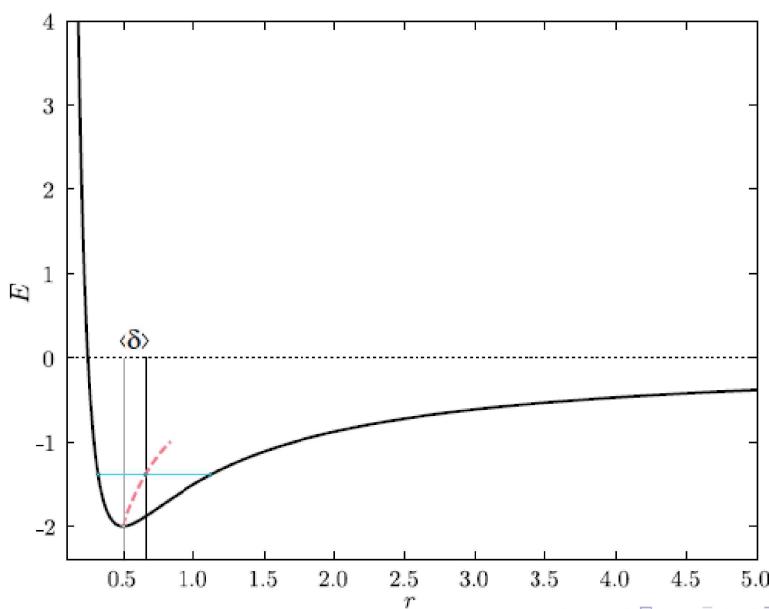
La plupart des matériaux cristallisés se dilatent lorsqu'ils sont chauffés. Cette propriété est directement liée à la forme de la courbe d'énergie de liaison

En effet, lorsqu'un matériau est chauffé, une énergie lui est transmise. Une partie plus ou moins importante de cette énergie sera transformée en vibration des atomes (phonons), ainsi:

$$\Delta T \Rightarrow \Delta E \Rightarrow \text{vibrations}$$



Influence d'une augmentation de température sur la position moyenne des atomes.

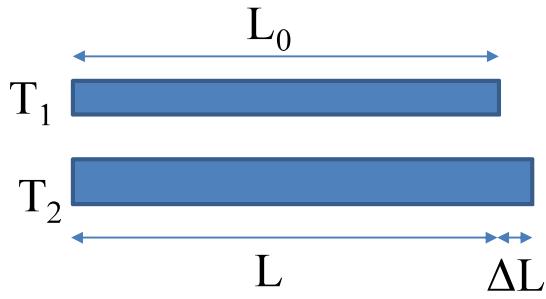


Du fait de la forme de la courbe d'énergie de liaison les vibrations sont asymétriques par rapport à r_0 .

⇒ Déplacement moyen $\langle\delta\rangle$ positif, la distance d'équilibre de la liaison augmente avec la température.

$$\Rightarrow \langle\delta\rangle \approx \frac{3b'}{4a'^2} K_B T \quad \text{avec} \quad a' = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right|_{R_0} \quad \text{et} \quad b' = -\frac{1}{6} \left. \frac{\partial^3 U}{\partial R^3} \right|_{R_0}$$

Soit un barreau de solide cristallin



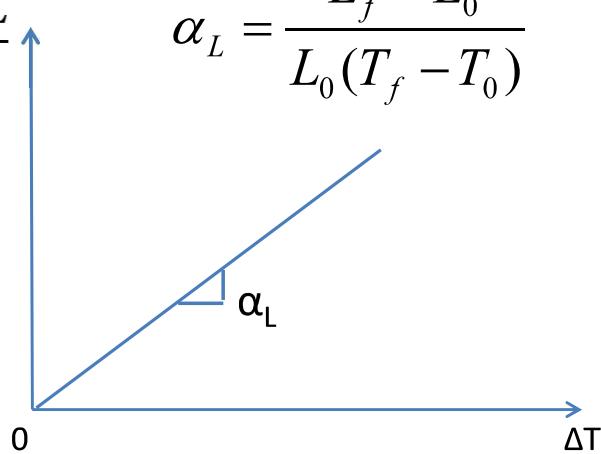
$$T_2 > T_1$$

Le barreau s'allonge de la quantité ΔL

$$\Delta L = L_0 \Delta T \alpha_L$$

α_L est le coefficient de dilatation thermique linéaire (unité: K^{-1})

$$\alpha_L = \frac{L_f - L_0}{L_0(T_f - T_0)}$$



Matériau	$\alpha_L (* 10^{-6}/K)$
Cu	17
Laiton	19
Fe _α	3.3
Pyrex	0.9
Invar (Fe _{0.64} Ni _{0.36})	12

Le volume change également

$$\frac{V_f - V_0}{V_0} = \frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_V (T_f - T_0) = \alpha_V \Delta T$$

Avec α_V le coefficient de dilatation thermique volumique

Pour un matériau isotrope à faible dilatation thermique

$$V_f = l_f^3 = (l_0 + \Delta l)^3 = l_0^3 + 3l_0^2 \Delta l + 3l_0 \Delta l^2 + \Delta l^3 \approx l_0^3 + 3l_0^2 \Delta l = V_0 + 3V_0 \frac{\Delta l}{l_0}$$

$$V_f \approx V_0 + 3V_0 \frac{\Delta l}{l_0} \quad \Rightarrow \quad \frac{V_f - V_0}{V_0} \approx 3 \frac{\Delta l}{l_0} \quad \Rightarrow \quad \alpha_V \Delta T \approx 3\alpha_L \Delta T$$

- À l'effet de dilatation thermique peut se superposer un changement de volume trouvant son origine dans un changement de phase.

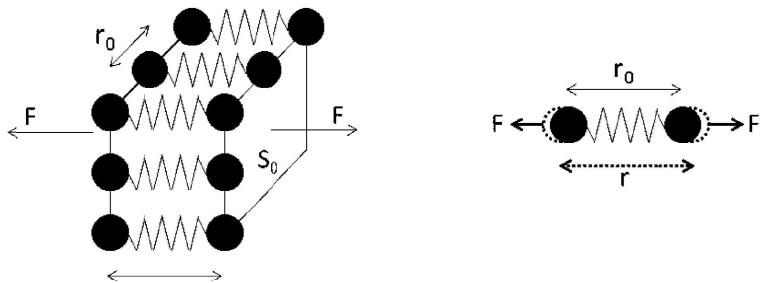
b. Elasticité – Module d'Young

Tout écart $r - r_0$ à la position d'équilibre r_0 provoque une force qui tend à ramener l'atome en place. Cette force d'interaction entre les atomes dérive directement du potentiel de liaison

$$\vec{F}_i + \overrightarrow{\text{Grad}}U_l = \vec{0}$$

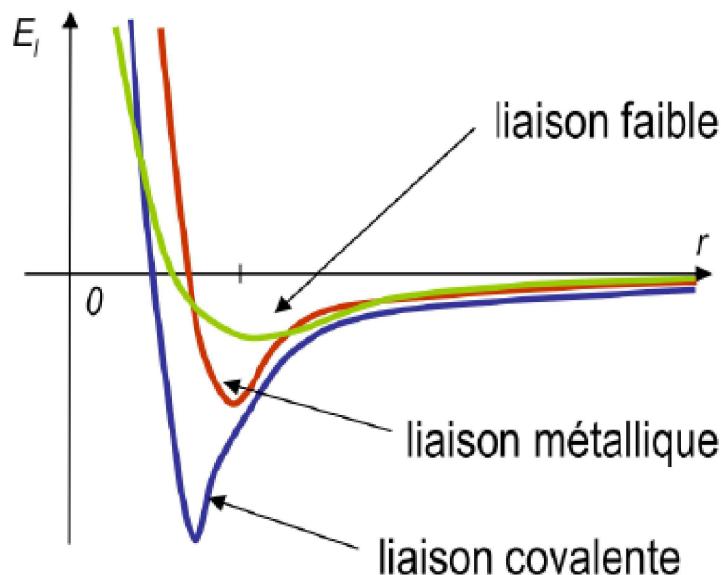
L'action F nécessaire au déplacement $r - r_0$ vaut l'opposée à F_i .

Le module d'élasticité, ou module d'Young E , représente la raideur du matériau lorsque celui-ci est étiré.



$$E = \frac{d\sigma_{rr}}{d\epsilon_{rr} \Big|_{r=r_0}} = \frac{r_0}{S_0} \frac{dF}{dr} \Big|_{r=r_0} = \frac{r_0}{S_0} \frac{d^2 U_l}{dr^2} \Big|_{r=r_0}$$

avec S_0 : section de travail auquel se rapporte la force (N) pour exprimer une contrainte σ .



- Diamant => $E = 1000 \text{ GPa}$
- Acier => $E = 200 \text{ GPa}$
- Polyéthylène => $E = 1 \text{ GPa}$

Tableau récapitulatif de quelques modules d'Young classiques.

Material	Melting point, (T_m , °C)	Young modulus, Y (psi) 1 psi ~ 10^2 N/m ² ~ 10^4 Pa
W	3180	50
SiC	3410	50
MgO	2800	35
Al ₂ O ₃	2045	50
Fe	1539	30
Cu	1083	16
NaCl	801	5
Pb	327	2.2
Polystyrene	<300	0.4
Nylon	<300	0.4
Rubber	<300	0.4

Famille de matériaux	Métaux	Polymères et élastomères	Céramiques et verres
Densité	élevée	faible	faible
Rigidité (module d'Young)	élevée	faible	élevée
Coefficient de dilatation thermique	moyen	élevé	faible
Dureté	élevée	faible à élevée (fibres)	élevée
Ductilité (déformation à rupture)	élevée (plasticité)	élevée sauf à l'état vitreux	faible et aléatoire
Conductivité électrique, thermique	élevée	faible (isolants)	électrique : faible thermique : élevée
Résistance à l'environnement (corrosion)	faible en général	élevée	élevée
Température max. d'utilisation	élevée	faible (toujours < 200°C)	très élevée
Mise en forme	facile (déformation)	très facile (moulage)	difficile (frittage)

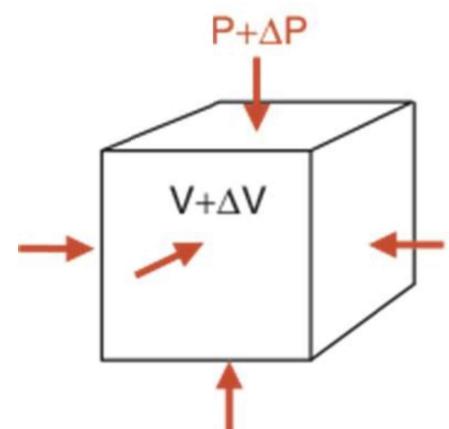
c. Compressibilité isotherme des métaux

1^{er} principe de la thermodynamique: $dU = TdS - PdV$

$$\implies P = -\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T$$

La compressibilité χ_T est la capacité d'un matériau à se comprimer sous l'action d'une pression externe

$$\chi_T = \frac{1}{K} = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Big|_T$$



K est le module de compressibilité, aussi appelé bulk modulus B

type de liaison	covalente	ionique	métallique	hydrogène	Van der Waals
enthalpie d'atomisation (kJ/mol)	Si 450 C (diamant) : 717	LiF 849 NaCl 640 MgO 1000 CaF ₂ 1548	Na : 108 Al : 330 Fe : 414 W : 849	(sublimation à T _{fusion}) H ₂ O : 51 NH ₃ : 35	(sublimation à T _{fusion}) Ar : 7.5 O ₂ : 7.5 CO ₂ : 25 CH ₄ : 18
liaison dirigée	oui	non	non	non	non
conductivité électrique	faible (matériaux purs), augmente en cas de dopage	basse (électronique) à basse température haute (ionique) à température élevée	élevée		basse (isolants)
densité (compacité)	faible		élevée		compacité élevée
propriétés mécaniques	dureté, fragilité	dureté, fragilité	déformabilité, plasticité	faible résistance	faible résistance, forte compressibilité
température de fusion (°C)	élevée	élevée	faible à élevée	faible	très faible