

Chapitre 1.

Les matériaux et la vision atomistique de la matière.

1. Introduction

Dans le passé, le progrès dans la technologie des matériaux passait par l'intuition ou par l'essai et erreur. Grâce à cela, nous avons pu avoir des résultats importants comme le traitement des épées par la chaleur ou la céramique chinoise. Nous pouvons dire que dans les deux derniers siècles ce progrès a été accéléré grâce à la compréhension que nous avons gagnée de la matière. En particulier les méthodes de recherche ont changé grâce à deux nouvelles visions sur la nature des matériaux :

1. Les matériaux sont composés par des atomes liés entre eux. C'est ces liaisons qui déterminent les propriétés mécaniques et fonctionnelles des matériaux.
2. Il est possible d'agir sur la composition d'un matériau et sur comment les atomes sont liés entre eux. Cela fait partie intégrale de la discipline de science et génie des matériaux.

Avant de passer à l'évaluation des propriétés fonctionnelles des matériaux, il est donc intéressant de revoir la façon dont les atomes sont organisés dans les différents types de matériaux.



Figure 1. Porcelaine de la dynastie Ming (wikipedia).

2. Les atomes et les liaisons atomiques

Lorsque l'on parle des liaisons atomiques, on commence souvent par présenter les gaz nobles. Ils ont une configuration électronique pour les électrons de valence du type $(ns)^2(np)^6$ ¹, configuration la plus stable possible. Par conséquent, ils n'établissent pas de liaison avec d'autres atomes. L'explication la plus simple des liaisons entre les atomes est que les atomes recherchent la configuration des gaz nobles avec huit électrons dans le niveau de valence.

On trouve 3 différents types de liaisons qui tiennent les atomes ensemble afin de former un solide. Nous allons voir les différences plus tard dans ce chapitre.

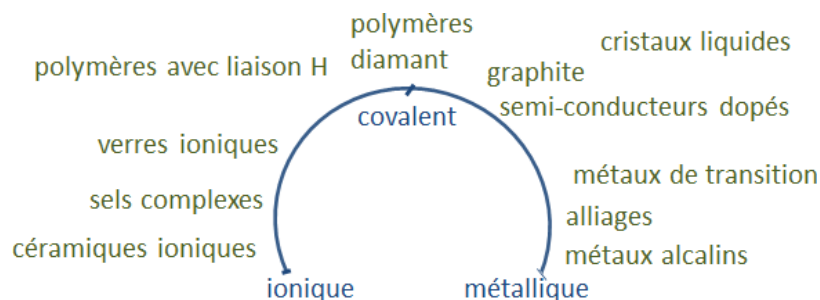


Figure 2 Matériaux et liaisons atomiques

¹ Il y a l'exception de l'hélium, qui a seulement une configuration électronique de $1s^2$.

D'un point de vue atomique, la différence entre les gaz et la matière (solide et liquide) est la **distance** entre atomes. Dans les solides et liquides les forces interatomiques sont capables de tenir les atomes plus près. De plus, le fait que les solides et liquides sont **incompressibles** nous dit que les forces deviennent répulsives quand les atomes sont trop proches. En suivant cette logique, nous pouvons tracer la fonction de la force ou du potentiel qui existe entre les atomes en fonction de la distance interatomique :

La distance r_0 est la distance interatomique à l'équilibre. Sur ce point, la répulsion entre atomes est compensée par l'attraction. Cette notion sera importante lorsque nous allons expliquer les propriétés thermiques. En effet, à cause de la température les atomes vibrent au tour de cette position d'équilibre. Lorsque la température augmente, leur énergie vibrationnelle augmente, ce qui peut entraîner un déplacement de la position à l'équilibre et donc dilatation.

Dans la suite, nous allons réviser les types principaux de liaisons.

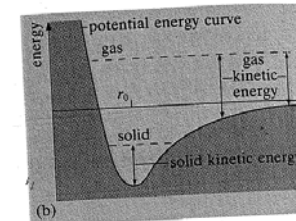
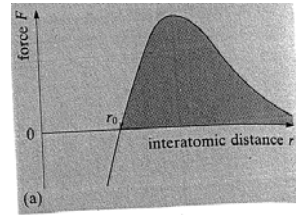


Figure 3 Graphique de la force (a) et du potentiel (b) en fonction de la distance inter-atomique

2.1 Liaisons ioniques

Le grand groupe de matériaux constitué des matériaux à liaisons ioniques est très intéressant du point de vue du génie des matériaux. Il s'agit en général des céramiques, qui sont d'habitude dures, fragiles et isolantes. L'exemple typique des liaisons atomiques est le chlorure de sodium, NaCl, qui n'a pas trop d'applications en génie des matériaux. Ici nous allons examiner plusieurs oxydes. Nous allons voir aussi que quelques matériaux ne sont pas constitués de liaisons 100% ioniques. Par exemple, les silicates ont aussi une partie de liaisons covalentes (expliquées dans la section 2.2).

Dans les solides ioniques les atomes sont liés ensemble comme des ions. Les forces électrostatiques qui participent à la cohésion ne sont pas directionnelles. En plus, l'attraction des voisins les plus proches est compensée par la répulsion des deuxièmes voisins. **La géométrie du cristal est déterminée par l'équilibre des forces d'attraction et répulsion entre les ions, ainsi que par leur taille.**

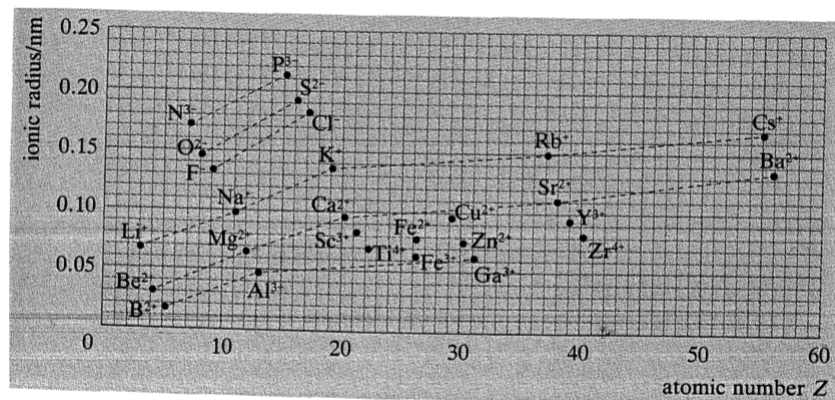


Figure 4 Rayon atomique des atomes en fonction de leur numéro atomique

La figure 4 montre le rayon des différents ions que nous trouvons dans des solides. Nous pouvons constater que la taille des anions est en générale plus grande que celle des cations. Dans un solide, ils doivent s'arranger avec la différence de taille. Ceci est important pour comprendre la structure.

- **Taille de l'unité et numéro de coordination :**

Afin de comprendre comment les solides sont construits à partir des constituants, il est utile de considérer les différentes façons d'agencement des ions en les considérant comme des sphères dures. Comme le montre la figure 5, nous pouvons décrire la structure du cristal à partir des unités de tétraèdre, octaèdre, cube et cuboctaèdre. Ces unités sont formées par un ion au centre et les ions de charge opposé aux sommets. Ces derniers ions sont partagés avec les unités voisines. Les unités sont empilées pour former le solide.

Le numéro de coordination est défini par le nombre net de voisins partagés en tenant compte des partages. Chaque type d'ion a son numéro de coordination. Dans les cristaux avec des liaisons ioniques, il peut avoir une valeur jusqu'à 12.

Exemple : trouver le numéro de coordination pour les unités de tétraèdre, octaèdre cube et cuboctaèdre

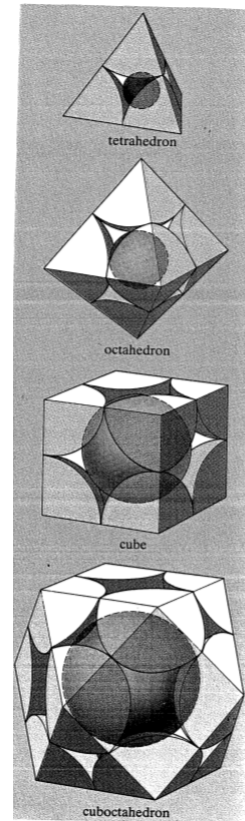


Figure 5 Différents agencement de sphères dures possibles

Exemple du BaTiO_3 , en structure pérovskite.

Nous avons ici, sur les figures 6 et 7, l'exemple du titanate de baryum, BaTiO_3 . Sa structure de pérovskite est commune dans beaucoup de matériaux céramiques. Nous voyons que les ions de Ti forment un cube, tandis que ceux d'O forment des octaèdres. Le cube de Ti forme l'unité qui peut être répétée dans le solide.

Ce qui est intéressant avec le titanate de baryum est que, en dessous de 120°C , le solide adopte une forme déformée de ce que nous voyons sur les figures 6 et 7. Dans cette structure déformée, les charges positives ne sont pas accompagnées de charges négatives de façon symétrique. Cela fait apparaître un dipôle. Le cristal est neutre même s'il y a un excès de charge positive d'un côté du cristal et un excès de charge négative de l'autre.

De plus, si nous appliquons une tension au cristal, il est possible de modifier l'intensité du dipôle. Inversement, une pression mécanique peut produire une tension électrique : le matériau est piézoélectrique. Cette propriété a beaucoup d'utilité dans certaines applications électroniques.

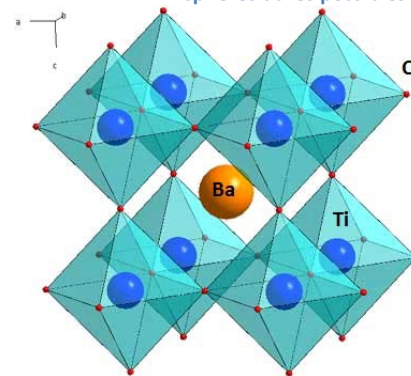
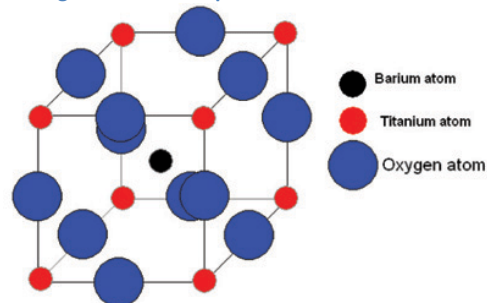


Figure 6 Structure pérovskite dans le BaTiO_3



Liaisons covalentes

La liaison covalente se caractérise par le partage d'électrons entre les atomes. Au contraire des liaisons ioniques, elles sont hautement directionnelles. Dans ce cas, le nombre de coordination est beaucoup plus petit que dans le cas des liaisons ioniques.

Exemple de l'hydrogène :

L'électron dans l'atome d'hydrogène occupe un orbital type s. Lorsque deux atomes d'hydrogène sont assez près l'un de l'autre, les orbitales électroniques peuvent interagir et ainsi partager leur électron. L'énergie de cet état électronique formé par ce partage est plus basse que si les atomes étaient isolés. Ceci entraîne la formation de la molécule d'hydrogène. Notez que pour ceci soit possible, les électrons doivent avoir un spin opposé, car deux électrons ne peuvent pas occuper le même état s'ils ont le même numéro de spin.

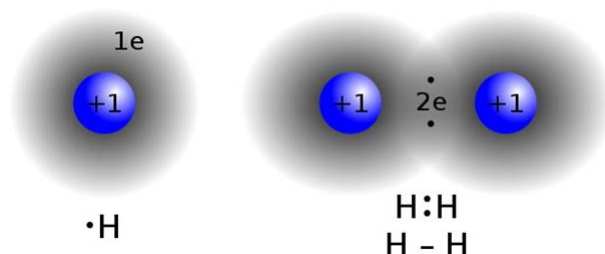


Figure 8 Orbitale d'un atome d'hydrogène et de la formation de dihydrogène

Hybridation :

En fait, lorsqu'une liaison covalente se forme entre deux atomes, les orbitales électroniques de chaque atome n'existent plus comme telles. Une nouvelle orbitale se forme appelée orbitale hybride et le processus de formation est appelé hybridation. Il s'agit de liaisons très directionnelles qui donnent lieu à des structures très rigides. Sur la figure 9, nous trouvons trois types d'hybridation entre des orbitaux type s et p : sp^3 (trois orbitaux p et un s), sp^2 (deux orbitales p et une s) et sp (une orbitale p et une s). Elles donnent lieu respectivement à des structures tridimensionnelles, bidimensionnelles et linéaires.

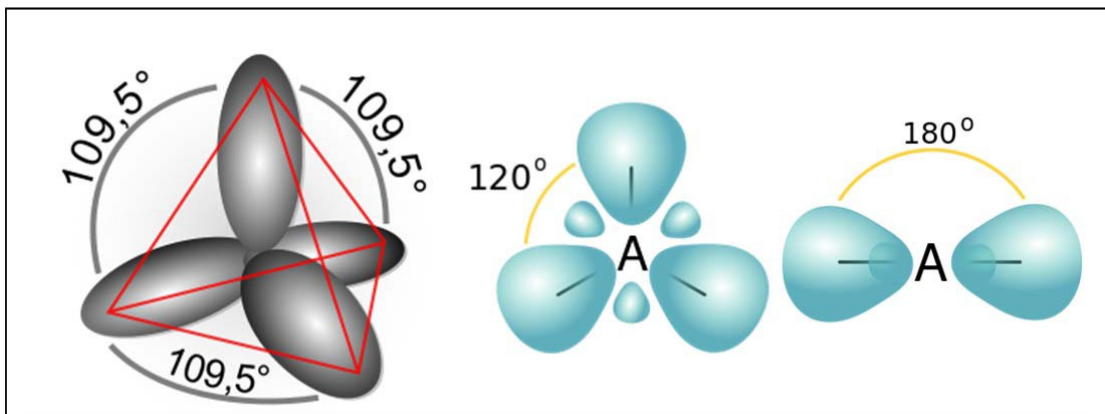


Figure 9 Schéma des hybridation sp^3 , sp^2 et sp

Un bon exemple pour illustrer ce type d'orbitales hybrides est le carbone.

- sp^3 : Un exemple est le méthane, formé par un atome de carbone et quatre d'hydrogène. Le carbone adopte une hybridation sp^3 en formant un tétraèdre. Chaque orbitale a seulement un électron. Lorsque la liaison avec les hydrogènes se forme, ces orbitales sp^3 se recouvrent avec les

orbitales s de l'hydrogène et les électrons correspondants occupent une même orbitale. Ceci entraîne une minimisation de l'énergie totale du système.

Les mêmes liaisons entre atomes de carbone donnent lieu à la structure de diamant.

NOTE : ce type de liaison est appelé σ dans la chimie du carbone.

- **sp^2** : L'angle de 120° de ce type d'orbitales donne la possibilité spéciale de lier 6 atomes de carbone ensemble en formant un anneau hexagonale. Les orbitaux p qui ne participent pas à la liaison entre les atomes forment une espèce d'état délocalisé pour les électrons sur (et sous) le plan de la molécule. Ce type de liaisons s'appelle π .

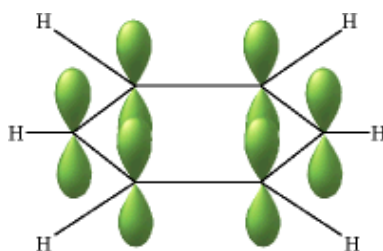


Figure 10 Molécule de Benzène montrant les liaisons pi et l'hybridation sp^2

- **sp** : un exemple typique est l'acétylène, C_2H_2 , qui donne lieu à une structure complètement linéaire. Aussi ici, les orbitaux p qui ne participent pas à la liaison covalente forment un état délocalisé autour de la liaison, comme indique la figure 11.

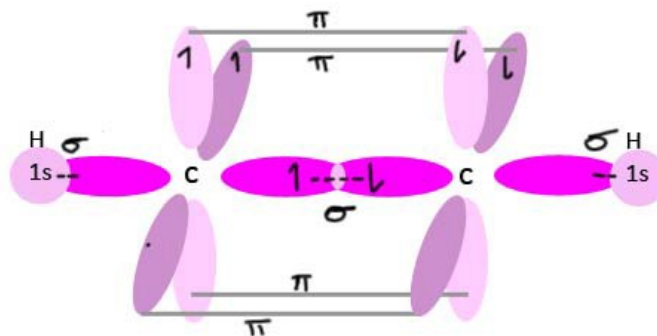


Figure 11 Liaison pi et liaison sigma dans l'acétylène

Exemple de la silice et silicates :

Une structure intéressante est celle de la silice et les silicates. La structure fondamentale de la silice est un tétraèdre avec un silicium central et quatre oxygènes aux sommets.

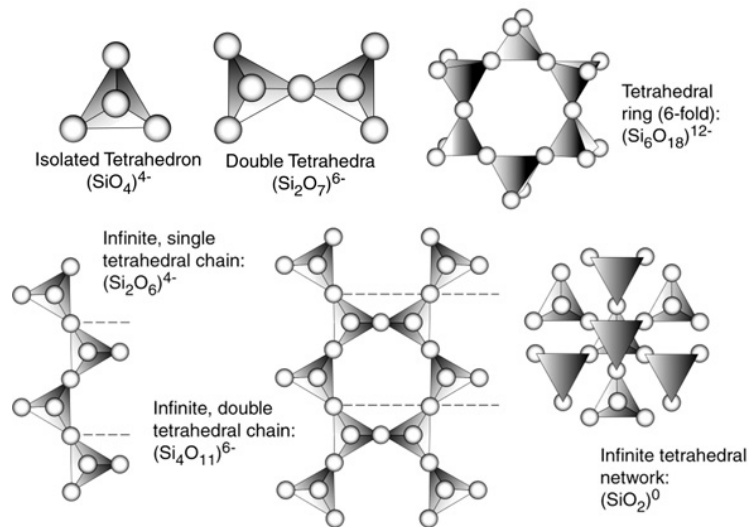


Figure 12 Structures possibles pour des silicates

Dans le tétraèdre, les atomes ont des liaisons covalentes qui les tiennent ensemble. L'unité n'est pas neutre du point de vue des charges électroniques. La silice est formée par l'agencement de ces tétraèdres par les sommets jusqu'à avoir une structure neutre. Les silicates incorporent des métaux ou oxydes comme le Na_2O dans les espaces vides de la structure.

2.2 Polymères

Le mot polymère veut dire 'beaucoup de morceaux', ce qui fait référence au fait que les molécules polymériques sont formées en joignant par fois de centaines d'unités. Ces unités sont des molécules plus petites appelées monomères. Ils peuvent être identiques mais aussi très différentes dans une même molécule polymérique, donnant lieu à des structures assez complexes.

Il y a beaucoup de matériaux qui peuvent être considérés comme des polymères. Par exemple, il y a les thermoplastiques, les résines, les élastomères, les silicones, les verres inorganiques, les protéines. Ici, nous allons brièvement parler des polymères organiques. Les polymères peuvent être vus comme des structures moléculaires beaucoup plus longues qu'épaisses. Les liaisons entre les atomes dans la molécule sont en générale covalentes. L'agencement des molécules pour former le solide dépend de leur longueur, forme, types d'atomes qui les composent... Nous allons voir plus tard dans le cours comment tout cela a des conséquences pour les propriétés des matériaux et comment cela peut être utilisé pour créer un matériau.

2.3 Métaux

Les atomes métalliques s'agencent, en général, de la façon la plus compacte possible. Cela veut dire qu'ils ont, en général, un numéro de coordination entre 8 et 12. La figure 13 montre quel type de structures ils peuvent former : cubique centrée, cubique face centrée et hexagonale compacte.

Liaison métallique : Qu'est-ce qui tiennent les atomes métalliques ensemble ?

Dans ce cas, il s'agit d'une liaison de nature différente de celle des liaisons covalentes et ioniques. En fait, les atomes forment un réseau le plus compact possible et les électrons sont délocalisés sur toute la structure. C'est l'attraction entre ce 'nuage' d'électrons et les protons et neutrons qui tient les atomes ensemble.

Ce partage d'électrons a des fortes conséquences pour les propriétés optiques et électriques, comme nous allons voir plus tard dans ce cours.

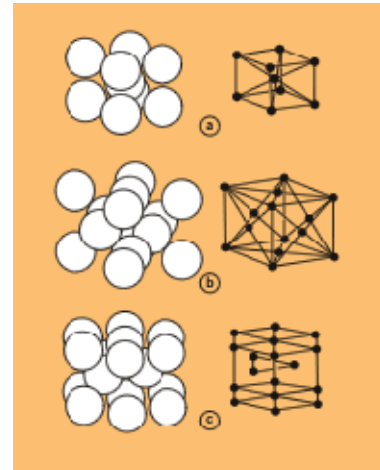


Figure 13 structure a. Cubique centrée (bcc)
b. Cubique face centrée (fcc) c. Hexagonale (hcp)

a.