

Série n°8 – 10 avril 2025

Structure des matériaux II

Exercice 1 :

Répondez par vrai ou faux aux questions suivantes :

Vrai Faux

a. *La structure cubique à faces centrées d'un métal assimilée à l'empilement compacte de sphères dures de même diamètre est plus dense que la structure cubique centrée.*

b. *Les plans les plus denses d'une structure cubique centrée sont les plans {111}.*

Non, les plans {111} sont les plans les plus denses pour la structure cubique à faces centrées. Pour la structure cubique centrée, les plans les plus denses sont les plans {110}.

c. *Les directions les plus denses de la stucture cubique à faces centrées sont des directions <111>.*

Non, ce sont les directions <110> pour la structure cfc (directions dans les plans {111}). Les directions <111> sont les directions denses de la structure cc (directions dans les plans denses {110}).

d. *La structure hexagonale compacte a la même compacité que la structure cubique à faces centrées.*

C'est vrai puisque la seule différence est d'empiler des couches denses selon le schéma A-B-C pour la structure cfc, et selon A-B-A pour la structure hexagonale.

e. *Les matériaux ioniques simples tels que le chlorure de césum ($CsCl$) où le cation a un rayon proche de celui de l'anion adoptent plutôt une structure cubique simple.*

C'est vrai (slide 54 du cours) puisqu'ainsi le cation peut se mettre au centre du cube ayant pour sommet des anions : chaque atome chargé + est donc entouré de 8 atomes chargés -, avec un facteur 1/8 (et réciproquement).

f. *L'adjonction d'oxides monovalents (e.g. Na_2O) ou divalents (e.g. CaO) facilite la cristallisation de la silice (SiO_2).*

C'est exactement l'inverse (voir exercice 4 de cette série).

g. *La vitesse de refroidissement nécessaire pour solidifier un liquide dans un solide amorphe est en général d'autant plus grande que la structure cristalline du matériau associé est simple.*

C'est vrai : pour la même vitesse de refroidissement, les alliages ayant une structure très complexe auront plus de difficulté à s'organiser lors de la transition de phase : ils formeront donc plus facilement un amorphe, « gelant » la position des atomes dans l'état qu'ils avaient dans le liquide. Un alliage avec une structure simple (par exemple un

métal pur) doit être solidifié très rapidement pour le transformer en amorphe.

- h. Dans le monomère C_2H_4 , l'hybridation du carbon est sp^2 , alors que pour le polyéthylène $(C_2H_4)_n$, l'hybridation est sp^3 (à l'exception des extrémités de la chaîne).

C'est vrai : lors de la polymérisation, la liaison double C=C de l'éthylène est convertie en 2 liaisons simples pour assurer la continuité de la chaîne -C-C-

- i. Les thermoplastiques sont fortement réticulés alors que les thermodurcis ne le sont pas.

C'est précisément l'inverse : les thermoplastiques forment des chaînes avec des interactions faibles entre elles et peuvent donc être recyclés. Les thermodurcis comportent de très nombreux points de réticulation (liaisons fortes) et ne sont pas recyclables.

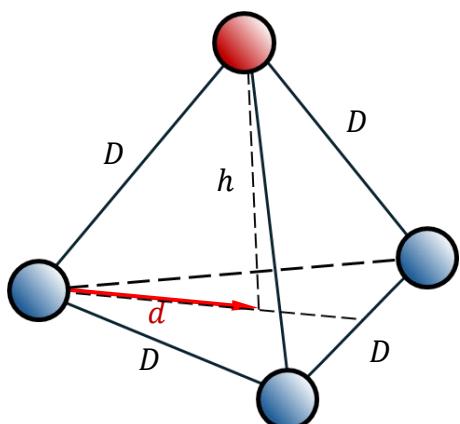
- j. Le caoutchouc est un élastomère, avec quelques ponts réticulés entre les chaînes.

Exercice 2 : Magnésium et zinc

Le magnésium et le zinc sont deux métaux cristallisant dans la structure hexagonale : les vecteurs \vec{a} et \vec{b} dans le plan basal ont la même longueur et font un angle de 120° , le vecteur \vec{c} étant perpendiculaire à ce plan (voir dessin). Le magnésium a une structure hexagonale compacte, i.e. si on assimile les atomes à des sphères dures de diamètre D , la structure est équivalente à empiler de manière compacte ces sphères selon l'arrangement A-B-A-B... Le zinc est particulier, dans le sens où il n'est pas compact : la longueur de l'axe \vec{c} est environ 14% plus grande que ce qui est attendu pour une structure compacte.

- a. Pour le magnésium, si $|\vec{a}| = |\vec{b}| = a = D$, calculez la longueur c du vecteur \vec{c} .

On considère le tétraèdre formé par 3 atomes de la couche A et l'atome B situé au-dessus des trois : la longueur des arêtes du tétraèdre est égale au diamètre D des sphères. La hauteur h du tétraèdre est simplement la moitié de celle du vecteur \vec{c} . Calculons cette hauteur.



La hauteur $h = \sqrt{(D^2 - d^2)}$. Mais le segment d est la distance reliant un sommet au centre de gravité du triangle de base. Donc :

$$d = \frac{2\sqrt{3}}{3} \frac{2}{2} D = \frac{D}{\sqrt{3}}$$

Donc la longueur du vecteur \vec{c} , qui est le double de h vaut :

$$c = 2h = 2\sqrt{D^2 - d^2} = 2D\sqrt{2/3} = 2a\sqrt{2/3}$$

- b. Sachant que la masse molaire du magnésium est 24.3 g/mole et que sa masse volumique vaut 1.738 g/cm³, déterminez a et c .

On calcule d'abord le volume V de la maille, soit $(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}$. Prenant en compte l'angle de 120° entre \vec{a} et \vec{b} , qui sont orthogonaux à \vec{c} , on a :

$$V = a^2 \sin(120^\circ) c = 2a^3 \sin(120^\circ) \sqrt{2/3} = 2a^3 \sqrt{2/3} \sqrt{3}/2 = \sqrt{2} a^3$$

Dans la maille conventionnelle hexagonale (voir dessin dans la donnée), il y a un atome de Mg à mi-hauteur (couche B) et 8 atomes au sommet du prisme de la maille, partagés avec 8 mailles voisines (comme pour les sommets d'un cube). Il y a donc 2 atomes en propres dans la maille conventionnelle. La densité et la masse molaire sont donc reliées par :

$$\rho_{\text{Mg}} = \frac{2M_{\text{Mg}}}{N_A V} = \frac{2M_{\text{Mg}}}{N_A \sqrt{2} a^3}$$

D'où :

$$a = \left[\frac{\sqrt{2} M_{\text{Mg}}}{N_A \rho_{\text{Mg}}} \right]^{1/3} = 3.202 \times 10^{-10} \text{ m} = 3.202 \text{ \AA} \Rightarrow c = 5.229 \text{ \AA}$$

- c. Le zinc a une masse volumique de 7.134 g/cm^3 , alors que sa masse molaire vaut 65.4 g/mole . Sachant que a vaut 2.665 \AA , déterminez c . Quelle est la distorsion de l'axe c du zinc par rapport à une structure hexagonale compacte ?

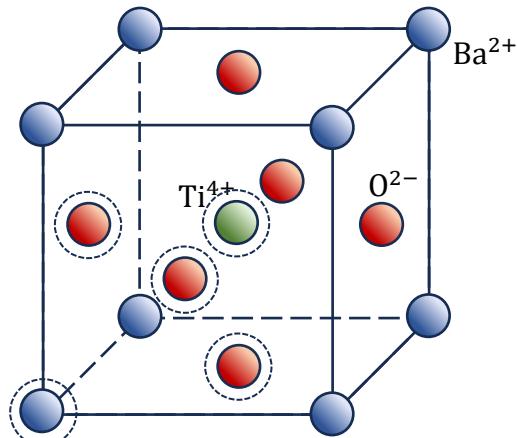
On procède de même, en connaissant a mais où c n'est plus donné par la relation déduite du tétraèdre parfait puisque la structure n'est pas compacte pour le zinc. On a donc :

$$\rho_{\text{Zn}} = \frac{2M_{\text{Zn}}}{N_A V} = \frac{2M_{\text{Zn}}}{N_A \sqrt{3}/2 a^2 c} \Rightarrow c = \frac{2M_{\text{Zn}}}{N_A \sqrt{3}/2 a^2 \rho_{\text{Zn}}} = 4.95 \text{ \AA}$$

Par rapport à une structure compacte où $c = 2a\sqrt{2/3} = 4.352 \text{ \AA}$, la distorsion selon l'axe c est $(4.95 - 4.352)/4.352 = 13.7\%$.

Exercice 3 : Titanate de baryum

- a. Représentez la maille cubique du titanate de baryum (BaTiO_3) qui contient un ion Ti^{4+} au centre d'un cube, des ions Ba^{2+} en ses sommets et des ions O^{2-} au centre de ses faces.



- b. Le réseau de Bravais est-il cubique simple, cubique centré ou cubique à faces centrées ? Quel est le motif et combien y en a-t-il en propre par maille ?

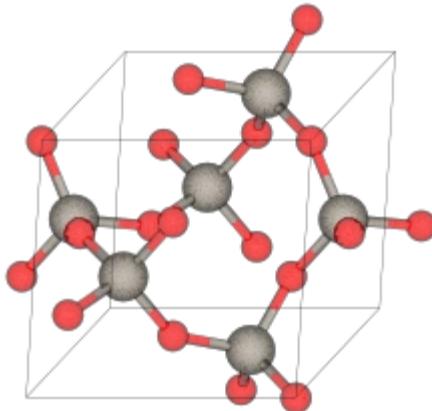
Le réseau est cubique simple car ni les atomes sur les faces, ni l'atome au centre sont de la même nature que les atomes au sommet. Le motif doit donc comprendre 1 des Ba's, le Ti au centre et 3 O sur 3 faces de natures différentes, i.e. (100), (010) et (001). Une possibilité est indiquée sur la figure par des cercles en trait-tillé.

Exercice 4 : Silice

La silice SiO_2 est très abondante dans la nature sous forme de sable ou de cristal de quartz.

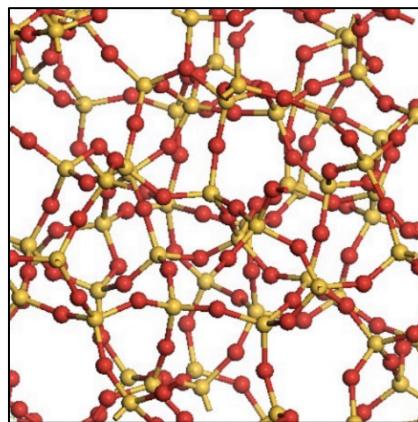
- a. Quelle est la charge portée par l'ion silicium ? Le quartz représenté ci-contre a une structure trigonale et le silicium se retrouve au centre d'un tétraèdre de ions oxygène, SiO_4 (silicate). Quelle est la charge de SiO_4 ? Pourquoi le quartz est-il neutre électriquement ?

Dans la silice, le silicium et l'oxygène forment des liaisons covalentes. La charge de O étant 2-, le silicium est tétravalent, i.e. 4+ dans SiO_2 . Le silicate SiO_4 est donc chargé 4-. Au final, le quartz n'est bien sûr pas chargé car comme indiqué sur la figure, chaque oxygène est partagé entre deux silicium.



- b. Quelle est la différence entre le quartz et le verre de silice ? Décrivez les liaisons entre les atomes d'oxygène et de silicium.

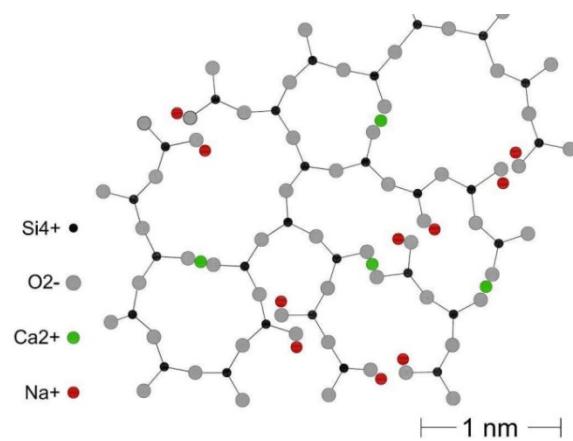
Le quartz a la structure cristalline indiquée en (a). Lorsque la silice est refroidie suffisamment rapidement, les tétraèdres de silicate n'ont pas suffisamment de temps pour s'organiser en un réseau et le résultat est un verre, amorphe, n'ayant pas d'ordre translationnel à longue distance. La figure ci-contre montre une telle structure amorphe. Chaque oxygène est toujours partagé entre deux atomes de silicium, ce dernier étant connecté à quatre atomes oxygènes.



<https://www.rsc.org/suppdata/c6/cp/c6cp00602g/c6cp00602g1.pdf>

- c. Les verres sodocalciques sont très couramment utilisés pour fabriquer des bouteilles, verres ou vitres : à la silice, on ajoute de l'oxyde de calcium (CaO , chaux) et de l'oxyde de sodium Na_2O . Considérant les valences du calcium et du sodium, quelle sera l'influence sur les liaisons ioniques du verre ?

Dans les deux oxydes de calcium et de sodium, la liaison chimique est de type ionique. Le calcium a une valence +2, le sodium une valence +1. Lorsque CaO ou Na_2O est ajouté à la silice SiO_2 , cela va perturber le réseau des silicates où chaque silicium est connecté à 4 atomes d'oxygène. Comme indiqué sur la figure dans une représentation simplifiée à 2 dimensions, un oxygène d'un élément silicate peut être connecté aussi à un ion Na^+ (en rouge), mais le réseau des silicates s'arrête à celui-ci. De même, un ion



Ca^{2+} (en vert) partage deux ions O^{2-} avec des siliciums voisins, mais rompt l'interconnectivité des silicates. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884616304069>

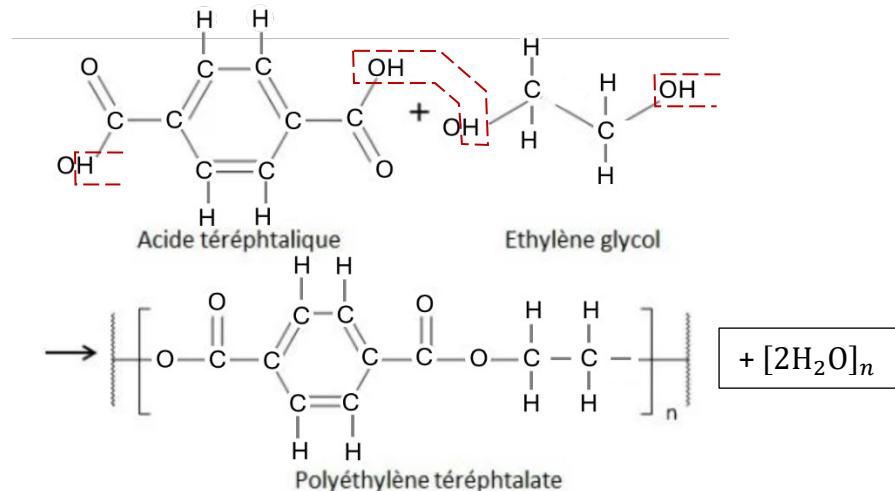
d. Ces adjonctions vont-elles faciliter ou rendre plus difficile la formation d'un verre ?

La perturbation des liens entre éléments silicates va rendre plus difficile la formation d'un réseau cristallin, donc favoriser la formation d'un verre. Par ailleurs, l'adjonction de Na_2O , dont le point de fusion est $1'132^\circ\text{C}$, abaisse le point de fusion du mélange (la silice fond à $1'710^\circ\text{C}$). Le point de fusion étant plus bas, la mobilité des molécules du mélange est réduite, ce qui diminue la capacité de former une structure ordonnée (par comparaison avec la silice pure).

Exercice 5 : Polyéthylène téréphthalate (PET)

Le polyéthylène téréphthalate est obtenu par réaction entre de l'éthylène glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) et de l'acide téréphthalique ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$).

a. Complétez la réaction du PET avec les liaisons appropriées (simples et doubles) et indiquez le résidu de la réaction.



La réaction de polymérisation libère 2 molécules d'eau (encadrées en rouge) pour chaque élément de la chaîne de PET.

b. Que pouvez-vous en déduire sur ce procédé ?

C'est une réaction de polymérisation avec libération de molécules d'eau, appelée *polycondensation*.

c. Calculez la masse molaire du bloc de base du polymère.

Dans chaque bloc de base du PET, il y a 10 atomes de carbone, 4 oxygènes et 8 hydrogènes, i.e. $\text{C}_{10}\text{O}_4\text{H}_8$. La masse molaire du bloc vaut donc :

$$M_{\text{blocPET}} = 10 \times M_{\text{C}} + 4 \times M_{\text{O}} + 8 \times M_{\text{H}} = (120 + 64 + 8) = 192 \text{ g/mole}$$

d. La production de 10^6 bouteilles en plastique de 10 g chacune se fait avec du PET ayant un degré de polymérisation $n = 250$. Calculez la masse totale de résidu qui est libérée lors de l'élaboration de ces bouteilles.

La masse molaire d'une chaîne de PET avec 250 blocs de base est donc de : $192 \times 250 = 48'000 \text{ g/mole}$. Pour produire 10^6 bouteilles de 10 g chacune, i.e. 10^7 g , il faut donc 208.3 moles de PET. Chaque mole de PET libère $2 \times 250 = 500$ moles d'eau, soit $500 \times 18 \text{ g/mole} = 9 \text{ kg d'eau}$. La production de 10^6 bouteilles (208.3 moles) de PET libère donc $9 \times 208.3 \text{ kg} = 1'875 \text{ kg d'eau}$.