

# FEUILLE DE TD

## I Forme d'équilibre d'un cristal bi-dimensionnel

On s'intéresse à déterminer la forme d'équilibre d'un cristal bidimensionnel ayant la structure d'un réseau carré de maille  $a$ . L'énergie de surface est associée aux liaisons coupées. On notera  $J_1$  l'énergie d'une liaison entre premiers voisins (arête du carré) et  $J_2$  l'énergie entre seconds voisins (diagonale du carré). On note  $\gamma(\theta)$  l'énergie (par unité de longueur) pour une facette d'angle  $\theta$  avec l'axe des  $x$ .

- 1 - Calculer explicitement  $\gamma(\theta)$  pour  $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{4}$  en prenant en compte les interactions avec les premiers et les seconds voisins.
- 2 - Calculer  $\gamma(0)$  et  $\gamma(\frac{\pi}{4})$  en prenant en compte les interactions entre premiers et seconds voisins.
- 3 - On veut déterminer la forme d'équilibre et en particulier comparer les formes carrées et octogonales (pour une aire fixée).

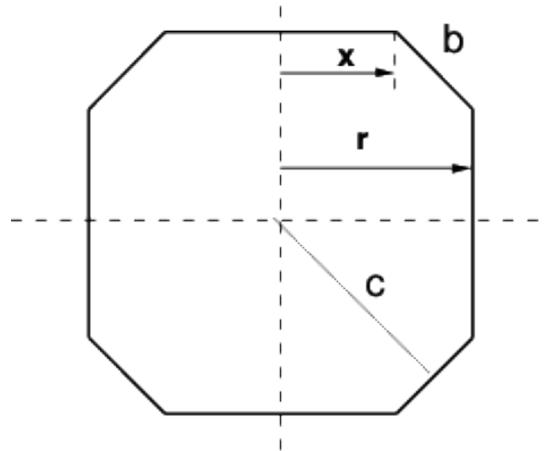


FIGURE 1 – Schéma d'un cristal bidimensionnel

- a - Déterminer  $b$  et  $c$  en fonction de  $r$  et  $x$ .
- b - Déterminer la surface  $S$  de ce polygone en fonction de  $x$  et  $r$ .
- c - Déterminer l'énergie de contour  $E$  en fonction de  $x$  et  $r$ .
- d - Déterminer la valeur de  $\frac{x}{r}$  qui minimise l'énergie de contour (à aire fixée). Comparer les formes d'équilibre dans les cas  $J_2 = 0$  et  $J_2 \neq 0$ .
- e - Pour quelles valeurs de  $J_2$  la forme d'équilibre est-elle un octogone parfait ?
- f - Déterminer le rapport  $\frac{c}{r}$ . Montrer qu'il est égal à  $\frac{\gamma(\frac{\pi}{4})}{\gamma(0)}$ .

## II Défauts dans les cristaux

### 1 Défauts dans un cristal de bulles

La figure 2 représente un cristal de bulles compact à deux dimensions. La figure 3 représente un cristal sans défaut. Les figures 4 et 5 des cristaux avec un défaut.

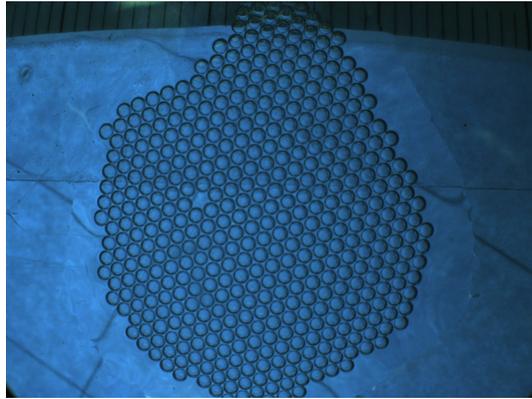


FIGURE 2 – *Photo d'un cristal de bulles.*

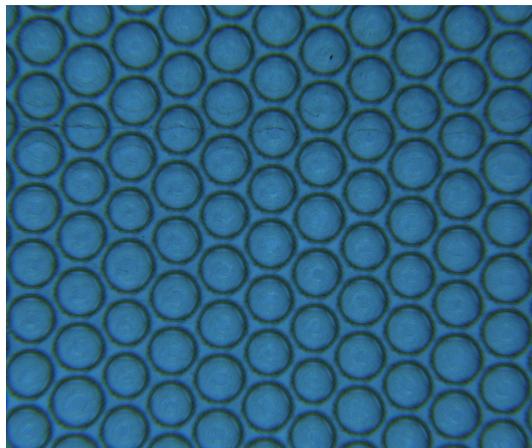


FIGURE 3 – *Zoom sur une zone de parfaite cristallisation.*

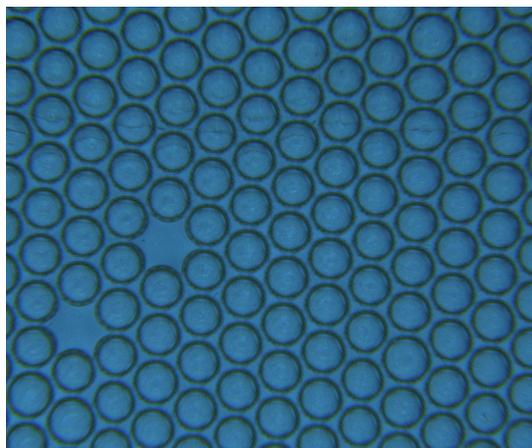


FIGURE 4 – *Zoom sur un défaut.*

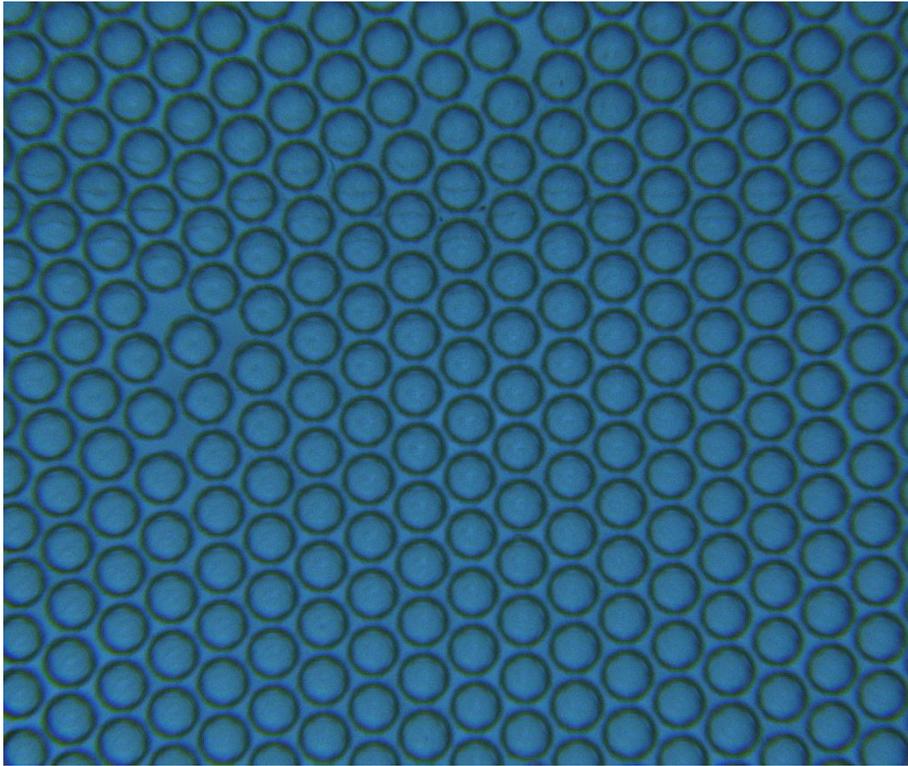


FIGURE 5 – *Zoom sur un défaut.*

1. Quels sont les défauts des figures 4 et 5 ?
2. Représenter schématiquement la dislocation. Trouver le vecteur de Burgers de la dislocation

## 2 Dislocation et déformation plastique

On considère la déformation plastique d'un bloc métallique supposé de structure cubique simple. Soit  $a$  le paramètre de maille de la structure, et  $h$ ,  $L$  et  $l$  les dimensions (centimétriques) du bloc. On applique une contrainte de cisaillement  $\sigma_{cis}$  telle qu'indiquée sur le figure 6.

1. Soit  $\varepsilon$  l'énergie de liaison entre deux atomes voisins. Donnez l'expression de l'énergie nécessaire pour pouvoir déplacer la partie haute du bloc d'une distance inter-atomique.
2. On introduit maintenant dans le cristal une dislocation, de vecteur de Burgers  $\vec{b}$ . Faites un schéma de cette dislocation. Comment se meut-elle sous l'effet de la contrainte  $\sigma_{cis}$  ?
3. On déplace la dislocation jusqu'à l'extrémité du bloc. Quelle configuration du cristal obtenez-vous ? Quelle est l'énergie nécessaire pour déplacer la dislocation ?
4. Pourquoi est-il plus facile d'effectuer l'opération en présence d'une dislocation ?

## 3 Diffusion de lacunes

Dans ce problème, on s'intéresse à la dépendance en température de la concentration de lacunes (défauts ponctuels), ainsi qu'au coefficient de diffusion des lacunes dans un cristal réel en équilibre thermique à la température  $T$ .

On considère un cristal constitué de  $N$  sites dont  $N - n$  sont occupés par des atomes  $A$ , les autres sites étant inoccupés ( $n$  lacunes  $L$ ). Chaque atome a  $Z$  voisins en l'absence de lacunes. L'introduction d'une lacune (ou tout autre défaut ponctuel) augmente l'énergie du cristal d'une quantité  $E_f$ , appelée énergie de formation du défaut.

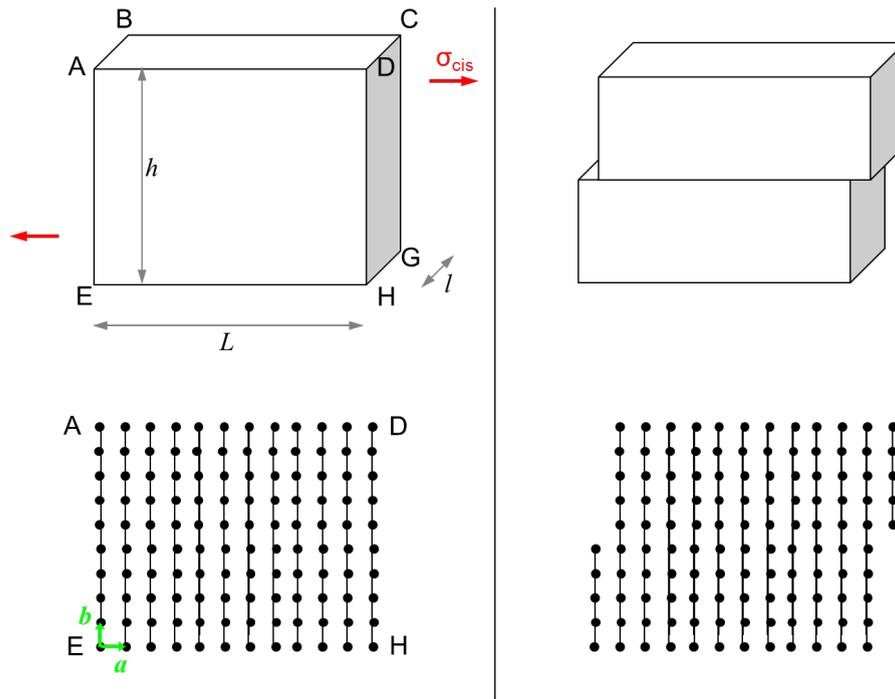


FIGURE 6 – Schéma d'un cristal sous cisaillement.

### Concentration de lacunes à l'équilibre thermique.

1. Établir l'expression de l'entropie  $S$  en fonction de  $N$  et de la concentration  $c$  de lacunes (on considèrera que  $N$  et  $n$  sont très grands). On rappelle que l'entropie est donnée par  $k_B \ln \Omega$  où  $\Omega$  est le nombre de configurations possibles ainsi que la formule de Stirling qui donne une approximation du factoriel pour  $N$  grand,

$$\ln N! = N \ln N - N.$$

2. Établir l'expression de la variation d'énergie  $\Delta U$  du cristal réel par rapport au cristal parfait.
3. Donner l'allure de l'évolution de  $\Delta U$  et  $\Delta S$  en fonction de la concentration  $c$  de lacunes.
4. Justifier qualitativement le fait que l'énergie libre du cristal réel présente un minimum pour  $c$  différente de zéro pour toute température, et quelle que soit la valeur de l'énergie  $E_f$ .
5. Établir l'expression de la concentration  $c_{eq}$  en lacunes à l'équilibre. Sachant que  $E_f$  est peu différente de l'énergie de sublimation (environ 1eV/atome), donner une expression approchée pour  $c_{eq}$  (on supposera que la présence de lacunes ne change pas la densité du cristal).

### Coefficient de diffusion des lacunes $L$ et des atomes $A$

Le cristal n'étant soumis à aucune force extérieure, la diffusion des lacunes va se faire aléatoirement par sauts élémentaires de longueur  $a$  (distance entre sites). A ce saut élémentaire est associée une barrière d'énergie (processus activé) de hauteur  $E_m$ , appelée énergie de migration.

1. Donner la distance quadratique moyenne parcourue une lacune ayant effectué  $x$  sauts (marche aléatoire).
2. Établir l'expression du nombre moyen de sauts  $x(t)$  ayant été effectués par une lacune durant un temps  $t$  en fonction de  $E_m$ ,  $Z$  et une fréquence caractéristique  $f_c$
3. En combinant les expressions obtenues dans les deux questions précédentes, donner l'expression du coefficient de diffusion  $D_L$  d'une lacune.

4. Donner l'expression du coefficient de diffusion  $D_A$  des atomes A en fonction de variables  $c$  et  $D_L$ ; en déduire que l'expression obtenue peut se mettre sous la forme :

$$D_A = D_0 \exp -\frac{E_A}{k_B} T$$

où  $E_A$  est l'énergie d'activation associée à la diffusion des atomes A. Les valeurs expérimentales (en eV) de  $E_f$ ,  $E_m$  et  $E_A$  reportées dans le tableau ci-dessus sont-elles en accord avec le modèle proposé ?

	Cu	Ag	Au	Al	Pt
Ef	1,28	1,06	0,95	0,69	1,5
Em	0,72	0,86	0,85	0,64	1,4
EA	2,05	1,92	1,81	1,30	2,89

### III Viscosimètre capillaire

Le viscosimètre capillaire permet de mesurer la viscosité dans un liquide newtonien. En effet, le temps de cisaillement n'est pas uniforme donc il ne faut pas que la viscosité en dépende.

Le schéma d'un rhéomètre capillaire est présenté sur la Figure 7. Le dispositif peut sembler assez complexe mais il s'agit en fait simplement de mesurer le temps nécessaire pour un liquide qui atteint initialement le réservoir 9 pour aller du trait M1 au trait M2. La dissipation est essentiellement la friction visqueuse dans le capillaire 7 qui a une section très fine. Le moteur de l'écoulement est la pression hydrostatique. En effet, la pression atmosphérique est imposée en haut et en bas (niveau dans le réservoir 4 fixé entre les deux traits).

1. On rappelle que dans l'approximation de lubrification, en symétrie cylindrique, la projection de l'équation de Stokes dans la direction radiale s'écrit

$$\rho g + \eta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) = 0$$

où  $\rho$  est la densité du liquide,  $g$  l'accélération de la pesanteur,  $z$  la coordonnée verticale,  $r$  la coordonnée radiale,  $\eta$  la viscosité que l'on veut mesurer et  $v_z$  la composante verticale de la vitesse. Calculer  $v_z$  puis le débit  $Q$  de liquide.

2. Exprimer  $Q$  en fonction de la variation de hauteur  $h(t)$  et de la section moyenne  $S_0$  du tube entre le point M1 et le point M2. En déduire le temps nécessaire au liquide pour aller de trait M1 au trait M2. On notera  $L$  la différence de hauteur entre ces deux points. On appelle  $r_0$  le rayon du capillaire 7.

Application numérique : mesure de la viscosité de l'eau pour  $r_0 = 200 \mu\text{m}$ ,  $L = 2 \text{ cm}$  et  $S_0 = 10^{-4} \text{ m}^2$ .

### IV Modèle de Maxwell : le liquide viscoélastique

Par analogie avec la mécanique, on peut modéliser un matériau viscoélastique en dissociant ses deux contributions, visqueuse et élastique, sous la forme d'un couplage en série d'un amortisseur et d'un ressort (Figure 8). Le ressort correspondant à une réponse immédiate et quasi-instantanée du polymère alors que l'amortisseur possède un temps de réponse visqueux qui lui est propre. On fait subir à ce système une marche de déformation  $\varepsilon$  à  $t=0$  en appliquant initialement une contrainte  $\sigma_0$  et en maintenant la déformation comme schématisé sur la Figure 9).

1. (a) Ecrire l'équation différentielle décrivant l'évolution de la contrainte au cours du temps  $\sigma(t)$ .

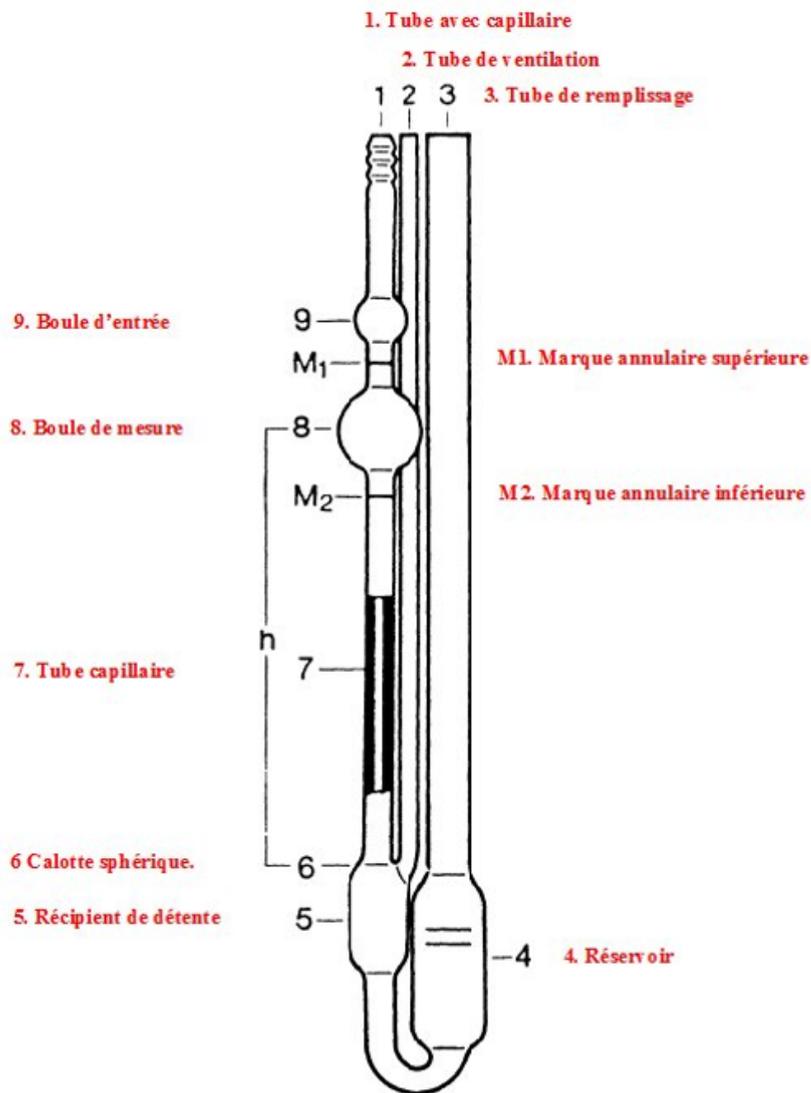


FIGURE 7 – Schéma d'un cristal sous cisaillement.

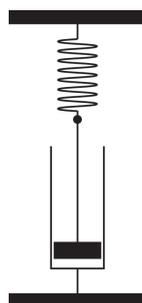


FIGURE 8 – Modèle de Maxwell pour un polymère viscoélastique.

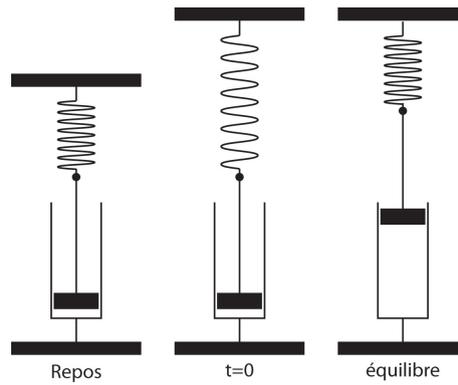


FIGURE 9 – Evolution d'une marche de déformation jusqu'à l'équilibre pour un système viscoélastique.

- (b) En déduire une forme explicite de la contrainte pour le modèle de Maxwell.
- (c) Représenter schématiquement l'évolution de  $\sigma$  en fonction du temps et commenter.
2. Application numérique : Calculer le temps de relaxation  $\tau$  pour les cas suivant ;
- Polystyrène de masse  $M=2.105 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  ( $E = 3.10^6 \text{ Pa}$  ;  $\eta = 1021 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ )
  - Miel ( $E = 10^3 \text{ Pa}$  ;  $\eta = 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ )

## V Rhéologie d'une suspension

Soit une suspension de particules de silice de fraction volumique 46% (Mellema et al 1987) avec des particules de diamètre soit  $a = 28 \text{ nm}$ , soit  $a = 76 \text{ nm}$ .

1. Montrez que la rhéologie de ce système (Fig. 10) est assez bien décrit par une association en série d'un amortisseur de viscosité  $\eta_0$  et d'un ensemble ressort de module de cisaillement  $\mu$  et d'un amortisseur de viscosité  $\eta_1$ .
2. Comment peut-on déterminer les trois grandeurs  $\mu$ ,  $\eta_0$  et  $\eta_1$  à partir des courbes expérimentales ?
3. Des modèles hydrodynamiques sophistiqués conduisent à  $\eta(\omega \rightarrow 0) = \mu(1 + 2.5\Phi + 184\Phi^2)$ ,  $\eta(\omega \rightarrow \infty) = \mu(1 + 2.5\Phi + 74\Phi^2)$  et  $G'(\omega \rightarrow \infty) = 88 \frac{D_0}{a^2} \mu \Phi^2$ , où  $D_0$  est le coefficient de diffusion. Commentez.

## VI La machine de force : mesure de la longueur de glissement

La machine de force est une méthode expérimentale qui permet de mesurer la viscosité et l'élasticité d'un liquide en très petite quantité. Le liquide est déposé entre une plaque et une sphère (Figure 11).

Une oscillation  $h(t) = h_0 + \delta h \cos \omega t$  est appliquée à la sphère et l'on mesure la force nécessaire pour imposer ce déplacement. Ceci permet d'extraire la viscosité complexe du liquide  $\eta^* = \eta' - i\eta''$

1. Pour déterminer le profil de vitesse au centre de la sphère, on utilise l'équation de Stokes. Justifier ce choix sachant que  $h_0 \ll R$  où  $R$  est le rayon de la sphère.
2. Quelles sont les conditions aux limites aux parois solides ?
3. Calculer le profil de vitesse  $u_r(z)$  puis la vitesse moyenne  $u_m$  au centre en fonction du gradient de vitesse  $\frac{\partial P}{\partial r}$ .
4. Justifier que la vitesse moyenne  $u_m$  peut aussi s'écrire  $\frac{r}{2h(r)}V$  avec  $V = \frac{\partial h}{\partial t}$  la vitesse d'approche de la sphère.

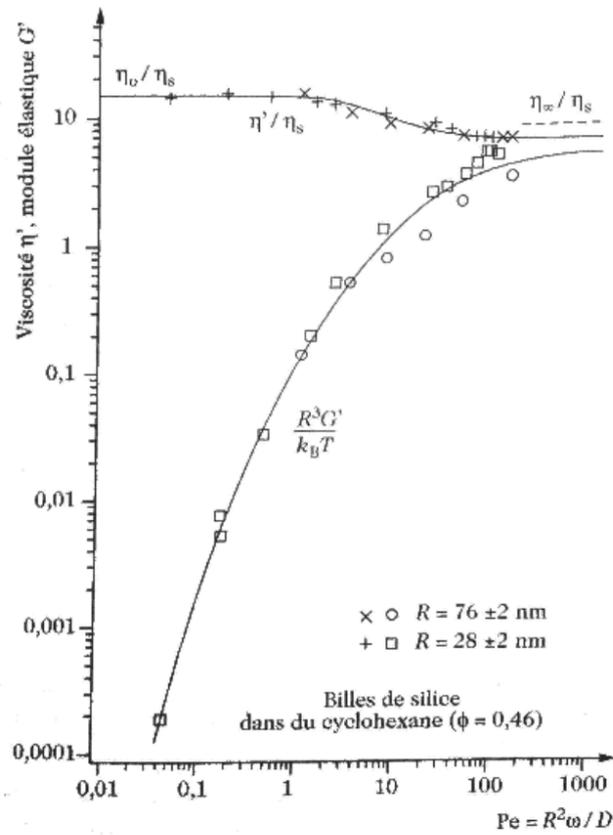


Figure 7.31. Viscosité  $\eta'$  et module élastique  $G'$  en fonction du nombre de Péclet [Mellena et al. 1987].

FIGURE 10 – Mesure de la viscosité et du module élastique d'une suspension en fonction du nombre de Pecllet et donc du cisaillement.

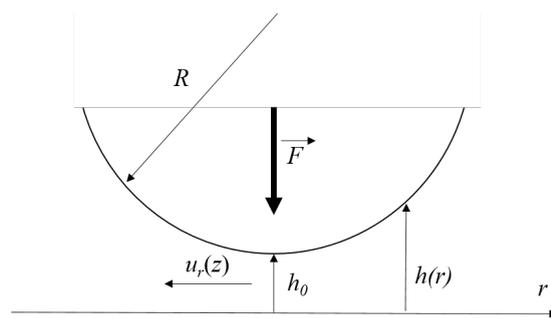


FIGURE 11 – Schéma de la machine de force.

5. En déduire le profil de pression  $P(r)$  en intégrant le gradient entre  $r$  et  $a$ , le rayon de la flaque de liquide. On fera tendre  $a$  vers l'infini. Dans une approximation parabolique, on écrira  $h(r) = h_0 + \frac{r^2}{2R}$
6. En déduire que la force  $F(r)$  appliquée à la flaque s'écrit  $F(r) = \frac{6\pi\eta R^2 V}{h_0}$ .

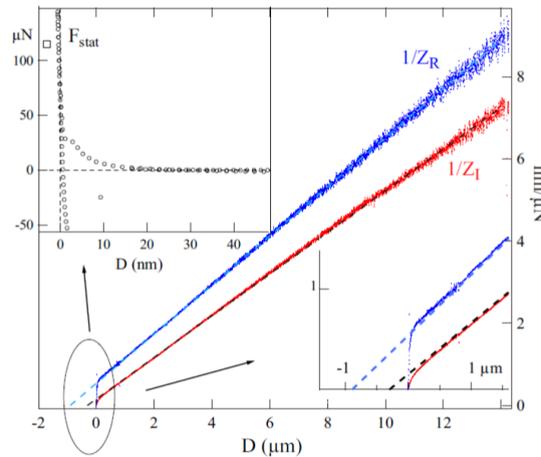


FIGURE 12 – Mesure de la réponse du liquide par la machine de force. Variation de  $\frac{1}{Z_R}$  et  $\frac{1}{Z_I}$  en fonction  $h_0$  (noté  $D$  dans cette publication).

7. On mesure la partie réelle et la partie imaginaire de la force et on note  $Z_R = \text{Re}\left(\frac{F}{\delta h}\right)$  et  $Z_I = \text{Im}\left(\frac{F}{\delta h}\right)$ . Le résultat est tracé sur la courbe de la figure 12. Commenter.
8. En réalité, pour bien décrire le phénomène, il faut introduire une longueur de glissement  $b$  qui est la distance à la paroi à laquelle le profil de vitesse s'annule. Cela revient à utiliser une condition aux limites  $u_r(-b) = u_r(h+b) = 0$  et donc à remplacer  $h$  par  $h+b$  dans l'expression de la force. Commenter la courbe obtenue (Figure 12). Cette technique a permis de mesurer de nombreuses longueurs de glissement (Figure 13).

## VII Viscoélasticité d'un polymère fondu

La clef de la description des polymères fondus réside dans le enchevêtrements. Ce sont eux qui sont à l'origine de l'élasticité et eux qui vont piloter le temps de désenchevêtrement. Soit un polymère flexible considéré comme Gaussien :  $a$  est la taille d'un monomère,  $N$  est le nombre de monomères par chaîne,  $N_e$  est le nombre moyen de monomères entre deux enchevêtrements.

1. Le module élastique de ce polymère est typiquement  $G = \frac{k_B T}{l_e^3}$  où  $L_e$  est la distance entre enchevêtrements. Estimez  $G$  en prenant  $N_e = 100$ . Est ce que l'ordre de grandeur vous paraît satisfaisant ? Comment  $G$  dépend-il du nombre de monomères  $N$  ?
2. On peut remonter à la viscosité *via* le temps de désenchevêtrement. Voici le modèle de reptation proposé par De Gennes : dans ce modèle, la chaîne est engagée dans un tube défini par les enchevêtrements dans laquelle elle est empêtrée, elle va donc devoir diffuser dans ce tube jusqu'à perdre la mémoire des enchevêtrements dans lesquels elle était empêtrée au départ, même si elle en retrouve d'autres... Ce temps de diffusion est donné par  $\tau = \frac{L^2}{2D}$  où  $L$  est la longueur du tube et  $D$  le coefficient de diffusion de la chaîne dans le tube. Montrez que

$$L \simeq \frac{aN}{\sqrt{N_e}}$$

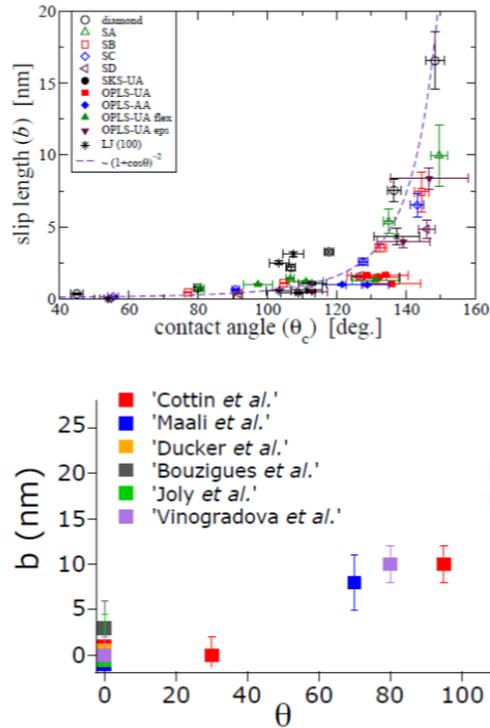


FIGURE 13 – Mesures de différentes longueurs de glissement grâce à la machine de force.

3. Le coefficient de diffusion  $D$  s'exprime comme  $\frac{kT}{\xi}$  où  $\xi$  est le coefficient de frottement de la chaîne dans le tube. Justifiez que

$$D \simeq \frac{kT}{3\pi\eta_0 N_A}$$

où  $\eta_0$  est la viscosité du monomère. En déduire le temps de reptation  $\tau$ . En déduire la viscosité du système.

## VIII Arrêt de la dissolution d'une bulle dans un liquide

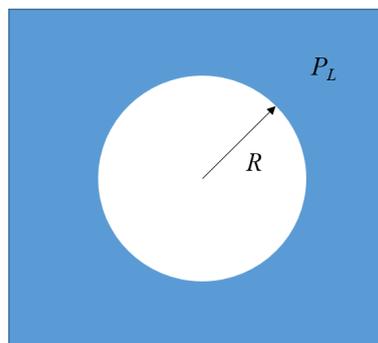


FIGURE 14 – Schéma d'une bulle dans un liquide.

1. Quelle est la pression  $P_B$  dans la bulle schématisée sur la Figure 14.
2. Calculer  $\frac{\partial P_B}{\partial R}$ .

3. La bulle se dissout petit à petit. Expliquer pourquoi.

On cherche un moyen de stopper cette dissolution.

4. Sur la figure 15 est schématisée la variation de la pression avec le rayon de la bulle. Identifier le cas correspondant au calcul que vous avez fait précédemment et le cas où la dissolution de la bulle est stoppée ? Dans le deuxième cas, expliquer ce qu'il se passe pour une bulle de rayon inférieur ou supérieur à  $R_0$ .

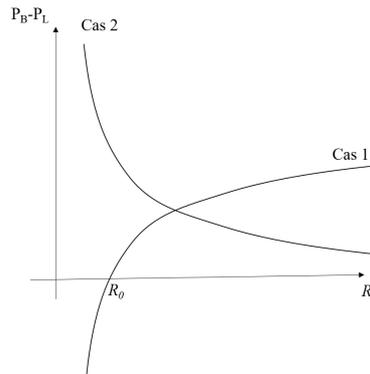


FIGURE 15 – Allure de l'évolution de la pression avec le rayon de la bulle dans deux cas différents.

5. Pour se trouver dans ce second cas, il faut que la bulle soit recouverte de particules qui permettent que la tension de surface varie avec la surface de la bulle. On note  $\gamma(R)$  cette tension de surface et on introduit l'élasticité de surface  $E_s$

$$\gamma(R) = \gamma_0 + E_s \ln \frac{A - A_0}{A_0} \quad (1)$$

qui donne la variation de la tension de surface avec l'aire de la bulle  $A$ .  $A_0$  est l'aire de la bulle pour laquelle la tension de surface vaut  $\gamma_0$ .

Dans ce cas, calculer  $\frac{\partial \gamma}{\partial A}$  et en déduire  $\frac{\partial \gamma}{\partial R}$ .

6. Montrer que

$$\frac{\partial P_B}{\partial R} = \frac{2}{R^2} (2E_s - \gamma) \quad (2)$$

7. Quelle est la condition sur  $\frac{\partial P_B}{\partial R}$  pour être dans le cas de la figure 15 où la dissolution de la bulle est stoppée ?

8. Quelle est la condition sur  $E_s$  et  $\gamma_0$  pour être dans ce cas ?

9. Initialement, la bulle a un rayon  $R_i = 1$  mm. Calculer la valeur de  $R_0$  de la bulle une fois que la dissolution est stoppée. Qu'est il arrivé à la bulle ? On prendra  $\gamma_0 = 35$  mN/m et  $E_s = \gamma_0$ .