

COMPTE RENDU DE LEÇON DE CHIMIE

-

PRÉPARATION À L'AGRÉGATION DE PHYSIQUE DE L'ENS PARIS-SACLAY

BENHAMOU-BUI Benjamin
PLO Juliette

Leçon n°17

Solides cristallins



Présenté par Benjamin

Table des matières

1	Objectifs de la leçon	2
2	Introduction	2
3	Proposition de plan	3
3.1	Cristaux ioniques	3
3.1.1	Généralités	3
3.1.2	Structure cristalline	3
3.1.3	Confirmation expérimentale	3
3.2	Cristaux métalliques	3
3.2.1	Généralités	3
3.2.2	Structure cristalline	3
3.2.3	Les alliages	3
4	Conclusion et ouverture	4
5	Expériences, animations, simulations	4
6	Choix pédagogiques	4
7	Questions posées	5
8	Remarques et critiques	5
9	Bibliographie et exercices	5

1 Objectifs de la leçon

Conformément aux programmes en vigueur : « Les éléments de description microscopique relatifs au « modèle du cristal parfait » sont introduits lors de l'étude des solides sur l'exemple de la maille cubique faces centrées (CFC), seule maille dont la connaissance est exigible. Cet ensemble d'outils descriptifs sera réinvesti pour étudier d'autres structures cristallines dont la constitution sera alors fournie à l'étudiant. ». Le fait de n'aborder que les réseaux cubique simple et cubique centré ne respecte donc pas du tout les programmes de CPGE. (2016)

1.2 - Des édifices ordonnés : les cristaux	
L'organisation moléculaire étant déjà connue, ce thème aborde une autre forme d'organisation de la matière : l'état cristallin (qui revêt une importance majeure, tant pour la connaissance de la nature - minéraux et roches, squelettes, etc. - que pour ses applications techniques). La compréhension de cette organisation au travers d'exemples choisis mobilise des connaissances sur la géométrie du cube. Elle fournit l'occasion de développer des compétences de représentation dans l'espace et de calculs de volumes.	
Savoirs	Savoir-faire
Le chlorure de sodium solide (présent dans les roches, ou issu de l'évaporation de l'eau de mer) est constitué d'un empilement régulier d'ions : c'est l'état cristallin.	Utiliser une représentation 3D informatisée du cristal de chlorure de sodium. Relier l'organisation de la maille au niveau microscopique à la structure du cristal au niveau macroscopique.
Plus généralement, une structure cristalline est définie par une maille élémentaire répétée périodiquement. Un type cristallin est défini par la forme géométrique de la maille, la nature et la position dans cette maille des entités qui le constituent. Les cristaux les plus simples peuvent être décrits par une maille cubique que la géométrie du cube permet de caractériser. La position des entités dans cette maille distingue les réseaux cubique simple et cubique à faces centrées. La structure microscopique du cristal conditionne certaines de ses propriétés macroscopiques, dont sa masse volumique.	Pour chacun des deux réseaux (cubique simple et cubique à faces centrées) : <ul style="list-style-type: none">- représenter la maille en perspective cavalière ;- calculer la compacité dans le cas d'entités chimiques sphériques tangentes ;- dénombrer les atomes par maille et calculer la masse volumique du cristal.
Un composé de formule chimique donnée peut cristalliser sous différents types de structures qui ont des propriétés macroscopiques différentes. Ainsi les minéraux se caractérisent par leur composition chimique et leur organisation cristalline. Une roche est formée de l'association de cristaux d'un même minéral ou de plusieurs minéraux. Des structures cristallines existent aussi dans les organismes biologiques (coquille, squelette, calcul rénal, etc.).	Distinguer, en termes d'échelle et d'organisation spatiale, maille, cristal, minéral, roche. Les identifier sur un échantillon ou une image.
Dans le cas des solides amorphes, l'empilement d'entités se fait sans ordre géométrique. C'est le cas du verre. Certaines roches volcaniques contiennent du verre, issu de la solidification très rapide d'une lave.	Mettre en relation la structure amorphe ou cristalline d'une roche et les conditions de son refroidissement.
Prérequis et limites Les notions, déjà connues, d'entité chimique, de roche et de minéral sont remobilisées. L'objectif est de présenter l'organisation de la matière propre à l'état cristallin à partir d'exemples. La diversité des systèmes cristallins et des minéraux est seulement évoquée. La description de l'état cristallin est l'occasion d'utiliser les mathématiques (géométrie du cube et de la sphère, calculs de volumes, proportions) pour décrire la nature et quantifier ses propriétés.	

FIGURE 1 – Extrait du programme de première générale

L'objectif de la leçon est de faire réinvestir les outils et connaissances acquises sur la description du cristal parfait et l'exemple de la maille CFC mais aussi de les appliquer sur d'autres mailles primitives comme l'hexagonal compact. Elle a aussi pour but de mettre en évidence certaines propriétés propres aux différents types de solides et de faire le lien avec d'éventuelles applications.

2 Introduction

Niveau : CPGE

Prérequis :

- description d'un cristal parfait
- calculs de coordinence, compacité, masse volumique
- maîtrise de la structure CFC

Intro : La plupart de la matière qui nous entoure est solide mais possède pleins de caractéristiques différentes... blablabla... solides amorphes vs solides cristallins (qui nous intéressent ici) ...blablabla....

3 Proposition de plan

3.1 Cristaux ioniques

3.1.1 Généralités

- Slide détaillant la liaison ionique et ses caractéristiques d'un côté, les propriétés physiques des cristaux ioniques de l'autre.
- Exemples de cristaux ioniques (sel, CsCl...).

3.1.2 Structure cristalline

- Présentation du modèle de sphères dures avec un rayon différent pour les anions et les cations
- Slide de rappels sur les sites cristallins de la CFC
- Slide présentant la structure de type NaCl : CFC pour Cl^- et sites O pour Na^+
- Calcul en live : du motif, des coordinences, de la condition de contact, des conditions d'existence (insister sur la particularité ici des cristaux ioniques), de la masse volumique
- Slide présentant les types CsCl et ZnS
- Slide résumant les conditions d'existence des différents types de cristaux ioniques

3.1.3 Confirmation expérimentale

Présentation de la mesure de la masse volumique de NaCl pour remonter à son paramètre de maille.

Transition : On vient de voir un type de cristal à deux atomes mais il en existe à un atome : les cristaux métalliques (pas ouf)

3.2 Cristaux métalliques

3.2.1 Généralités

- Slide détaillant la liaison métallique et ses caractéristiques d'un côté, les propriétés physiques des cristaux métalliques de l'autre.
- Exemples de cristaux métalliques (Al, Mg...).

3.2.2 Structure cristalline

- Le modèle de sphère dure amène à deux types d'empilements : compact et non compact
- Animation montrant la construction des mailles CFC et hexagonal compact + slide de résumé
- Exemples de métaux : Al CFC, Mg hexagonal compact tout deux de compacité égale à 74%
- Slide montrant un empilement non compact : la cubique centrée
- Définition de l'allotropie
- Exemple du fer : CC à $T < 906^\circ C$ et CFC à $T > 906^\circ C$ + vidéo illustrative

3.2.3 Les alliages

- Définition d'un alliage et applications
- Alliage de substitution : définition + slide illustrative
- Alliage d'insertion : définition + slide illustrative
- Exemples d'alliages : acier/fonte alliages de fer et de carbone
- Expérience de dosage d'une pièce de laiton. On voulait faire ça avec une pièce de 10cts pour que ce soit plus concret mais la pièce ne rentrait pas dans le bicol :(

4 Conclusion et ouverture

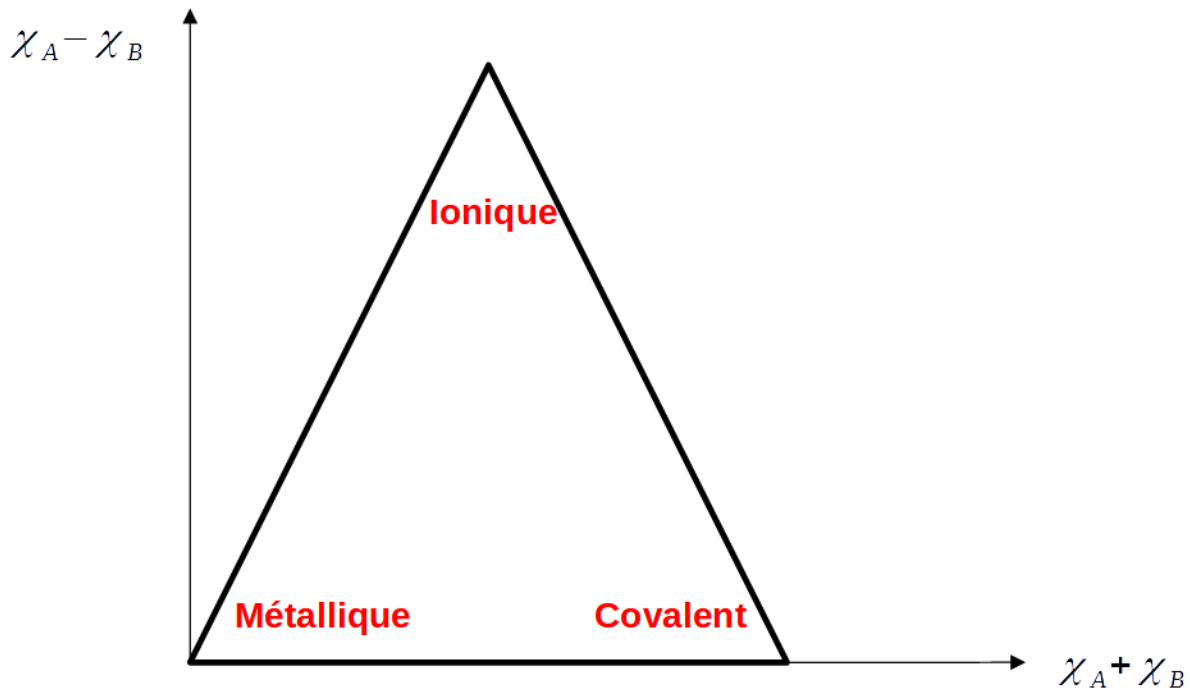


FIGURE 2 – Triangle de Ketelaar

Ouverture sur les cristaux covalents.

5 Expériences, animations, simulations

Mesure de la masse volumique de NaCl au pycnomètre : permet une mesure précise de la masse volumique de NaCl pour remonter à son paramètre de maille (dont la formule aura au préalable été établie). On doit obtenir un très bon OdG et ainsi valider la description du cristal.

Dosage du laiton : jolie manip, visuelle et qui demande pas mal de précautions. Dissolution de la pièce de laiton avec de l'acide nitrique (à 53 % !!!) puis dosage par étalonnage (absorbance) des ions Cu^{2+} .

Vidéo de recalescence du fer : vidéo illustrant le changement de phase du fer avec la température pour illustrer la notion d'allotropie.

Animation en ligne des empilements compacts : animation très bien faite montrant les empilements compacts (ABC et ABAB) puis comment obtenir les mailles CFC et hexagonale compact à partir de l'empilement

6 Choix pédagogiques

J'ai choisi d'aborder les cristaux ioniques et métalliques car ce sont les plus intéressants en terme d'applications et parce qu'ils possèdent un certain nombre de caractéristiques physique très différentes. J'ai aussi

choisi de développer un calcul sur le type NaCl pour réinvestir les connaissances sur la CFC mais dans un cas un peu plus compliqué d'une maille à deux atomes. J'aurais voulu développer les calculs sur l'hexagonal compact afin de faire des calculs classiques sur une maille nouvelle mais j'ai manqué de temps. Il faut faire soit l'un soit l'autre à mon sens.

7 Questions posées

Pourquoi à votre avis avoir introduit les cristaux en première ? : pour aborder les énergies vertes avec les panneaux photovoltaïques

Qu'est ce qu'un défaut dans un cristal ? Connaissez vous des applications ? : Lacunes dans un cristal ou insertion d'un atome étranger. Semi-conducteurs dopés N ou P.

Avez-vous une idée d'OdG entre rayons anionique et cationique ? : on peut prendre l'image d'une boule de pétanque et d'un cochonnet

Quelles sont les sources d'incertitudes sur la mesure au pycnomètre ? : lecture sur la balance, température (dilatation du verre et du solvant)

Comment caractériser une liaison ? : parler de sa directivité

Comment expliquer les incertitudes aux élèves ? : heuuuuuuuuu

Comment remonter à la teneur en Zinc du laiton sans mesurer celle du Cuivre ? : faire un dosage par complexation avec de l'EDTA

8 Remarques et critiques

- Parler de la directivité des liaisons
- Mettre le triangle de Ketelaar au début et s'en servir comme fil rouge
- Être bien au point avec les mesures de sécurité du dosage du laiton
- Être bien au clair de l'avantage de l'utilisation du pycnomètre par rapport à une verrerie classique
- Être bien au clair de pourquoi on utilise du cyclohexane comme solvant et mesurer sa masse volumique au pycno plutôt que de prendre une valeur tabulée afin de limiter les incertitudes (on mesure la masse volumique du solvant dans nos conditions expérimentales)
- J'ai manqué de temps sur cette leçon, pour faire rentrer tout ça on peut : gagner du temps sur la manip pycnomètre en ayant préparé la dose de NaCl au préalable et gagner en aisance bien sûr ! :)

9 Bibliographie et exercices

cours de Marie Masson

cours perso de PCSI