

LC 18 Titre : Solides Cristallins

Présentée par : Théo Cartier dit Moulin

Correcteur : Aurélien Bailly

Date : 13/12/2018

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

La description des solides cristallins se scinde en « plusieurs parties » : une première partie vise à décrire la géométrie des cristaux (définition maille, réseau, nœud, motif, cfc ...), une autre partie s'intéresse aux propriétés macroscopiques, dont on peut faire le lien avec la nature de la liaison au sein du cristal et/ou la description de la maille.

Les définitions usuelles (cristal, réseau, motif, nœud etc) et l'étude de l'empilement cfc (structure, définitions compacité, masse volumique etc) doivent être traités sur un exemple concret directement. Le cas classique consiste à décrire la maille et les définitions associées sur les solides métalliques (or, argent ou autre).

Les alliages sont intéressants à présenter car ils montrent que l'on peut moduler la propriété du matériau en fonction des pourcentages relatifs des éléments. Les alliages de l'acier étant l'exemple le plus parlant et le plus appliqué dans la vie courante (voir **Schott** PCSI tout-en-un).

Il est nécessaire de faire un lien entre la structure d'un matériau (et son modèle de liaison) et ses propriétés, lien qui apparaît explicitement dans le programme MPSI. Ce lien peut être fait sur tous les types de cristaux (moléculaire, covalent, ionique, métallique) ou sur un ou plusieurs de votre choix, en fonction de ce que vous souhaitez présenter dans la leçon. L'étude graphite / diamant est un très bon choix qui permet de relier la structure de la maille avec les propriétés mécaniques et de conduction électrique.

La leçon peut être présentée de différentes façons, mais il faut au moins avoir les 3 éléments suivants : description du modèle du cristal parfait, description de la maille cfc (et définitions associées), description des propriétés d'un solide et lien avec sa structure.

La description des modèles de liaison peut être faite (dans la leçon présentée ils ont été mis en prérequis), il faut alors mettre l'accent sur l'électronégativité, qui nous permet de catégoriser les solides (ionique, moléculaire, covalent métallique).

Cette leçon est longue, et il faut bien écrire les définitions au tableau (éviter de trop regarder ses notes sur les définitions). De même pour les formules de compacité et masse volumique, bien écrire au tableau l'expression de base puis détailler le calcul.

C'est une leçon pauvre en manipulation, mais il y en a tout de même quelques-unes possible qu'il faudra donc bien exploiter.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan proposé était le suivant :

Niveau choisi pour la leçon : CPGE

Prérequis: Liaisons chimiques métallique, covalentes et ionique, liaison de VdW

Intro : 2 états solides -> amorphe et cristallin

Kepler -> étude des flocons de neige qui ont des géométries particulières

I. Modèle, définitions

1. Construction du modèle

Définitions du cristal parfait et d'un réseau

projection : - illustration d'un réseau tripériodique

- les 7 différents cristallins de Bravais

vecteur de translation $\mathbf{t} = u.\mathbf{a} + v.\mathbf{b} + w.\mathbf{c}$

définition d'une maille

projection : exemples de mailles multiple, simple, conventionnelle et primitive 2D

définition d'un motif

CRISTAL = RESEAU + MOTIF

Projection : manipuler un cfc avec le logiciel VESTA

2. Synthèse de CuO

Manipulation : synthèse de CuO

II. Etude d'un cristal compact

Hypothèses : sphères dures + compacité maximale

Projection : seuls empilements possibles ABA et ABC obtenus pour une compacité maximale pour le cfc + mise en évidence avec VESTA

Définitions de population et coordinence ex : coordinence de Au/Au = 12 (cfc)

AN : trouver la valeur du paramètre de maille de Ca qui cristallise dans une maille cfc à partir de sa masse volumique : $a_{\text{calcul}} = 555 \text{ pm}$ et $a_{\text{exp}} = 556 \text{ pm}$.

Définition de la compacité

Condition de tangence : $a.\sqrt{2} = 4r$ avec r = rayon des atomes

AN : pour le cfc $c = 0,74$ i.e. 26% d'espace libre non occupé (en utilisant condition de tangence)

Projection : sites interstitiels octaédrique et tétraédrique et nombre de sites par maille

III. Diversité des cristaux et des propriétés

1. Les alliages

Alliages d'insertion :

Acier : C et Fe \rightarrow %C < 0,25% carrosserie, résistant
 \rightarrow %C > 2% fonte, lourd, cassant et dur

Alliages de substitution :

Cu et Ag \rightarrow $r_{\text{Ag}} = 144 \text{ pm}$ et $r_{\text{Cu}} = 128 \text{ pm}$ donc occupation des sites interstitiels impossibles

2. Influence de l'agencement

Définition de variétés allotropiques

Exemple du graphite et du diamant, présentation

Projection :

- graphite = empilement de graphène
- maille du diamant avec VESTA \rightarrow liaisons covalentes entre les atomes de la maille et les atomes des sites interstitiels \rightarrow matériau le plus dur que l'on connaisse
- cristal de NaCl : friction aisée entre les plans de Cl qui « roulent » sur les plans de Na

Conclusion : défauts donnent de nouvelles propriétés + existence de cristaux moléculaires (glace)

Le plan proposé convient, néanmoins la synthèse de l'oxyde de cuivre fait un peu artificiel, on n'utilise pas les notions présentées pour étudier cet oxyde et on ne tire rien de concret de cette synthèse. Si vous souhaitez garder cette synthèse, il faut bien la justifier (je ne dis pas qu'il faut l'enlever, elle permet de montrer quelques phases de manipulation, néanmoins il faut bien justifier l'intérêt de montrer cette expérience).

Il faut garder un seul cristal pour la description du cfc, car ici la description s'est faite sur l'or et l'application numérique sur le calcium ce qui est un peu bizarre.

L'idée de ce plan est d'avoir mis les modèles de liaisons en prérequis et de se concentrer sur la structure/ propriétés des solides. Cela est une très bonne initiative car on gagne du temps et la leçon reste cohérente, et on a toute une partie consacrée aux propriétés des solides (partie la plus intéressante).

Un cristal de sulfate de cuivre a été présenté en introduction mais on n'est pas revenu dessus par la suite. Cette introduction peut être accompagné d'une vidéo montrant la formation des cristaux

<https://www.youtube.com/watch?v=ypZtH0mvPxE>

Je propose qu'en conclusion, la température de fusion de ce cristal soit mesurée : 110°C selon la littérature. Or ce solide étant a priori un cristal ionique, on s'attend plutôt à une température de fusion élevée (pour comparaison, $T_{\text{NaCl}} = 801^\circ\text{C}$). Cela permet alors une ouverture sur la pertinence des modèles de liaisons (solide ionique, covalente, métallique, moléculaire) : ce sont des modèles qui ne conviennent qu'à certains solides, la plupart des cristaux sont en réalité décrits par un mélange de ces modèles. Ainsi, le sulfate de cuivre n'est pas 100% ionique,

expliquant une température de fusion faible. Le triangle de Ketelaar est un graphique permettant de prévoir le caractère de la liaison en fonction de l'électronégativité des éléments. Vous trouverez un schéma de ce triangle dans le livre Chimie³ de **Burrows** (voir refs + bas). Cette représentation n'est pas au programme, mais il n'est pas non plus aberrant d'en parler (c'est un graphique qui ne représente aucune difficulté de compréhension / lecture).

***Remarque** : Théo a essayé de mesurer la température de fusion des cristaux de sulfate de cuivre synthétisé par sur-saturation mais les cristaux n'ont pas fondu sur le banc Kofler même pour $T > 200^{\circ}\text{C}$. Ce constat est peut-être dû au fait que les cristaux contiennent beaucoup d'eau (il y a peut-être une autre explication). Dans ce cas là, pour la température de fusion je vous suggère de la mesurer sur du sulfate de cuivre commercial.*

Lors de la définition de la population d'une maille, il faut bien dire que c'est le nombre d'atomes propres à la maille. Dire que c'est « le nombre d'atomes dans la maille » peut porter à confusion pour les élèves (donc peut vous être reproché par le jury).

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

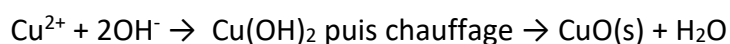
Il faut être très rigoureux sur les définitions, et avoir le bon formalisme de vocabulaire : bien distinguer réseau, motif, maille, nœud etc.

Pour présenter les solides / maille, vous pouvez utiliser le logiciel VESTA comme cela a été fait pendant la leçon, ou le logiciel ChimGene (disponible sur les ordi de Montrouge, à l'agreg et téléchargeable au lien suivant <https://chimsoft.com/chimsoft/chimgene/telecharger-chimgene>). Ce sera très bien vu par le jury (car les logiciels sont trop peu utilisés), et cela permet une représentation + aisée des mailles (+ gain de temps). En revanche, il ne faut pas construire les solides sur le logiciel devant le jury, il faut avoir les mailles déjà prêtes.

Il faut appuyer votre leçon avec des schémas clairs, vous en trouverez dans le livre de Schott PCSI tout-en-un. Il vous suffit de prendre en photo les schémas qui vous intéressent et de les mettre sur powerpoint, en n'oubliant pas de citer la source.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Synthèse de CuO



On mélange du sulfate de cuivre avec de l'hydroxyde de sodium qui donne $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (noir), puis on chauffe avec un décapeur thermique pour former CuO(s)

Rien de particulier à dire ...

Expérience 2 : Essorage de CuO obtenu puis caractérisation avec HCl

Essorage sur Buchner du solide l'expérience précédente.

Une fois CuO récupéré, on dissout le solide dans HCl. On obtient une solution bleue, liée à la présence de Cu^{2+} solvaté par l'eau.

Cette expérience qualitative n'est pas vraiment caractérisation, pour dire que l'on obtient Cu^{2+} on peut à la limite mesurer le coefficient d'absorption molaire de la solution obtenue et comparer avec celui de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Néanmoins, cela n'apporte rien à la leçon et comme je l'ai dit plus haut fait un peu artificiel (on fait ça juste pour faire une manip ...)

Expérience 3 : Cristallisation du sulfate de cuivre.

On dissout dans de l'eau du sulfate de cuivre, jusqu'à atteindre la saturation. On sature alors la solution en rajoutant + de sulfate de cuivre. Puis on chauffe pour solubiliser l'excès. En laissant refroidir, on obtient des cristaux de sulfate de cuivre.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

« Quelle démarche pouvez-vous mettre en œuvre pour illustrer les valeurs de la République ? »

Cette question a été posée tel quel par un inspecteur à un oral d'agrégation. A priori, il n'est pas évident d'y répondre car mal posée et mal définit.

Pour réussir à répondre correctement, il faut commencer par définir les valeurs de la République. J'ai trouvé sur eduscol les valeurs suivantes : liberté, égalité, fraternité ; laïcité ; refus de toutes les discriminations.

Je pense que proposer des démarches pour illustrer la laïcité et le refus de toutes les discriminations est compliqué, et n'est pas attendu (cela me paraît difficile en pratique pour un professeur de physique-chimie de mettre en œuvre des démarches pour ça).

Dans le cadre du cours de physique-chimie, on peut proposer d'illustrer liberté et fraternité avec des travaux de groupes (présentation en groupe, sur un sujet scientifique en lien avec le cours que les élèves sont libres de choisir).

Pour fournir plus d'éléments à la réponse, on peut dire que les valeurs de la République passent aussi par la formation des élèves en tant que citoyen de la République. Les éléments à fournir deviennent alors plus faciles, car le cours de physique-chimie s'y prête bien : on fait des hypothèses que l'on vérifie par l'expérience, on s'interroge sur la pertinence des résultats, on remet en cause ce que l'on trouve etc... On peut (pourquoi pas) proposer comme démarche une discussion sur la théorie du complot (en lien avec le cours, par exemple sur le nucléaire, ou lors de la mécanique sur la Terre plate ...).

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Schott Chimie PCSI tout-en-un, chapitre 09

Grecias Compétences Prépa 1^{ère} année Chimie PCSI

Burrows Chimie³ Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique

Autre manipulation possible : Recalescence du fer. On peut observer (par un changement de la longueur du fil lié à la variation de la masse volumique) la transition du fer alpha au fer gamma en chauffant un fil de fer alpha. Cette manip est qualitative car avec le matériel disponible on accède difficilement au volume et à la masse du fer. La manip est décrite dans vos TP de physique (TP physique série III « transition de phase » selon le compte rendu de 2016-2017).

LC 18 Titre : Solides cristallins

Présentée par : Théo Cartier dit Moulin

Correcteur : Aurélien Bailly

date : 13/12/2018

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie Minérale	Châtelet		
Dunod Chimie PCSI et SI	Sanz		

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon</u> : CPGE</p> <p><u>Prérequis</u>: Liaisons chimiques métallique, covalentes et ionique, liaison de VdW</p> <p>I. Modèle, définitions II. Etude d'un cristal compact III. Diversité des cristaux et des propriétés</p> <p><u>Intro</u> : 2 états solides -> amorphe et cristallin Kepler -> étude des flocons de neige qui ont des géométries particulières</p> <p>I. Modèle, définitions</p> <p>1. <i>Construction du modèle</i> Définitions du cristal parfait et d'un réseau <u>projection</u> : - illustration d'un réseau triperiodique - les 7 différents cristallins de Bravais vecteur de translation $\mathbf{t} = u.\mathbf{a} + v.\mathbf{b} + w.\mathbf{c}$ définition d'une maille <u>projection</u> : exemples de mailles multiple, simple, conventionnelle et primitive 2D définition d'un motif CRISTAL = RESEAU + MOTIF</p> <p><u>Projection</u> : manipuler un cfc avec le logiciel VESTA</p>

2. Synthèse de CuO

Manipulation : synthèse de CuO

II. Etude d'un cristal compact

Hypothèses : sphères dures + compacité maximale

Projection : seuls empilements possibles ABA et ABC obtenus pour une compacité maximale pour le cfc + mise en évidence avec VESTA

Définitions de population et coordinence ex : coordinence de Au/Au = 12 (cfc)

AN : trouver la valeur du paramètre de maille de Ca qui cristallise dans une maille cfc à partir de sa masse volumique : $a_{\text{calcul}} = 555 \text{ pm}$ et $a_{\text{exp}} = 556 \text{ pm}$.

Définition de la compacité

Condition de tangence : $a \cdot \sqrt{2} = 4r$ avec r = rayon des atomes

AN : pour le cfc $c = 0,74$ i.e. 26% d'espace libre non occupé (en utilisant condition de tangence)

Projection : sites interstitiels octaédrique et tétraédrique et nombre de sites par maille

III. Diversité des cristaux et des propriétés

1. Les alliages

Alliages d'insertion :

Acier : C et Fe $\rightarrow \%C < 0,25\%$ carrosserie, résistant
 $\rightarrow \%C > 2\%$ fonte, lourd, cassant et dur

Alliages de substitution :

Cu et Ag $\rightarrow r_{\text{Ag}} = 144 \text{ pm}$ et $r_{\text{Cu}} = 128 \text{ pm}$ donc occupation des sites interstitiels impossibles

2. Influence de l'agencement

Définition de variétés allotropiques

Exemple du graphite et du diamant, présentation

Projection :

- graphite = empilement de graphène
- maille du diamant avec VESTA \rightarrow liaisons covalentes entre les atomes de la maille et les atomes des sites interstitiels \rightarrow matériau le plus dur que l'on connaisse
- cristal de NaCl : friction aisée entre les plans de Cl qui « roulent » sur les plans de Na

Conclusion : défauts donnent de nouvelles propriétés + existence de cristaux moléculaires (glace)

Questions posées

- La liaison ionique peut rentrer des les liaisons chimiques ?
- Quand voit-on les différentes liaisons lors d'une progression pédagogique ?
- Exemples d'autres oxydes de cuivre ?
- Quelques mots sur la diffraction par rayons X ?
- Lors de votre expérience, était-ce réellement une caractérisation ?
- Pourquoi une solution de Cu est bleue ?
- Pour les bilans, quelle est la différence entre « = » et « -> » ?
- Pour quelle raison le cristal doit maximiser sa compacité ? Quelle serait la valeur du paramètre de maille
- « Population = nb d'atomes dans la maille » n'est pas une définition qui porte à confusion pour un étudiant ?
- Pourquoi avoir pris l'exemple de la structure de l'Au et avoir fait le calcul du paramètre de maille pour Ca ?
- Il ne manquerait pas la définition de la masse volumique ? Sa définition aurait déjà été vue avant ?
- Connaissez-vous d'autres types d'alliages ? Qu'est-ce que l'acier inox ?
- Qu'est-ce que l'échelle de Mohr ? C'est au programme ?
- Le terme de dureté peut avoir été vue avant ?
- Pourquoi le diamant existe alors qu'il est métastable ?
- Au niveau entropique, est-ce que le cristal parfait est stable et peut exister ?
- Exemples de défauts ? Qu'est-ce qu'ils apportent ?

Commentaires

- Exploiter le cristal de sulfate de cuivre formé
- Utiliser VESTA est une bonne idée, surtout que ça permet d'éviter de perdre du temps à dessiner les mailles
- Mieux vaut caractériser par température de fusion le sulfate de cuivre plutôt que faire une pseudo-caractérisation de CuO par ajout de HCl
- Population = nb d'atomes PROPRES à la maille
- Définir le paramètre de maille et la masse volumique
- Mieux vaut traiter le cristal de Ca seulement plutôt que de présenter Au et de faire le calcul de Ca
- III. à ne surtout pas bâcler car contient les choses intéressantes, c'est mieux d'y arriver plus vite, si tant est que ce soit possible
- Ne pas parler d'échelle de Mohr
- L'hypothèse de « compacité maximale » est litigieuse. Mieux vaut s'en tenir à l'hypothèse de sphères dures
- Ouverture : un cristal réel est un mélange des
- La liaison ionique n'est pas une liaison chimique, qui correspond à la liaison covalente dans le jargon
- Leçon et plan bien menés

Expérience 1 - Titre : Synthèse de CuO

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$ puis $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$

mélange de NaOH avec $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ (bleu) qui donne $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (noir) par chauffage avec décapeur thermique

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip : 2min

Expérience 2 - Titre : Essorage du CuO obtenu puis caractérisation avec HCl

Référence complète : Le Chatelais

Équation chimique et but de la manip :

Essorage sur Buchner du solide obtenu.

L'ajout de HCl à un échantillon du produit obtenu permet de retrouver du Cu^{2+} , c'est à dire que la solution obtenue est bleue.

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip : 3min

Expérience 3 - Titre : Cristallisation du sulfate de cuivre

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Montrer le résultat d'une cristallisation à partir de CuSO_4 en sur-saturation dans de l'eau chauffée puis refroidie à T_{ambiant}

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel : Caractérisation possible par température de fusion (110°C)

Phase présentée au jury :

Durée de la manip : 1H30 en préparation

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Quelle démarche pouvez-vous mettre en œuvre pour illustrer les valeurs de la République ?

Réponse proposée :

Travaux de groupes, laisser les élèves choisir des sujets d'exposé

Commentaires du correcteur :