

Leçon présenté par Lucile BRIDOU
Mardi 12 novembre 2019

Domaine : Phases condensées
Thème : Solides métalliques
Élément imposé : Les alliages

Correction de la leçon de Chimie :

Solides métalliques

★ Plan présenté :

I. Propriétés des solides métalliques

- I.A. Description des propriétés
- I.B. Modèle du gaz d'électrons

II. Les alliages

- II.A. Cristallographie des alliages
- II.B. Modification des propriétés

Prérequis présentés :

Niveau : L2

Prérequis : - Conductivité thermique et électrique (secondaire)

- Mécanique quantique (équation de Schrödinger, électron dans un puit de potentiel infini, propriété ondulatoire des électrons) (L2)
- Cristallographie (maille élémentaire, compacité, structure CFC, sites interstitiels, empilement de sphères dures et compactes) (L1)
- Module d'Young (L1)
- Oxydoréduction (L1)
- Diagramme binaire (L2)

★ Commentaires généraux sur la prestation

Lucile a présenté une bonne leçon, malgré un thème de prime abord vague et complexe à traiter. Son discours fut fluide et pertinent, donnant lieu à une prestation orale de bonne qualité. La tenue du tableau fut très bonne, on ne peut qu'encourager Lucile à poursuivre ainsi. Les points suivants décrivent alors quelques pistes à suivre pour améliorer la présentation et son contenu.

• **Dynamisme et tempo de la leçon :** Il est important d'arriver à imposer un tempo dès les premières secondes de la leçon, pour montrer au jury que vous êtes plein(e) de dynamisme et de motivation. Cela a un peu manqué à Lucile, qui sans doute sous le stress semblait un peu déstabilisée lors de l'introduction. Heureusement cela n'a pas duré et une fois la leçon démarrée, cela n'y paraissait plus et un bon rythme fut pris. Vigilance donc à ne pas trop s'attarder sur le début de vos leçons et à faire en sorte que votre discours introductif soit accrocheur et le plus fluide possible, car c'est le début et la fin des leçons que l'on retient in fine en tant que jury, et c'est précisément à ces moments-là que l'on se fait une idée du candidat.

• **Équilibre et contenu manquant dans la leçon :** Tout d'abord, je pense qu'il est essentielle de donner la **définition IUPAC d'un métal** en introduction, avant même de parler de ses propriétés, pour bien définir de quoi on parle.

Dans sa leçon, Lucile a voulu rétablir le modèle de Sommerfeld en vue d'expliquer les propriétés des métaux, énoncées au début de la leçon. En soi cela est une bonne idée, mais trop de temps fut passé sur le développement mathématique, et pas assez sur l'aboutissement de ce dernier, à savoir son utilisation pour expliquer les propriétés des métaux : c'est dommage, **l'inverse aurait été préférable.**

En outre, en terme de contenus, j'attendais à voir deux ou trois autres points qu'il me semble important d'évoquer dans cette leçon. Il aurait été ainsi bon d'évoquer la **théorie des bandes**, d'autant plus que l'existence d'un continuum énergétique à la place de niveaux énergétiques discrets au sein des métaux a été évoqué lors de la présentation du modèle du gaz d'électrons libres. Je vous conseille pour cela "*L'indispensable en liaisons chimiques*" de Bonardet p72 ou le PUF PC 2e année de Levecque, chapitre 10 p237. Par ailleurs, attention à la définition du niveau de Fermi (*à 0K, les électrons occupent tous les niveaux d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi, dont la valeur est caractéristique du cristal considéré*), définition qui permet d'ailleurs également de se ramener à la théorie des bandes, en définissant à la suite de cela ce qu'est la bande de valence et la bande de conduction et les notions d'isolant ou de conducteur...

Il manquait également une discussion importante autour de ce qu'est la **liaison métallique**, qui devrait pourtant être au cœur du sujet. J'entends par là de parler de l'énergie de cohésion d'un cristal métallique, qui est du même ordre de grandeur que l'énergie d'une liaison covalente, et qui peut être estimée à partir de l'enthalpie de sublimation (ou d'atomisation) d'un solide métallique. Cela permet surtout de montrer qu'il y a une relation linéaire entre cette enthalpie de sublimation et la température d'ébullition du corps considéré. On peut alors parler d'autres propriétés des métaux : on voit que le mercure a, du fait d'une enthalpie de sublimation faible une **température d'ébullition** faible, et on peut expliquer sa volatilité à partir de cela et insister sur sa forme liquide à température ambiante. A l'opposé, on peut parler du tungstène qui lui a une faible volatilité (haute enthalpie de sublimation et haute température d'ébullition), qui explique pourquoi on l'utilise comme filament dans les lampes à incandescence (voir le graphique de "*L'indispensable en liaisons chimiques*" de Bonardet p73).

La définition d'un alliage est à compléter et était malheureusement écrite incomplètement au tableau (même si dite à l'orale de manière plus complète). Voici celle que je donnerais : "*composé à caractère métallique résultant de l'incorporation à un métal d'un ou plusieurs éléments simples, métalliques ou non, en vue d'améliorer certaines propriétés initiales du métal*". Il manquait ensuite la notion très importante de **solution solide** quand on évoque les deux types d'alliages (par substitution (parler de **surstructure** possible aussi dans ce cas là) ou d'insertion).

• **Supports - Tableau et soin des slides vidéo-projetées :**

Lucile a utilisé une ressource en ligne très intéressante pour visualiser les structures cristallines évoquées pour introduire les alliages (<http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/>

Pedago/physique/02/cristallo/cubicfc.html), je ne peux que vous encourager à faire de même.

Pour le reste, les **slides vidéo-projetées sont à affiner et à corriger**, beaucoup d'erreurs non négligeables s'étant glissées dedans. Par exemple, les potentiels redox de métaux étaient donnés, sans unité ni précision sur la référence (V/ENH) ; la non-pertinence de chiffres significatifs sur les rayons des sites tétraédriques et octaédriques donnés à 0,01 pm ! ; l'inadéquation entre l'orthographe des conditions de Born-von Karman écrites ainsi (correctement) sur les slides mais écrites "Karpmann" au tableau. Un plus grand soin est donc à attribuer aux slides.

Concernant le tableau, ce dernier fut très bien tenu, mais on pourrait conseiller d'utiliser des **couleurs**, pour **mettre en évidence ou encadrer les principaux résultats/notions de cours**. Ces derniers n'étaient d'ailleurs pas toujours notés malheureusement, ou les définitions écrites (exemple de celle d'un alliage) étaient incomplètes : il est important de prendre le temps de tout écrire, et de passer sur slides les aspects qui pourraient vous faire perdre du temps (développements mathématiques par exemple). Les résultats ou notions importantes, soit tout ce que vous voulez que les élèves retiennent à la fin de la leçon, sont donc à sélectionner judicieusement et à mettre au tableau de manière complète et évidente.

Attention enfin à bien toujours utiliser **le même formalisme** (exemple de notation au tableau de r_{at} ou parfois de R_{at} pour désigner pourtant la même chose).

• **Plan :**

Le plan est bien choisi. Attention à bien compléter : I.B Modèle du gaz d'électrons **LIBRES**. J'avais pour ma part envisagé un plan qui revient au même que cela, mais en format beaucoup plus catalogue :

I. Liaisons métalliques dans les corps simples solides (définition des liaisons métalliques, modèle du gaz d'électrons libres, théorie des bandes, comparaison entre les différents types de cristaux (métalliques, ioniques, covalents ou moléculaires) et des propriétés pour les cristaux métalliques)

II. Liaisons dans les composés binaires solides : les alliages (définition, cristallographie : solution solide de substitution ou d'insertion, exemples d'alliages importants).

Le plan de Lucile est donc très bon et à garder : vous pouvez cependant garder en tête cet aspect qui lui est complémentaire, de corps simples vs composés binaires.

On aurait d'ailleurs apprécié voir **plus d'exemples d'alliages et leurs utilisations/applications** dans le quotidien (or blanc, fonte vs acier, etc...)

★ **Retour détaillé sur le contenu du montage**

La partie suivante consiste à reprendre point par point les éléments du montage.

Introduction pédagogique (chrono : 0' - 2'50) : Rien à redire : le contenu principal est présenté, avec les prérequis nécessaires pour les aborder, les difficultés possiblement rencontrées par les élèves devant ce sujet (cristallo et logiciel de visionnage 3D pour y remédier), et son inscription dans le cadre d'une progression pédagogique (discussion sur les TD et TP qui suivraient).

Introduction de la leçon (chrono : 2'50 - 6'21) : Lucile a présenté les métaux, leur utilisation, les alliages et enfin les objectifs de la leçon : caractériser les propriétés des solides ET comprendre comment on peut modifier leurs propriétés à l'aide d'alliages.

Il manquait à mon goût la **définition IUPAC d'un métal** (espèce dont le solide corps pur voit sa conductivité chuter avec la température), essentielle pour savoir de quoi on parle. Lucile avait choisi en effet de définir un métal "par ses propriétés", ce qui me semble incomplet.

Comme évoqué précédemment, il faut gagner en rythme et dynamisme à ce moment précis de la leçon, et éviter tout possible flottements dans le discours.

I. Propriétés des solides métalliques (chrono : 6'21 - 24'31) :

I.A. Description des propriétés (chrono : 6'21 - 11'40):

Lucile a décrit les principales propriétés de métaux (mécaniques, optiques, électriques et chimiques), en s'appuyant sur des exemples physiques de lamelles de cuivre, fer et nickel. A nouveau, attention au soin sur les slides (E° en V/ENH).

I.B. Modèle du gaz d'électron (chrono : 11'40 - 24'31) :

Compléter : gaz d'électrons LIBRES. Donner la définition ou du moins le concept, sur slides ou au tableau serait souhaitable en plus de l'avoir énoncé à l'oral, pour bien insister sur le fait qu'on obtienne une liaison isotrope in fine, résultant d'une interaction coulombienne entre les charges négatives des électrons et positives des cations métalliques.

A nouveau, on aurait aimé voir le développement mathématique plutôt sur slides (là il était sur slide et sur tableau, il y avait donc quelques redondances), en vue de gagner du temps pour insister sur l'utilisation du modèle dans l'établissement des propriétés des métaux. Il aurait alors été bon d'avoir un **support rappelant ces propriétés évoquées** dans la partie ci-dessus (et oui se répéter et insister fait partie du métier de prof !), pour plus facilement les relier aux résultats dégagés par le modèle de Sommerfeld.

Parler de **théorie des bandes** et de la **liaison métallique** (lien entre énergie de liaison - enthalpie de sublimation - température d'ébullition) est exigible et à mon sens nécessaire ici.

II. Les alliages (chrono : 24'31 - 38') : Comme évoqué précédemment, la définition d'un alliage est à compléter. La notion de solution solide est à donner absolument.

II.A. Cristallographie des alliages (chrono : 24'31 - 35'36) :

Rappel du modèle du cristal parfait, structure CFC en utilisant les logiciels adéquats.
Alliage par substitution : on peut ajouter dans cette partie la notion de **surstructure** cristalline, quand on a un arrangement régulier particulier des deux espèces de l'alliage (d'autant que fut donné l'exemple de l'alliage Cu/Au qui était vu comme deux structures CFC imbriquées).
Alliage par insertion : attention dans le rappel sur slides des sites interstitiels aux chiffres significatifs des rayons donnés.

II.B. Modification des propriétés (chrono : 35'36 - 38') :

L'exemple des aciers est donné, avec le diagramme binaire Fer-carbone, et les propriétés de dureté au sens de Vickers des différents alliages obtenus (ferrite - cémentite - perlite - martensite). Il aurait été bon d'avoir ici **d'autres exemples d'alliages et leurs utilisations** et applications au quotidien (bronze en sculpture, laiton ou maillechort pour les instruments de musique, or blanc ou rose pour la bijouterie, etc).

Conclusion (chrono : 38' - 40') : Un rappel des objectifs est établi, avec une ouverture sur une poursuite pédagogique en TD (maille hexagonale compacte) et l'évocation d'autres alliages (inox).

★ Quelques questions :

- Qu'est-ce qu'un métal finalement ? (cf IUPAC, espèce dont le solide corps pur voit sa conductivité chuter avec la température)
- On a pu expliquer les propriétés de conductivité, malléabilité et chimiques des métaux après avoir établi le modèle de Sommerfeld. Quid des propriétés optiques ?
Outre qu'il réfléchisse la lumière, on pensait embrayer sur l'effet plasmon, soit le fait que l'on ait des bandes d'absorption en UV-vis (voire IR) de certains systèmes cristallins métalliques, notamment dans les nanoparticules cristallines, par exemple d'or. Pour rappel, je définirais l'effet plasmon ainsi :

On peut montrer par les équations de Maxwell que des ondes électromagnétiques guidées peuvent exister à l'interface entre un métal et un milieu diélectrique. La propagation de cette onde provoque une oscillation collective cohérente du plasma d'électrons libres (càd ceux de la bande de conduction) à la surface du métal. Ces oscillations des électrons sont appelées plasmons de surface. L'onde responsable de ces oscillations est appelée polariton de plasmon de surface. Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre des oscillations du plasma d'électrons libres, il se produit un phénomène de résonance appelé résonance de plasmon de surface : la particule absorbe le rayonnement.

En contrôlant expérimentalement la morphologie ou la taille du nano-objet métallique étudié, il est alors possible d'ajuster cette interaction lumière-matière et donc de contrôler précisément les propriétés optiques du système étudié (entre autre le positionnement de la ou des bandes plasmoniques observées sur le spectre d'absorption UV-visible du nano-objet étudié).

- Pouvez-vous nous parler de la théorie des bandes ?
- Quand on réalise un alliage, pourquoi ne parle-t-on pas de défauts introduits finalement ? (pas de rupture de périodicité, au contraire dans les alliages de substitution on peut même apporter une surstructure)
- Pertinence des chiffres significatifs sur les rayons des sites tétraédriques et octaédriques ? Comment obtient-on expérimentalement des données sur les mailles cristallines ? Quel est le principe de la méthode expérimentale employée et la loi physique phare en résultant ? (DRX et loi de Bragg)
- Qu'est ce que la dureté de Vickers ? Comment la mesure-t-on ? Y-a-t-il d'autres échelles de dureté ?
- Alliage vs amalgame ?
- Finalement, dans l'exemple d'alliage donné, on a le rayon atomique du fer qui est supérieur à celui du site octaédrique où il s'insère, cela est-ce bien possible ? (oui, expérimentalement on a une déformation de la structure cristalline)
- Peut-on établir des différences de propriétés notables entre alliages de substitution et alliages d'insertion ?
- Dans un cristal, quels sont les différents types de défauts ponctuels que l'on peut rencontrer ? (Défaut de Schottky, défaut de Frenkel. On peut pousser après jusqu'à aller parler de défaut dans un composé non-stoechiométrique, comme les centres F, etc...)

★ Bibliographie complémentaire :

Ci-dessous quelques ouvrages que je vous invite à lire en plus de ceux utilisés par Lucile (Fosset, Marucco, Bottin-Mallet, Chimie³, etc) :

- PUF Chimie PC/PC* DESANGES-LEVECQUE
- BONARDET - L'indispensable en état solide
- BONARDET - L'indispensable en liaisons chimiques
- HP - Chimie des matériaux inorganiques 2e année 1996
- Marucco - chimie des solides

★ En résumé :

Lucile a présenté une bonne leçon, même s'il reste quelques connaissances et points théoriques à acquérir vis-à-vis de ce thème difficile. L'équilibre de la leçon est à modifier légèrement, en insistant plus sur du concret, des applications et propriétés décrites qualitativement, plutôt que sur l'établissement mathématique du modèle de Sommerfeld (sur lequel on peut vous piéger en questions).

Cela est très prometteur néanmoins, courage et continuez comme cela ! Je reste à votre disposition bien entendu pour toute autre question ou demande.

Bien à vous,
Lilian GUILLEMENEY
lilian.guillemeney@ens-lyon.fr