

Méthodes d'analyse en chimie (analyses quantitatives, spectroscopies, critères de choix des méthodes) Caractérisations de solides.

Élément imposé - Solides cristallins

- **Propositions par Léo :**

Niveau choisi : DUT 2^{ème} année

Justification : la pertinence des pré-requis dans le programme. Ce choix me paraît tout-à-fait pertinent. En effet, le programme de classe préparatoire ne se prête pas à l'exercice. Un autre niveau universitaire aurait pu être choisi (Licence), mais le programme de DUT est particulièrement bien adapté à la déclinaison de cette leçon. Une mention orale à la transformation prochaine du DUT en BUT serait peut-être bienvenue.

Prérequis proposés :

- Notions de cristallographie de base : mailles et nœuds, types de maille (DUT1)
- Optique : diffraction (lycée) et interférences (DUT2)
- Géométrie dans l'espace (lycée)

Difficultés envisagées :

- Géométrie dans l'espace
- Se représenter les plans réticulaires

Ces difficultés correspondent à la compréhension de la DRX.

Activités :

- TP : préparation de perovskite et DRX
- TD : Extraire des informations sur les plans réticulaires à partir de diffractogrammes
- TD : Utiliser différentes techniques pour caractériser un solide cristallin

Plan proposé par Léo:

- I- Diffraction aux rayons X
 - 1- Indices de Miller
 - 2- Loi de Bragg
 - 3- Analyse de KNiF_3
- II- D'autres types de maille
 - 1- Extinctions systématiques
- III- D'autres types de caractérisations

- **Organisation générale**

L'introduction pédagogique proposée par Léo était très aboutie. Accent mis sur la DRX (en raison de l'élément imposé). Une ouverture à d'autres techniques s'impose aussi. Le plan choisi présente un souci en II. Léo avait prévu une partie 2- qu'il n'a pas eu le temps de traiter. De plus, I-3 et II-1 sont en continuité, car il s'agit de l'analyse détaillée d'un diffractogramme. Le choix de Léo de ne pas regrouper I-3 et II-1 est motivé par le souhait de ne pas commencer par une partie exclusivement conceptuelle (qui serait constituée de I-1 et I-2). Une solution à ce problème est d'adopter une démarche expérimentale, en proposant soit en introduction, soit en I-1, une observation expérimentale de l'existence du phénomène de diffraction, ce qui permet d'introduire un premier diffractogramme, d'évoquer les sources de rayons X et un montage analytique pratique (en bref, cela peut faire l'objet

d'un TP). On peut ensuite enchaîner sur les notions de plans réticulaires, d'indices de miller, de loi de Bragg, avant de proposer en II l'analyse de diffractogrammes.

Le III gagne à être renforcé, en abordant, bien que plus brièvement, plusieurs techniques (ici, seule la microscopie a été brièvement évoquée, faute de temps). Cela impose de traiter plus rapidement certains aspects du II. Au bilan, ma proposition :

- I- Diffraction des rayons X
 - a. Observation expérimentale du phénomène de diffraction
 - b. Plans réticulaires et indices de Miller
 - c. Loi de Bragg
- II- Analyse de diffractogrammes
 - a. Informations tirées de la position des pics de diffraction
 - b. Informations tirées des intensités des pics de diffraction
- III- Autres techniques de caractérisation des solides

- **Progression dans les parties I et II**

Il est adapté de démarrer par la DRX et d'y consacrer une large partie de la leçon, mais il est impératif d'ouvrir sur d'autres techniques également.

Léo choisi de commencer par l'exposé du concept d'indice de Miller en donnant leur définition. Il est possible de les introduire de manière un peu plus progressive en repartant d'une structure FCC (comme fait ici), en mettant en évidence l'existence de plans, et en introduisant la terminologie (hkl). Pour cette deuxième étape, il faut présenter le système d'axe (absent sur la partie gauche de la figure ici).

Afin de démontrer un maximum de capacités, il est bon de dessiner soit même une structure (typiquement FCC). Ici, Léo a choisi de le faire dans le cas de KBr, on peut le faire dès le début (FCC) mais faute de temps, ne pas envisager d'en dessiner plusieurs parait raisonnable.

Pour introduire la distance entre plans réticulaires, Léo choisit d'introduire l'équation générale immédiatement. Une méthode plus graduelle est de procéder au calcul dans le cas (111) FCC par exemple.

Il est important de montrer un diffractogramme. Léo le fait ici après la démonstration de la loi de Bragg. On peut le faire à l'inverse dans une démarche plus expérimentale, en présentant de prime abord l'observation d'un diffractogramme.

Très bonne extraction de données du diffractogramme de la perovskite, et très bonne analyse des diffractogrammes de KBr et KCl.

Attention, ne pas assimiler :

- Diffusion et diffraction
- Diffractogramme et spectre.

- **Ouverture vers d'autres types de caractérisation**

Autres types de caractérisation évoquées par Léo:

- Microscopies : MEB, MET évoquées brièvement.
- Mentionné lors des questions : Raman et Infra-rouge, RMN, BET, thermogravimétrie

Je pense qu'il faut enrichir un peu plus cette partie III (ne pas traiter que l'élément imposé), notamment en ouvrant vers des matériaux amorphes. A cet égard, dans le cadre d'un programme DUT, évoquer des techniques couramment employées en solution, comme l'IR, l'UV Visible, la RMN, est adapté. Indiquer les difficultés inhérentes à la caractérisation des solides, notamment en RMN.

- **Pour conclure**

Une ouverture sur des techniques non abordées ainsi que sur la caractérisation des surfaces des solides est une possibilité.

Bibliographie

- Propositions de Léo :
 - Smart and More
 - Introduction to Solid state physics (Kittel)
- Mes suggestions additionnelles:
 - Atkins chimie physique
 - HPrepa matériaux inorganiques
 - Symétrie et structures (Angenault)
 - Actualité Chimique
 - N°346 nov 2010 p24
 - N° 387-388-389 oct 2014
 - N°364-365 juillet 2012 (p73, 82, 90)