

La diversité des cristaux



Dossier réalisé par :

Clémence Bouty,
Violaine Garelli,
Johanna Paquet,

élèves au Lycée Hoche en classe de Terminale.

Sous le suivi de:

Madame Larasse, professeur de physique chimie au Lycée Hoche.

Plan du dossier

Présentation du groupe et du projet

Remerciements

Introduction

I. Qu'est ce qu'un cristal ?

1. Historique

2. Quelle définition du cristal aujourd'hui ?

II. La diversité à l'échelle macroscopique

1. La couleur et la conformation spatiale sont les caractères qui marquent la diversité des cristaux à l'échelle macroscopique

Expérience : cristallisation de germes de différentes entités chimiques

-

2. La vitesse de cristallisation agit sur la taille des cristaux

*Expériences : cristallisation de deux espèces chimiques par refroidissement lent : le Sulfate de Cuivre et l'Alun de Potassium_
cristallisation de Sulfate de cuivre par refroidissement rapide*

3. Certains éléments extérieurs indépendants du cristal agissent sur la conformation spatiale du cristal

Expérience : formation d'agglomérat de Sulfate de cuivre

III. La diversité à l'échelle microscopique

1. La structure cristalline met en évidence la diversité des cristaux à l'échelle microscopique

2. Quelles sont les différentes méthodes de diffraction ?

3. Comment déterminer les paramètres d'une maille cristalline ?

Explication de la loi de Bragg

Expérience : diffraction selon deux méthodes par les rayons X

Conclusion

Glossaire Tous les mots suivis d'une astérisque* sont répertoriés dans le glossaire

Bibliographie

Présentation du groupe et du projet

Ce dossier a été réalisé par :



Clémence BOUTY,
élève en classe de Terminale S (spécialité
Mathématiques) au lycée Hoche (Versailles)



Violaine GARELLI,
élève en classe de Terminale S (spécialité
Mathématiques) au lycée Hoche (Versailles)



Johanna PAQUET,
élève en classe de Terminale S (spécialité
Physique-Chimie) au lycée Hoche (Versailles)

Nous avons réalisé l'an passé, en classe de Première S, un dossier de TPE, projet pluridisciplinaire qui prenait en compte, à la demande de nos professeurs, la Physique, la Chimie et les Mathématiques.

La croissance des cristaux nous a particulièrement intéressées ainsi que toutes les expériences que nous avons pu réaliser pour l'étudier, privilégiant ainsi davantage l'aspect chimique de la cristallographie. Nous avons par ailleurs eu la chance de participer au concours académique des TPE de Première S (académie de Versailles). Cette expérience nous a énormément plu et a été très enrichissante. C'est pourquoi nous avons voulu reprendre ce projet dans le cadre des Olympiades de Physique, qui nous permettaient d'approfondir d'autres aspects de la cristallographie. L'enjeu proposé par un tel concours et l'idée de découvrir plus en profondeur certains aspects de ce sujet qui nous passionne maintenant réellement sont donc nos principales motivations.

Remerciements

La réalisation de ce dossier nous a toutes trois enrichies sur le plan du travail personnel, approfondi et efficace, mais surtout du travail en groupe, avec tous les avantages et inconvénients qu'un tel type de travail peut présenter. Nous avons pris un réel plaisir à travailler sur ce projet pendant presque deux ans, notre sujet générant de nombreuses questions dans beaucoup de domaines, que nous avons presque tous abordés, de près ou de loin.

Nous adressons de vifs remerciements à toutes les personnes ayant contribué à l'avancement de nos recherches et à l'élaboration de ce dossier et de nos expériences. Nous remercions plus particulièrement Madame Larasse, professeur de Physique et de Chimie en classe de Première S, qui a suivi notre groupe pendant la réalisation de ce projet, a présenté notre groupe aux TPE académiques et maintenant aux Olympiades de Physique. Nous remercions également Mesdames Loiseau et Vecchiato (professeurs respectivement de Mathématiques et de Physique-Chimie) qui étaient responsables de nos TPE en classe de Première, le personnel du laboratoire du lycée Hoche pour sa disponibilité et son amabilité.

Un grand merci également au laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, où nous avons réalisé certaines expériences, et plus particulièrement, un grand merci à Madame Pascale Foury pour son accueil, sa gentillesse, et pour tout ce qu'elle nous a apporté ! Merci aussi aux organisateurs de manifestations scientifiques : nous sommes tout à fait convaincues de l'utilité et du bénéfice de celles-ci pour les lycéens !

Introduction

Les cristaux, corps solides affectant généralement des formes géométriques particulières, font partie d'un monde qui leur est spécifique et représentent une importante source de questions, sur les plans physique, chimique et mathématique. Dans le cadre des Olympiades de Physique, nous nous sommes attachées à l'étude de la diversité des cristaux afin d'en déterminer les facteurs de diversité.

Comment mettre en évidence une telle diversité de cristaux à l'échelle macro- et microscopique?

Afin de répondre à la problématique posée par notre sujet, nous présenterons tout d'abord l'identité du cristal. Nous chercherons ensuite à rendre compte de nos expériences de cristallisation et de diffraction en laboratoire, qui nous ont permis d'étudier, de manière non exhaustive, la diversité des cristaux à l'échelle macroscopique et microscopique.

I. Qu'est ce qu'un cristal ?

1. Historique

A l'origine, on a cherché à différencier les minerais* ayant en commun certains caractères physiques. Certains minéralogistes utilisèrent la forme, d'autres la couleur. Un essai de classification plus rationnelle a été tenté en 1669 par le savant danois Sténon (Niels Steensen). En effet, celui-ci a remarqué que dans les cristaux d'une même substance, mais d'aspect différent, les angles qui sont formés entre les faces d'une même espèce restent constants. Toutefois, Sténon n'a pas réussi à généraliser ses observations pour en tirer une loi.

En 1783, par l'étude des cristaux artificiels, Romé de l'Isle a énoncé la loi de constance des angles de la façon suivante : « L'inclinaison des faces entre elles est constante et invariable dans chaque espèce. » Il a émis en même temps l'opinion que « les diverses formes cristallines d'un même minéral ne sont que des dérivations faciles à déduire d'une même forme appelée fondamentale ».

Mais il existait encore à cette date un profond désaccord entre les minéralogistes sur le nombre et la nature des formes fondamentales.

C'est en 1784 que l'abbé Haüy, s'appuyant sur des expériences de clivage*, a créé la cristallographie. Il publie plusieurs ouvrages dont l'Essai d'une théorie sur la structure des minéraux (1784), le traité de cristallographie et le Traité de Minéralogie* (1822).

Ses études l'ont amené à se demander pourquoi les minéraux*, dont la composition ne change jamais, ont des formes infiniment variables, mais caractéristiques d'un même type de cristal... En effet, il a remarqué qu'un spath* calcaire, qui s'était détaché par hasard d'un groupe, se trouvait cassé obliquement, de telle manière que la fracture présentait une coupe nette et brillante. Il a tenté dans ce même prisme d'autres coupes orientées différemment et a obtenu un noyau rhomboïdal*. Il a renouvelé cette expérience sur d'autres spaths calcaires qui ont abouti à la même forme de noyau.

Il a refait cette expérience sur différentes sortes de cristaux et est arrivé à cette conclusion : la forme des noyaux était différente selon la nature du minéral mais invariable dans un même type de cristal. Cette loi a donné jour à la cristallographie.

L'abbé Haüy a admis six genres de formes primitives mais, actuellement, on en compte sept. Ce sont les systèmes cristallins. Le même savant a énoncé les lois fondamentales de la cristallographie.

2. Quelle définition du cristal aujourd'hui ?

Cristal : « Corps solide pouvant affecter une forme géométrique bien définie et caractérisé par une répartition régulière et périodique des atomes. ».

In Le Petit Larousse illustré 1992

Étymologie : du grec κρυσταλλος (krystallos): glace, cristal, verre transparent.

Un cristal est un solide homogène* présentant une structure atomique ordonnée et définie ainsi qu'une forme extérieure limitée par des faces c'est-à-dire des surfaces lisses, planes, disposées symétriquement. Un cristal se forme à partir d'un fluide* que ce soit par solidification* d'un liquide, par dépôt ou précipitation* d'une substance dissoute ou par condensation* directe d'un gaz. Certains fluides ne donnent pas de cristaux ; on obtient une matière vitreuse* appelée aussi verre.

II. La diversité à l'échelle macroscopique

1. La couleur et la conformation spatiale sont les caractères qui marquent la diversité des cristaux à l'échelle macroscopique

La couleur est sans doute le caractère qui marque le plus immédiatement la diversité des cristaux.

Les causes de coloration des cristaux sont multiples. Les théories permettant l'étude des causes des colorations des cristaux reposent toutes sur de la chimie et de la physique. La clé de la compréhension de la couleur réside dans le comportement des électrons célibataires (présents dans les atomes ou les ions) et dans leur interaction avec la lumière. Dans la plupart des cristaux, la couleur provient de l'absorption sélective de la lumière blanche ; dans certains cas plus rares, ce sont des effets d'optique qui créent la couleur.

Six causes spécifiques permettent d'expliquer la couleur des cristaux.

La coloration idiochromatique

Elle est produite par certains ions métalliques présents en grande quantité. Ce type de coloration donne une seule couleur caractéristique du minéral. L'ion métallique responsable de la couleur est présent dans la formule chimique du minéral, puisqu'il s'y retrouve en grande quantité.



L'azurite :
Carbonate de cuivre hydraté de formule chimique $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
La couleur idiochromatique bleu azur s'explique par la présence d'ions Cu^{2+} en grande quantité dans le minéral

La coloration allochromatique

Elle est produite par certains ions métalliques présents en très petite quantité. Ces ions métalliques sont des impuretés présentes à l'état de traces dans le minéral. Sans impureté, de tels cristaux sont théoriquement incolores.



L'émeraude :
Béryl de chromifère de formule chimique $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$
La coloration allochromatique vert intense des émeraudes s'explique par la présence d'impuretés, à savoir des ions chrome III Cr^{3+} .

La coloration due à la présence de centres colorés dans le cristal

Les centres colorés correspondent à différents défauts dans la structure du cristal généralement créés par une irradiation naturelle (radioactivité...) ou artificielle. Un bon critère de reconnaissance des centres colorés est très souvent la disparition de la couleur par exposition à la lumière ou à la chaleur et son rétablissement par irradiation*.



L'améthyste :
Variété de quartz SiO_2 de couleur violette
La coloration violette de l'améthyste dépend d'un centre coloré faisant intervenir l'ion fer (III) Fe^{3+} présent à l'état de traces, en substitution de certains ions silicium Si^{4+} .

La coloration due aux transferts de charges

Ce type de coloration est en relation avec les orbitales moléculaires. Un électron, de charge négative, passe d'un atome à un autre. Il existe trois types de transferts de charges : transfert de charge oxygène-ion métallique, transfert de charge d'intervalence, c'est à dire ion métallique-oxygène-ion métallique, et transfert de charge par délocalisation d'électrons n'impliquant pas d'ions métalliques.



Béryl bleu clair à bleu verdâtre $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$
La coloration bleue peut s'expliquer par la présence d'ions fer (II) Fe^{2+} en impuretés, ainsi que le transfert de charge d'intervalence $\text{Fe}^{2+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$

La coloration due à la « théorie des bandes de valence »*

Dans ce cas, c'est la structure électronique du cristal tout entier qui est responsable de la couleur. Les électrons de certains minéraux évoluent à l'intérieur du cristal tout entier, et produisent de la couleur par une interaction avec la lumière visible. Une telle délocalisation est une propriété caractéristique de la plupart des métaux et des semi-conducteurs. La théorie des bandes explique la coloration du cristal qui ne peut être provoquée ou améliorée par un traitement commercial car elles sont directement reliées à la structure du cristal et ne dépendent pas de quelques défauts ou de concentrations d'impuretés.

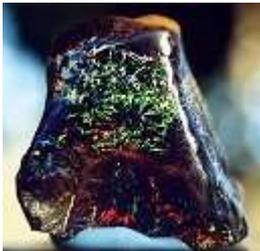


L'or : métal Au

La couleur jaune de l'or s'explique par la théorie des bandes de valence. Les variétés jaune pâle sont celles qui contiennent de l'argent, tandis que l'apport de cuivre donne une couleur jaune-orangée.

La coloration pseudochromatique

Elle est due à des phénomènes optiques (dispersion, diffusion, interférence ou diffraction de la lumière). Ce type de coloration s'explique par l'interaction de la lumière avec certaines caractéristiques physiques telles que des inclusions, une texture particulière, ou la structure même du cristal.



L'opale noble

Silice hydratée de formule $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$

Les irisations de l'opale noble sont un effet d'optique ; elles résultent de la diffraction de la lumière à travers de minuscules billes de silice. L'opale est une des rares gemmes qui peut présenter toutes les couleurs du spectre visible dans une seule et même pierre. La couleur de chaque parcelle de l'opale dépend de l'orientation de la source de la lumière incidente ; lorsque la pierre bouge, la couleur change. De plus, la couleur de l'opale dépend de la grosseur des billes de silice et de l'espacement des différentes couches parallèles dans lesquelles elles sont régulièrement rangées.

Des atomes, des molécules et des ions individuels forment un type de cristal particulier qui est répété des milliers de fois, condensant ainsi des millions d'atomes, de molécules et d'ions qui laisseront donc apparaître sous la loupe ou à l'œil nu un cristal d'une forme donnée. Cette forme caractéristique d'un type de cristal marque aussi la diversité des cristaux.

En 1848, Bravais a montré qu'il ne pouvait exister que sept types de mailles cristallines élémentaires. La théorie de Bravais a été confirmée en 1911 par les études de von Laue sur la diffraction des rayons X par les cristaux. En effet, imaginons une maille pentagonale : le pavage laisserait des vides entre les pentagones.

On distingue, en théorie, 32 classes de cristaux. Presque tous les minéraux communs sont répartis en douze classes, et certaines classes n'ont jamais été observées.

Ces trente-deux classes sont regroupées en sept systèmes cristallins, fondés sur la longueur et la disposition des axes des cristaux, lignes imaginaires passant par le centre du cristal, et coupant les faces, définissant les relations de symétrie du cristal. Les minéraux de chaque système partagent certains détails de symétrie et de forme cristalline ainsi que de nombreuses propriétés optiques.

Les sept modèles cristallins possibles sont les suivants :

- cubique ou isométrique : ce système comprend des cristaux présentant trois axes, tous perpendiculaires entre eux et tous de même longueur. L'élément de base est un cube.

- tétragonal ou quadratique : ce système comprend des cristaux présentant trois axes, tous perpendiculaires entre eux et dont deux sont de même longueur. L'élément de base est un prisme* droit à base carrée.

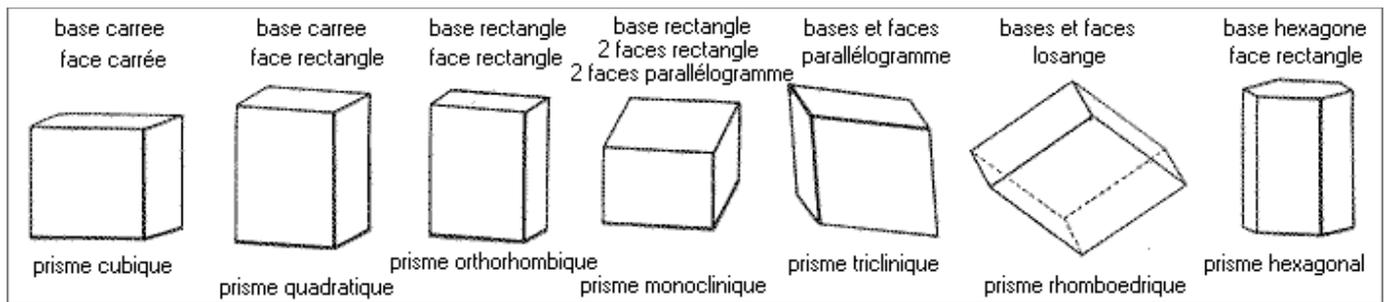
- orthorhombique : ce système comprend des cristaux présentant trois axes, tous perpendiculaires entre eux et tous de longueur différente. L'élément de base est un parallélépipède rectangle.

- hexagonal : ce système comprend des cristaux présentant quatre axes. Trois de ces axes, de même longueur, sont dans un même plan et font entre eux un angle de 120° . Le quatrième axe, perpendiculaire aux trois autres, est un axe d'ordre 6 (rotation de 60°). L'élément de base est un prisme droit à base losange.

- monoclinique : ce système comprend des cristaux présentant trois axes de longueur inégale, dont deux forment un angle différent de 90° , le troisième leur étant perpendiculaire. L'élément de base est un prisme oblique à base losange.

- triclinique : ce système comprend des cristaux présentant trois axes de longueur inégale et formant entre eux des angles différents de 90° . L'élément de base est un parallélépipède à base losange.

- rhomboédrique : ce système est identique au système hexagonal, mais le quatrième axe est d'ordre 3 (rotation de 120°). L'élément de base est un parallélépipède dont toutes les faces sont des losanges.



Un postulat de la cristallographie a longtemps affirmé qu'il n'existait aucune structure cristalline présentant une symétrie d'ordre 5, c'est-à-dire quintuple ou pentagonale.

En 1984, un groupe de scientifiques découvre un alliage d'aluminium et de magnésium qui semble contredire cette règle. La figure de diffraction de cet alliage montre la symétrie rotationnelle d'un icosaèdre, ou solide à vingt faces, avec dix axes de symétrie de rotation d'ordre 3 et six axes d'ordre 5. Cette découverte laisse entrevoir la possibilité d'une autre organisation de la matière solide, distincte des formes cristalline et vitreuse (absence de structure régulière comme dans les cristaux).

Pour illustrer cette diversité de couleur et de forme, nous avons fait croître des germes de différentes entités chimiques : Saccharose, Chlorure de Cobalt, Chlorure de Sodium, Sulfate de Cuivre II, Sulfate de Manganèse... qui diffèrent tous par leur couleur et/ou par leur conformation spatiale.

2. La vitesse de cristallisation agit sur la taille des cristaux

La notion de croissance

La notion de croissance s'est imposée d'abord à l'esprit humain par l'observation des êtres vivants. La croissance peut être présentée dans un sens plus général comme l'accroissement progressif d'une unité biologique ou liée à des phénomènes biologiques.

Un bon critère de croissance doit se prêter à des mesures faciles, précises, fidèles et autant que possible non destructrices. La taille, c'est-à-dire une mesure de la longueur, est le plus souvent utilisée mais elle suppose que l'unité mesurée ne soit pas déformable et que sa forme ne varie pas trop dans le temps au cours de métamorphoses. Ainsi, pour rendre compte de la croissance des cristaux que nous avons réalisés, nous utiliserons la taille puisque les cristaux sont indéformables et ne subissent aucune métamorphose.

La cristallisation

La croissance d'un cristal nécessite la formation d'un germe, d'un monocristal qui ne mesure que quelques angströms ($1\text{Å}=10^{-10}\text{ m}$), composé d'au moins deux cents atomes et qui possède déjà une forme similaire à celle du futur cristal : ce premier stade s'appelle la germination ou nucléation. Celui-ci, pour croître, puise dans l'environnement la substance

dont il est composé. On appelle cristallisation ce phénomène qui produit le changement d'état d'un matériau et conduit à la formation d'un cristal. Il existe plusieurs types de cristallisation : par solidification (ex : soufre), par condensation (ex : diiode), par dissolution suivi d'une évaporation (ex : chlorure de sodium).

La vitesse de croissance dépend de la composition chimique du cristal. Elle est difficile à évaluer : elle augmente avec la taille des cristaux, elle devient nulle lorsqu'il n'y a plus saturation. En effet, plus la surface va être importante, plus l'empilement va être efficace. Elle est quasiment exponentielle, c'est à dire rapide et continue.

La cristallisation peut être expliquée grâce à deux lois :

- la loi de stratification d'Haüy : « Un cristal d'une même espèce est constitué, quel que soit son faciès, par la juxtaposition de parallélépipèdes élémentaires, tous identiques entre eux et caractéristiques de l'espèce. ».

- la loi de Curie : « Un corps tend à prendre la forme qui présente une énergie superficielle minimum compatible avec les forces orientantes. Ce minimum de l'énergie potentielle de surface introduit comme solution pour un volume donné celle qui fournit la surface minimum compatible avec les liaisons. ».

La vitesse de cristallisation agit sur la taille du cristal. Différentes expériences nous ont permis de mettre en évidence l'influence de la vitesse de cristallisation.

Protocole pour la croissance lente des cristaux

Formation des germes de sulfate de cuivre

On verse de l'eau distillée (solvant) dans un bécher que l'on place sur une plaque chauffante avec un agitateur magnétique. On fait chauffer l'eau. Lorsqu'elle a atteint sa température d'ébullition (100°C), on peut dissoudre, grâce à l'agitateur magnétique, l'entité chimique dont on souhaite obtenir un cristal (sulfate de cuivre II). On dissout la substance à cristalliser (soluté) jusqu'à saturation totale de la solution. Lorsque la solution est saturée, les ions auront tendance à former des germes qui possèdent en eux la forme du réseau cristallin caractéristique de l'espèce. Une fois la solution saturée, on la verse dans un cristallisateur en prenant soin de ne pas verser l'entité chimique en excès, non dissoute, déposée au fond du bécher. On la laisse refroidir. La taille des cristaux dépend de leur vitesse de refroidissement : plus les cristaux refroidissent rapidement, plus leur taille sera faible. Nous avons donc opté pour le refroidissement « naturel », fait par échanges thermiques entre la solution et l'air ambiant.

Isolation des germes

Au bout d'une 1h30, des « paillettes » se sont déposées au fond du cristallisateur : ce sont les germes qui peuvent être isolés au bout de trois à cinq jours dans un nouveau cristallisateur contenant une solution qui a été saturée sur le modèle de la précédente, mais sans être chauffée.

Croissance :

Il faut revenir régulièrement saturer la solution pour que le cristal puisse croître ; il risquerait sinon de se dissoudre dans la solution. Du fait de cette croissance, une cristallisation par refroidissement lent permet d'obtenir des cristaux de grande taille (plusieurs centimètres).

Protocole pour la croissance rapide des cristaux

La cristallisation par refroidissement rapide se basent sur le même protocole que la cristallisation par refroidissement lent : saturation à chaud de la solution avec l'entité chimique dont on souhaite obtenir un cristal sous agitation magnétique. Mais ces deux cristallisations se différencient par la vitesse de refroidissement de la solution saturée.

La cristallisation par refroidissement rapide se fait par échange thermique entre un faible volume de solution (quelques mL) et un milieu dont on peut éventuellement avoir diminué la température avec de la glace. Le choc thermique entraîne une cristallisation quasi instantanée de la totalité de la solution. Les cristaux formés sont de très petite taille (quelques millimètres) et ne donnent lieu à aucune croissance.

**Résultat d'une expérience de cristallisation
par refroidissement rapide du Sulfate de Cuivre**

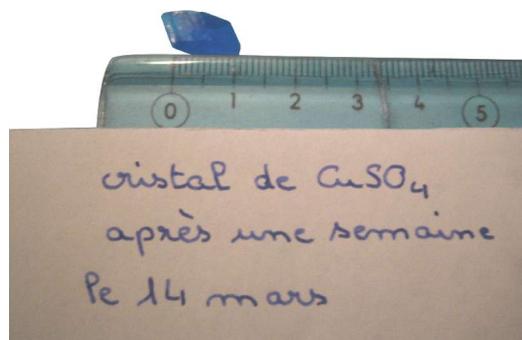


Résultats des expériences de cristallisation par refroidissement lent

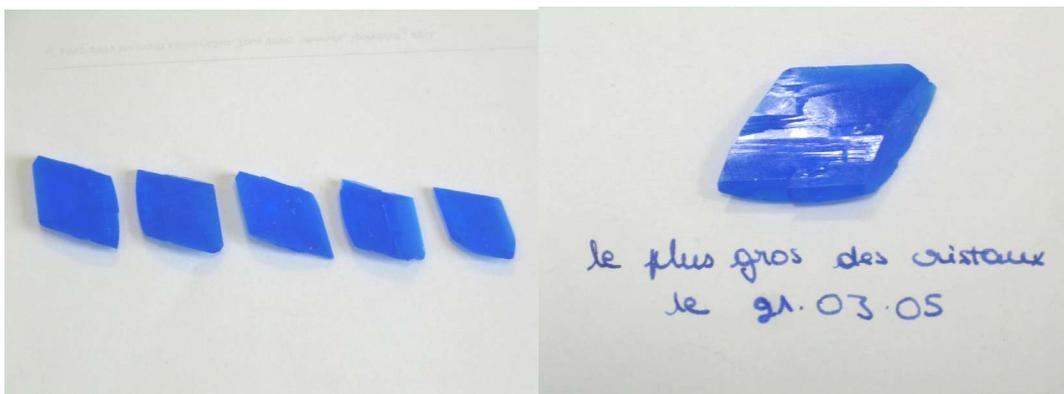
7 MARS : DEBUT DE LA FORMATION DES CRISTAUX DE SULFATE DE CUIVRE

14 MARS : DEBUT DE LA FORMATION DES CRISTAUX D'ALUN DE POTASSIUM

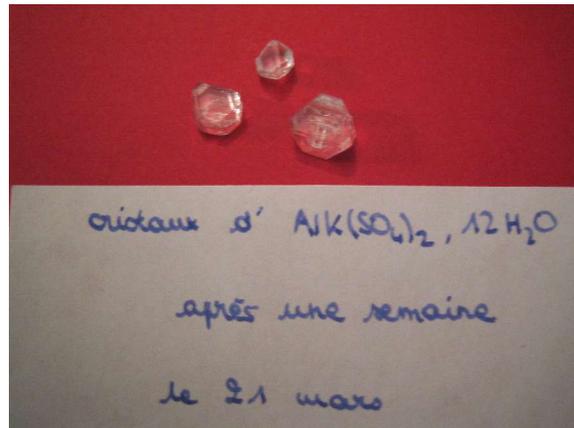
Un cristal de sulfate de cuivre le 14 mars



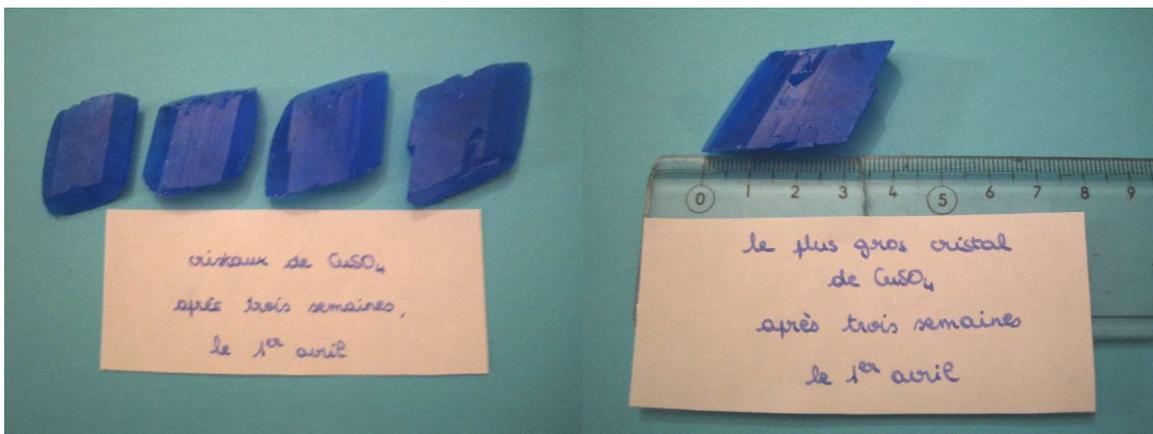
Les cristaux de sulfate de cuivre le 21 mars



Cristaux d'alun de potassium le 21 mars



Cristaux de sulfate de cuivre le 1^{er} avril



Les différents cristaux d'alun de potassium le 1^{er} avril

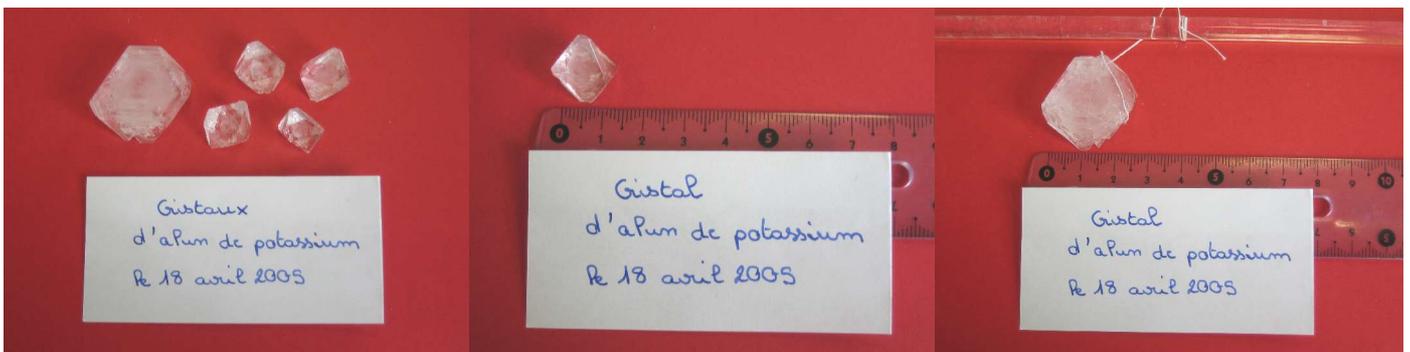


Le cristal de sulfate de cuivre suspendu le 8 avril



Le plus gros cristal de
 CuSO_4 , isolé. (4 semaines)

Les différents cristaux d'alun de potassium le 18 avril



Cristaux
d'alun de potassium
le 18 avril 2005

Cristal
d'alun de potassium
le 18 avril 2005

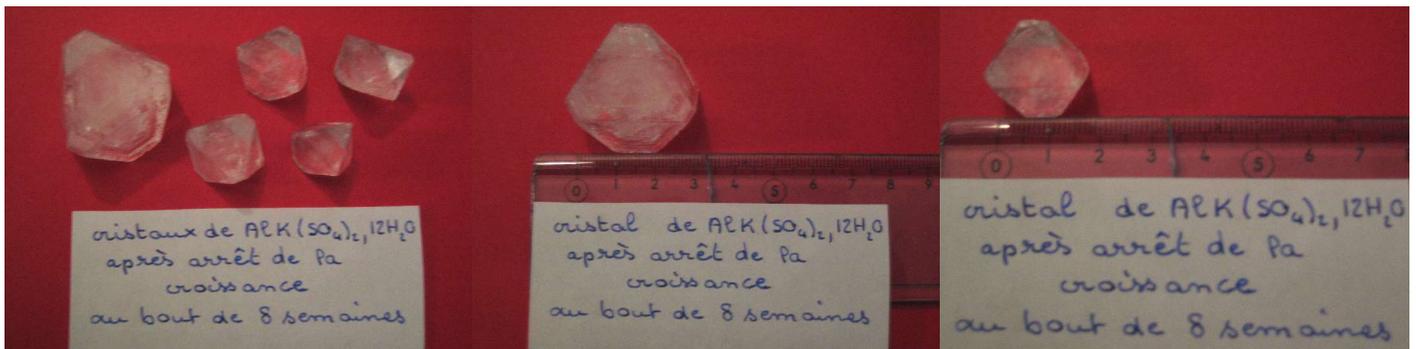
Cristal
d'alun de potassium
le 18 avril 2005

Le cristal suspendu de sulfate de cuivre le 18 avril



Cristal de
sulfate de cuivre II
le 18 avril 2005

Les différents cristaux d'alun de potassium après arrêt de la croissance le 9 mai



Le plus gros cristal de sulfate de cuivre après arrêt de la croissance le 9 mai



3. Certains éléments extérieurs indépendants du cristal agissent sur la conformation spatiale du cristal

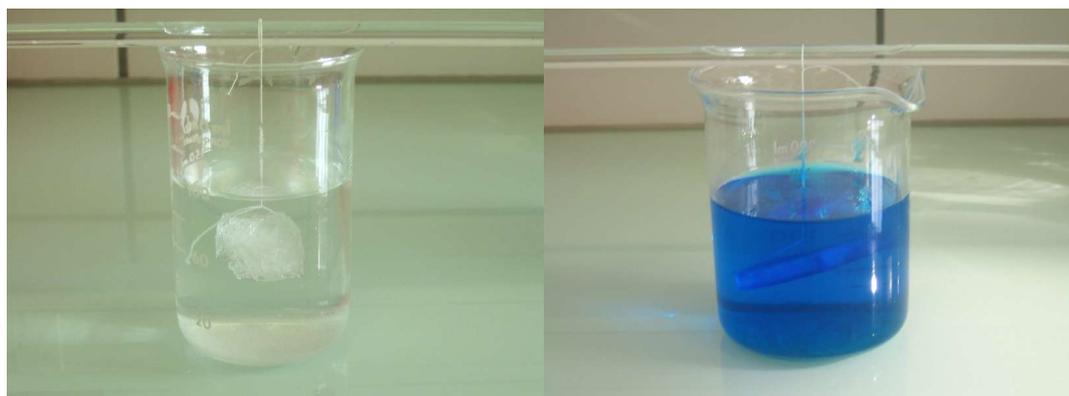
La conformation spatiale qu'aura un cristal à la fin de sa croissance ne dépend pas uniquement de l'entité chimique dont il est composé : en effet, certains éléments extérieurs indépendants du cristal agissent sur la conformation spatiale de celui-ci.

Parmi ces éléments, on compte :

- le mode de cristallisation (lente/rapide) choisi ; par la comparaison établie précédemment, vous avez pu constater qu'il est en rapport avec la température (vitesse de refroidissement) ;
- il est aussi en rapport avec la pression ; ce phénomène se remarque notamment en géologie avec la formation d'un domaine de pression température optimum pour la cristallisation ;
- l'espace dont dispose le cristal pour croître : un cristal s'arrêtera de croître aux limites du récipient dans lequel on l'a placé. On peut cependant remarquer que l'entité chimique se cristallise sur toutes les surfaces disponibles.

- la présence d'impuretés dans la solution ou dans le cristal est un facteur pouvant créer des défauts dans le cristal entraînant la modification de la forme du cristal à l'échelle micro- ou macroscopique. N'importe quel atome étranger au cristal représente une impureté. Ce sont les défauts de surfaces et les défauts volumiques qui sont le plus facilement observables à l'échelle macroscopique puisqu'ils agissent directement sur la conformation spatiale du cristal. (*cf. annexe 1 pour plus de précisions*)
- si la solution n'est pas assez saturée, l'entité chimique qui compose le cristal peut se re-dissoudre dans la solution.
- de plus, si on ne nettoie pas bien le cristal lors de la re-saturation des solutions, on remarque que d'autres petits cristaux indépendants du cristal que l'on veut faire croître, et situés comme le cristal dans le fond du cristalliseur, se déposent sur celui, modifiant ainsi sa conformation spatiale ; c'est pour éviter ce phénomène que nous avons choisi de suspendre ce cristal dès que sa taille est suffisamment importante pour qu'il soit maintenu correctement par un fil de nylon.

Le 1^{er} avril, les cristaux ont atteint une taille suffisamment importante : on les suspend

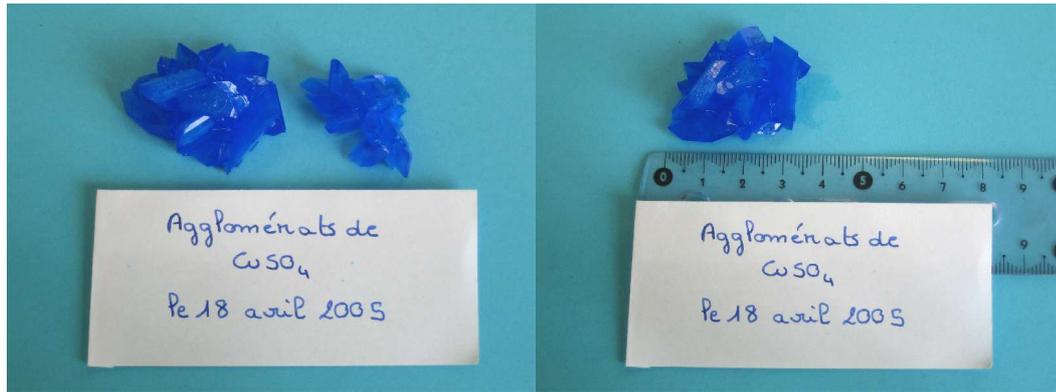


alun de potassium

sulfate de cuivre

- si on ne sépare pas bien les germes lorsqu'on les isole, plusieurs d'entre eux s'imbriquent les uns dans les autres et on obtient alors un agglomérat de cristaux, c'est-à-dire un ensemble naturel d'éléments minéraux unis en une masse compacte. Pour illustrer ce phénomène, nous avons choisi de faire croître des agglomérats de Sulfate de Cuivre.

Des agglomérats de sulfate de cuivre le 18 avril (trois semaines de croissance)



III. La diversité à l'échelle microscopique

1. La structure cristalline met en évidence la diversité des cristaux à l'échelle microscopique

L'aspect régulier des cristaux et leur conformation spatiale sont la conséquence d'une organisation interne de leur éléments.

La maille

L'arrangement triplement périodique d'un cristal suggère de rapporter la description de celui-ci à un système d'axes O, x, y, z ayant pour origine O l'un des éléments du cristal, les axes pointant dans certaines directions imposées par la géométrie du cristal. L'angle entre ces axes n'est pas forcément de 90° (ce n'est pas systématiquement un repère orthonormé). On peut alors considérer que le cristal peut être décrit par une translation suivant les trois directions de référence, de la plus petite partie de celui-ci qu'on appelle la maille. Autrement dit la maille est l'unité de base à partir de laquelle on peut engendrer tout le cristal en faisant subir à celle-ci différentes translations suivant les directions des trois axes cristallins (Ox, Oy, Oz).

Sur ce repère, les longueurs a, b et c des dimensions du parallélépipède sont déterminés. Chaque maille fait donc appel à 6 paramètres : trois longueurs a, b et c et trois angles : α, β , et γ .

Le réseau cristallin

On peut simplifier la description de la maille cristalline en remplaçant ses entités par des points appelés nœuds. On appelle alors réseau cristallin l'arrangement tridimensionnel de ces nœuds au sein du cristal.

Le motif

Une fois le réseau cristallin connu, il suffit de déterminer le contenu d'une seule maille en remplaçant les différents nœuds par les vraies entités chimiques qui constituent le motif de la maille. Le motif est donc la plus petite entité discernable qui se périodiquement par translation dans l'espace.

Les systèmes cristallins

Nous avons donné préalablement les sept systèmes cristallins, c'est-à-dire les différentes conformations spatiales que pouvaient adopter un cristal. En vérité, des études de symétrie ont amené à définir, suivant la nature de la maille élémentaire, ces sept systèmes cristallins. Chaque système cristallin correspond à la donnée de six paramètres a , b , c , α , β , γ servant à définir cette maille.

Système cristallin	symbole	Nature de la maille	Paramètres géométriques
Cubique	c	Cube	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Quadratique ou tétragonal	q	Prisme droit à base carrée	$a=b, c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Orthorhombique	o	Prisme droit à base rectangulaire	a, b, c $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Monoclinique	m	Prisme incliné à base rectangulaire	a, b, c $\alpha=\gamma=90^\circ \beta \neq 90^\circ$
Rhomboédrique	r	Rhomboèdre (toutes les faces sont des losanges)	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	h	Prisme droit à base losange (angle au sommet de 60°)	$a=b, c$ $\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$
Triclinique ou anorthique	a	Parallélépipède quelconque	a, b, c $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Les sous-systèmes cristallins dits « réseaux de Bravais »

A partir des sept systèmes cristallins, on observe en fait quatorze types de réseaux dits « réseaux de Bravais » du nom du cristallographe français qui les identifia en 1848. Ils sont dus à l'existence de plusieurs répartitions possibles des atomes :

- P, comme primitive, soit simple : une entité à chaque sommet de la maille
- I, comme internal centre, soit centré : une entité à chaque sommet et au centre de la maille
- S, comme side-face centered, soit bases centrées : une entité à chaque sommet et au centre des bases (deux faces opposées)
- F, comme Face centered, soit faces centrées : une entité à chaque sommet et au centre de chaque face.

Les défauts microscopiques

Il existe des défauts à l'échelle macroscopique comme nous l'avons dit précédemment mais aussi à l'échelle microscopique : il s'agit des défauts ponctuels qui ne concerne qu'un atome (ils peuvent s'associer) et des défauts linéaires qui concernent toute une rangée d'atomes. (*cf. annexes 1 pour plus de précisions*)

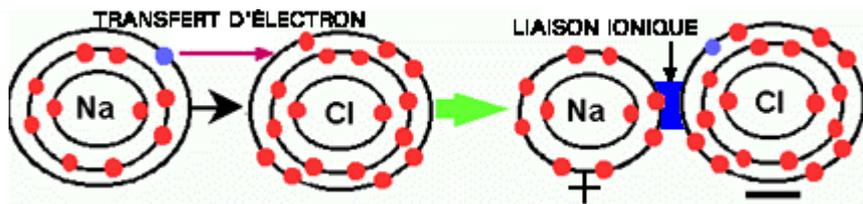
Les liaisons qui structurent le cristal

La liaison ionique

Les ions forment les cristaux dits ioniques. Les ions monoatomiques s'obtiennent par perte ou gain d'électrons. Un atome qui perd un ou plusieurs électrons acquiert une charge positive ; il se forme un ion positif ou cation (Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}). Un atome qui gagne un ou plusieurs électrons acquiert une charge négative ; on obtient un ion négatif ou anion (Cl^- , O^{2-}).

Comme la matière est électriquement neutre, il faut une compensation des charges positives et négatives qui doit être réalisée à la plus petite échelle possible, c'est-à-dire au niveau atomique. C'est pourquoi, dans les cristaux ioniques, les cations et les anions alternent régulièrement. Chaque anion est entouré de cations et inversement, le tout formant un réseau d'atomes liés les uns aux autres par des forces électrostatiques, dépendant des distances entre les atomes et du nombre d'électrons mis en jeu. Il n'y a pas d'électrons libres car ils sont tous occupés dans les liaisons ioniques. Les cristaux ioniques sont donc des isolants.

Ainsi, les liaisons ioniques sont des liaisons fortes caractérisées par l'attraction mutuelle d'ions de charges opposées non nulles et par l'échange d'un ou plusieurs électrons des anions vers les cations. Ce sont les liaisons les plus courantes chez les cristaux et les plus faciles à maîtriser.



La cohésion d'un cristal ionique est due :

- à une énergie globalement attractive correspondant au bilan des forces coulombiennes entre ions de charge opposée prépondérantes devant celles entre les ions de même charge ;

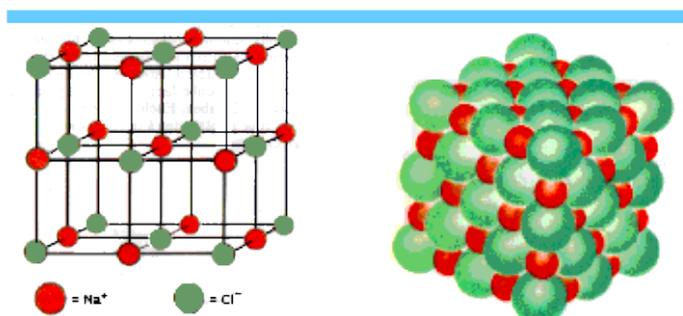
On rappelle la loi de Coulomb :

Deux charges ponctuels q_A et q_B séparées par une distance d exerce l'un sur l'autre une force de direction AB , de sens opposé et de valeur $F = k \times |q_A \times q_B| \times 1/d^2$ où $k = 9,0 \cdot 10^9 \text{SI}$.

- à une énergie répulsive à très courte distance traduisant la non-interpénétrabilité de la matière.

Le modèle du chlorure de sodium est l'exemple le plus simple de la réalisation d'alternance parfaite d'ions positifs et d'ions négatifs dans l'espace.

Le chlorure de sodium est constitué d'ions sodium Na^+ et de ions chlorure Cl^- en nombre égaux. Il est donc électriquement neutre. Ces ions sont régulièrement ordonnés. Il y a alternance, dans les trois dimensions de l'espace, d'un ion sodium et d'un ion chlorure, tangents entre eux.



Le chlorure de sodium, NaCl , cristallise dans le système cubique à faces centrées.

La liaison covalente

La liaison covalente est une liaison chimique fondamentale dans la molécule. Elle se rencontre aussi dans les cristaux quand leurs éléments sont des atomes neutres. Cette liaison nécessite la mise en commun d'un ou plusieurs électrons de façon à compléter la couche électronique externe des atomes mis en jeu pour que ceux-ci soient de nature stable. Pour cela, on respecte la règle du duet et de l'octet. La liaison covalente est une liaison forte et dirigée. Les cristaux présentant ce genre de liaisons encore appelés cristaux covalents ont une stabilité forte comparable à celle des cristaux ioniques.

Il existe deux types de liaisons covalentes : la liaison covalente localisée que l'on rencontre dans le diamant et la liaison covalente à électrons délocalisés que l'on rencontre dans le carbone graphite.

Dans le diamant, cristal de type moléculaire, chaque atome de carbone échange quatre liaisons covalentes avec ses quatre voisins assurant à cet édifice une grande stabilité. Il n'y a pas d'électrons libres ; le diamant est donc isolant, rigide et dure du fait de la forte interaction entre les atomes de carbone.

Dans le graphite, chaque atome de carbone ne forme que trois liaisons covalentes localisées et forme des feuillets. Par contre, la structure entre les feuillets est assurée par un nuage d'électrons. Il en résulte que le graphite est conducteur et friable (il se fend facilement au niveau de ses feuillets).

La liaison métallique

La liaison métallique peut se schématiser de la façon suivante :

- des ions positifs du métal constituent le réseau tridimensionnel. Ces ions sont liés entre eux par des liaisons covalentes localisées. Ils sont lourds donc immobiles.

- les électrons peuvent se déplacer facilement dans le champ des ions positifs : ces électrons sont délocalisés sur l'ensemble de la structure métallique. Le terme de liaison métallique concerne essentiellement ces électrons délocalisés appelés électrons de conduction puisque ce sont eux qui sont responsables de la conduction électronique.

La liaison métallique est donc un cas particulier de la liaison covalente délocalisée. Elle est forte mais peu dirigée (interactions dans toutes les directions du réseaux) ce qui justifie sa moindre rigidité par rapport à la liaison covalente et les propriétés mécaniques des cristaux métalliques, métaux nobles (Ag, Au, Cu...) ou alcalins (Na, K...).

La liaison de Van der Waals

La liaison de Van der Waals est une liaison de faible énergie, entre éléments neutres. Il s'agit d'une interaction électrostatique dipôle-dipôle, due soit à la polarité de la molécule soit à la polarisabilité instantanée, c'est-à-dire la faculté du nuage électronique d'être dissymétrique à un instant t et conférant à la molécule un moment dipolaire.

$$E_{\text{vdw}} \approx 1 \text{ à } 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Cette liaison assure la cohésion dans des minéraux comme le talc où toutes les couches électriques sont déjà complètes empêchant la formation de liaisons covalentes.

La liaison hydrogène

La liaison de Van der Waals ne permet pas d'interpréter les propriétés physiques de certains cristaux. On explique celle-ci par l'existence d'une liaison de faible énergie néanmoins plus forte que celle de Van der Waals appelée liaison hydrogène. Elle est de nature essentiellement électrostatique, c'est-à-dire qu'elle résulte de l'attraction entre l'atome H d'une molécule (atome légèrement positif à cause de la forte électronégativité de l'atome de l'entité chimique avec lequel il forme sa liaison) et le doublet libre d'une autre entité chimique d'une molécule voisine.

$$E_{\text{H}} \approx 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La liaison de Van der Waals et la liaison hydrogène sont des liaisons énergétiquement faible par rapport à la liaison covalente ce qui explique la faible cohésion des cristaux présentant ce genre de liaisons encore appelés cristaux moléculaires.

2. Quelles sont les différentes méthodes de diffraction ?

Le modèle cristallin tel que nous le connaissons aujourd'hui est né grâce à la cristallographie. Cette branche des sciences physiques étudie la formation, la forme et les caractéristiques géométriques des cristaux. Elle est aujourd'hui l'un des outils majeurs pour la description des cristaux.

La diffraction* de Bragg

Un cristal est un solide dont les atomes se répartissent périodiquement* dans l'espace. Quand on envoie un faisceau de particules de même énergie sur un cristal, il se produit un phénomène de diffraction : les particules, au lieu d'être déviées de façon continue dans toutes les directions de l'espace, ne le sont que selon certaines directions privilégiées caractéristiques des plans atomiques du cristal (loi de Bragg). C'est ce phénomène qui permet de déterminer les positions relatives des atomes dans le cristal, c'est-à-dire la structure cristalline.

La diffraction par les rayons X

Les ondes électromagnétiques sont sensibles à la densité électronique déterminée par la distribution des électrons au sein du matériau. Avec une bonne approximation, on montre que le pouvoir de diffraction du cristal dans une direction donnée peut s'obtenir à l'aide d'une transformation mathématique, appelée transformée de Fourier, appliquée à la densité électronique du cristal : on obtient ainsi une cartographie de la distribution des électrons au sein du cristal à partir de laquelle il est facile de déduire la position des atomes, les électrons se localisant plus particulièrement autour des noyaux atomiques.

La diffraction par les électrons

Les microscopes électroniques actuels permettent d'obtenir directement sur un écran les figures de diffraction engendrées par des lames minces cristallines. Les électrons incidents, accélérés par des accélérateurs de particules à des énergies moyennes de 200 kiloélectronvolts, ont un comportement ondulatoire analogue à celui des rayons X, qui est à l'origine du phénomène de diffraction. Celui-ci est dû à la forte interaction entre le cristal et les électrons incidents. Le calcul de diffraction du pouvoir du cristal est plus compliqué que dans le cas des rayons X et requiert l'introduction de techniques directement issues de la physique quantique*. Ce désavantage est largement compensé par la possibilité d'obtenir, directement et en temps réel, une image du cristal à l'échelle atomique, qui montre la répartition des colonnes d'atomes perpendiculairement au faisceau incident. On peut ainsi observer les défauts locaux d'empilement, par exemple les frontières entre cristaux adjacents qu'on appelle des joints de grain, et qui sont responsables de propriétés électroniques ou mécaniques des matériaux.

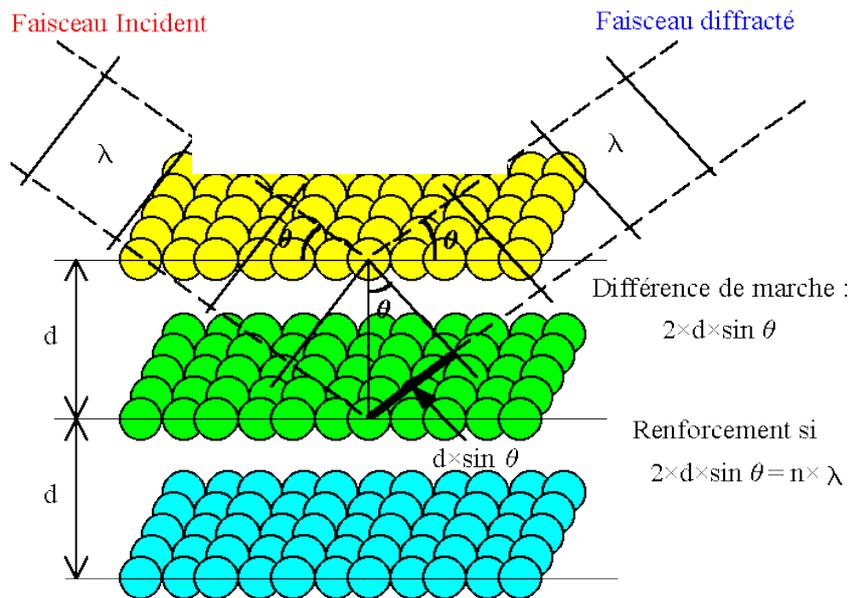
La diffraction par les neutrons

La plus récente des techniques cristallographiques, la diffraction par les neutrons, ajoute une nouvelle dimension aux deux précédentes, grâce aux propriétés spécifiques de ces particules. La diffraction est due aux chocs éventuels des neutrons incidents avec les noyaux des atomes du cristal. Le pouvoir de diffraction du cristal dépend de la nature des noyaux des atomes et varie selon les différents isotopes* d'un même élément chimique. Cette technique vient compléter les techniques précédentes qui sont peu sensibles pour les éléments légers. Autre avantage, les neutrons possèdent un moment magnétique de spin* qui les rend sensibles aux champs magnétiques régnant au sein des cristaux. Ils constituent un outil de choix pour étudier les propriétés magnétiques des matériaux.

3. Comment déterminer les paramètres d'une maille cristalline ?

Explication de la loi de Bragg :

La loi de Bragg est la loi régissant la diffraction des radiations sur un cristal. Elle fut découverte par Sir William Henry Bragg et William Lawrence Bragg vers 1915. Cette loi établit un lien entre la distance séparant les atomes d'un cristal et les angles sous lesquels sont dispersés des rayons X frappant le cristal.



Un faisceau de lumière de longueur d'onde λ arrive sur une matière ordonnée caractérisée par la répétition périodique d'une longueur caractéristique d . Les lois de la réflexion et de la réfraction vont faire qu'il va y avoir un faisceau réfléchi et un faisceau transmis. Le faisceau transmis va pouvoir se réfléchir à son tour sur le plan suivant de matière séparé du premier plan de réflexion par une distance d .

Compte tenu du dessin, il est évident que le faisceau transmis va parcourir une distance plus longue que le faisceau qui est immédiatement réfléchi. Si θ est l'angle d'incidence, une analyse géométrique montre que la différence de marche entre les deux faisceaux est de $2 \times d \times \sin \theta$.

C'est ici qu'intervient le caractère ondulatoire de la lumière. Lorsque deux ondes se rencontrent en un même point de l'espace, elles donnent lieu au phénomène d'interférence. En particulier pour observer un maximum de lumière (tâche lumineuse intense), il faut que cette différence de marche soit un multiple entier de la longueur d'onde. La condition de renforcement s'écrit donc:

$$2 \times d \times \sin \theta = n \times \lambda$$

que l'on appelle condition de diffraction de Bragg avec :

- d = distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- n = ordre de diffraction (nombre entier) ;
- λ = longueur d'onde des rayons X.

Cette loi est indispensable en cristallographie pour déterminer les paramètres d'une maille cristalline.

Détermination des paramètres de maille par la diffraction par les rayons X

La diffraction est la modification de la direction de propagation d'ondes au passage par un obstacle ou une ouverture de dimensions du même ordre de grandeur que leur longueur d'onde. En cristallographie, elle permet de déterminer les six paramètres : trois longueurs a , b et c et trois angles α , β et γ servant à définir une maille caractéristique d'un système cristallin.

C'est grâce à deux méthodes de diffraction différentes que nous avons pu retrouver les paramètres de maille avec la marge d'erreur propre aux démarches expérimentales.

Première méthode de diffraction : la méthode du cristal tournant

Nous avons cherché à retrouver les paramètres de la maille d'un cristal de Sulfate de Cuivre que nous avons fait croître. Le Sulfate de Cuivre pentahydraté appartient au système triclinique et sa maille est caractérisée par les paramètres suivants :

$$a = 0,6113 \text{ nm}, b = 1,0712 \text{ nm}, c = 0,5958 \text{ nm et } \alpha = 97^\circ, \beta = 107^\circ, \gamma = 77^\circ.$$

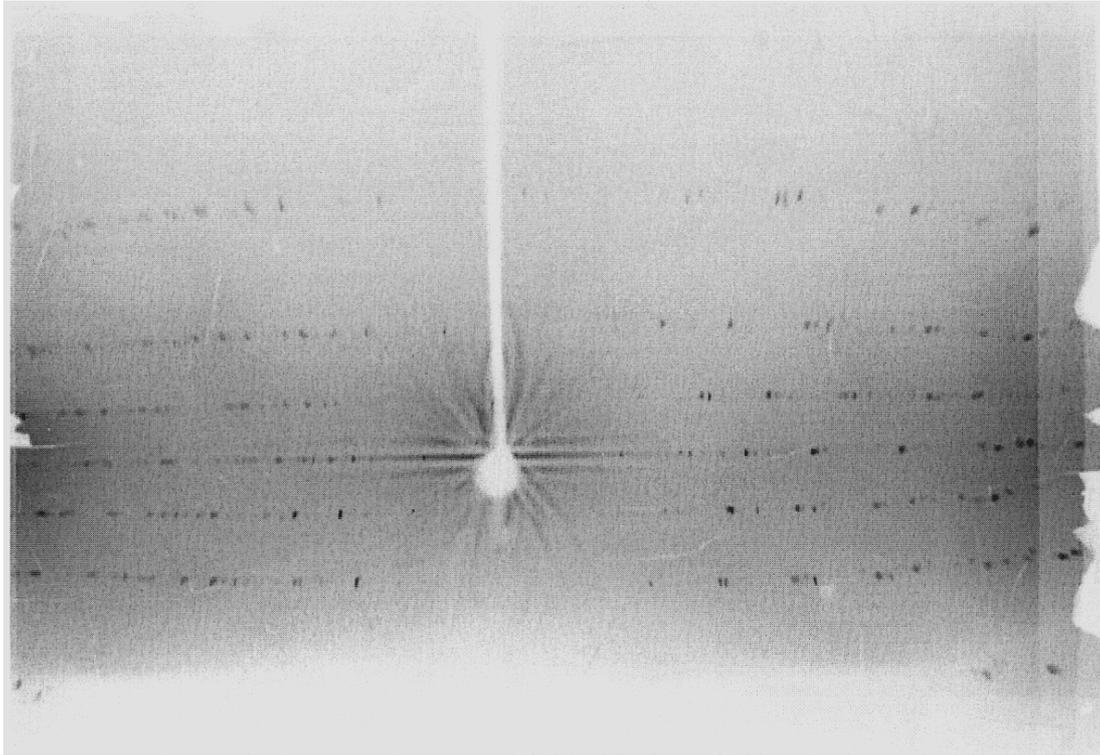
Pour cette méthode, on introduit un monocristal de petite taille (environ 1cm de long) au centre d'une chambre photographique cylindrique. On place ce cristal le long d'une mire de telle sorte qu'une arête du cristal soit parallèle à cette mire et on le fait tourner sur lui même autour de cet axe avec une vitesse de l'ordre d'un tour par minute.

Un faisceau monochromatique étroit de rayons X parallèles, de longueur d'onde λ , irradie le cristal perpendiculairement à l'axe de rotation et donc à l'arête. Ce faisceau sera diffracté par le cristal chaque fois qu'une famille de plans réticulaires, d'équidistance d , se présentera sous l'incidence de Bragg.

Les faisceaux diffractés sont enregistrés sur un film photographique disposé sur les parois intérieures de la chambre photographique cylindrique.

Avec un cristal immobile, l'apparition d'un faisceau diffracté serait fortuite. En faisant tourner le cristal, on explore successivement toutes les orientations favorables à une diffraction (*cf. annexe 3 et 5 pour plus de précision sur l'appareillage*).

Après développement du film photographique, on constate que les taches de diffraction sont alignées selon des lignes parallèles ou strates, qui ne sont pas forcément équidistantes, et qui apparaissent dès qu'un rayon est diffracté.



Film photographique obtenue par la méthode du cristal tournant (échelle 1)

Les strates que nous obtenons sont un peu gondolées, ce qu'on peut expliquer par un manque de précision lors de la manipulation ; en effet, les réglages s'effectuant à l'œil nu, il est possible qu'une erreur expérimentale ait été commise et que l'axe de rotation du cristal n'ait pas été parfaitement parallèle à la mire.

On peut aussi remarquer de petites lignes entre les taches de diffraction: ce sont des diffusions parasites dues à des défauts du cristal. D'où la nécessité d'utiliser pour ce type de diffraction un monocristal petit et contenant donc un nombre minimal de défauts. Dans le cas de notre diffraction, il semblerait que le cristal utilisé en contenait assez peu ; dans le cas contraire, nous aurions vu apparaître de gros points noirs ne correspondant pas à des taches de diffraction.

La tache centrale correspond au "beam stop" qui comme son nom l'indique arrête le faisceau direct pour ne pas polluer la photo.

A partir de ce cliché, nous avons cherché à déterminer l'un des trois paramètres a , b , c . Sur notre film, nous avons donc mesuré la distance entre deux strates soigneusement choisies : nous avons effectué la mesure de la distance d en bout de strate (l'ondulation existant au voisinage du « beam stop » pouvant fausser la mesure) et entre deux strates proches du « beam stop ».

Grâce à la distance entre les strates ainsi déterminée et à la formule énoncée ci-dessous, on a pu déterminer l'un des paramètres de maille et comparer la valeur expérimentale avec la valeur théorique.

$$1/\lambda \cdot \sin (\arctan (d/r)) = 1/p$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau diffracté
 d est la distance séparant deux strates
 r est le rayon de la chambre
 p est le paramètre cherché

On a :

$$\lambda = 0,154 \text{ nm}$$

$$r = 28,65 \text{ mm}$$

$$d = 7,3 \text{ mm}$$

Le paramètre cherché est donc donné par la relation suivante :

$$1/p = 1/0,154 \times \sin (\arctan (7,3/28,65))$$

$$1/p \approx 1,6 \text{ nm}^{-1}$$

$$p \approx 0,62 \text{ nm}$$

→ écart relatif inférieur à 2% ($\approx 1,6\%$)

Cette méthode ne permet de déterminer qu'un seul paramètre mais en se rapportant aux données énoncées précédemment, on peut avancer que le paramètre trouvé correspond à la longueur $a_{\text{théo}} = 0,6113 \text{ nm}$.

Les marges d'erreur sont souvent assez importantes, ce qui peut s'expliquer par certains défauts de manipulation évoqués précédemment.

Seconde méthode : diffraction de poudres

Cette seconde méthode, toujours basée sur la diffraction par les rayons X, est une méthode beaucoup plus complexe de diffraction, tout au moins pour ce qui est d'un cristal appartenant au modèle triclinique. En effet, le modèle triclinique demande la détermination de plusieurs paramètres par des calculs extrêmement complexes. Cependant, il nous tenait réellement à cœur d'opérer cette diffraction sur nos propres cristaux, afin de voir si nous pouvions, connaissant toutes les données théoriques concernant ce système cristallin, vérifier que les paramètres de nos cristaux de Sulfate de Cuivre correspondaient bien aux valeurs tabulées. Ayant cependant conscience que cette démarche expérimentale, bien que réalisée sur nos propres cristaux, n'était pas entièrement satisfaisante, puisque s'appuyant sur une théorie admise, nous avons aussi cherché à retrouver, cette fois-ci entièrement expérimentalement, le paramètre d'un de nos germes de Chlorure de Sodium, qui appartient au système cubique, ce qui facilite l'expérience notamment pour le dépouillement du graphe de diffraction.

La méthode de la diffraction de poudres : protocole

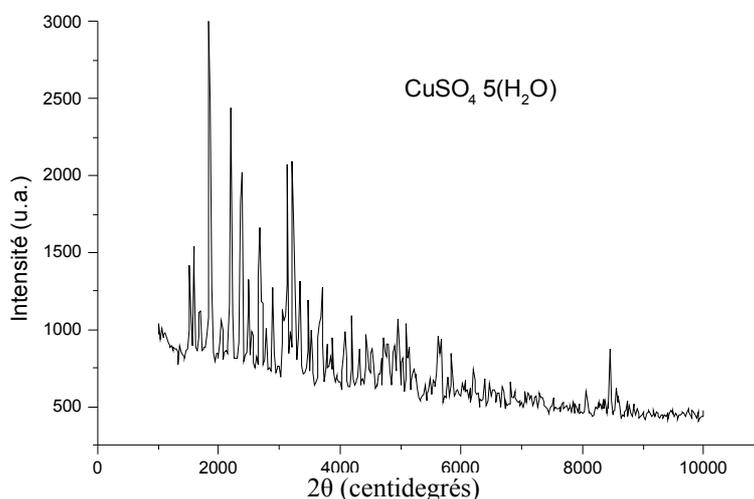
Cette méthode permet de retrouver les paramètres d'un cristal. Elle est totalement différente de la précédente : on prend un cristal de l'entité chimique, on le pile dans un mortier afin de le réduire en poudre très fine, et de faire ainsi apparaître beaucoup de tout

petits cristaux de l'entité chimique, dits cristallites*. On fixe cette poudre de petits cristaux sur une lame avec du ruban adhésif double face, et on opère la diffraction, en introduisant cette lame dans la chambre d'un générateur de rayons X (cf. annexe 4 et 5 pour plus de précision sur le protocole et l'appareillage). Le matériau est alors bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue.

Dans cette méthode, contrairement à celle du cristal tournant, on n'a pas choisi d'orientation particulière des cristallites par rapport au faisceau envoyé (précédemment, on alignait un plan du cristal le long de la mire). Ici, on suppose que dans le nombre immense de cristallites créées, il y en aura statistiquement quelques unes positionnées de telle façon que la diffraction puisse s'opérer, auquel cas le récepteur recevra les rayons diffractés, correspondant parfois au même paramètre, parfois à des paramètres différents, en fonction du positionnement des cristallites par rapport au faisceau. Pour augmenter encore davantage ces chances de diffraction, on fait pivoter la lame sur laquelle sont fixées les cristallites d'un certain nombre de degrés toutes les quatre secondes. Un détecteur ou compteur mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions.

Grâce à cette méthode, on obtient un graphe représentant l'intensité en fonction de l'angle 2θ , donné en centidegrés sur l'axe des abscisses, et converti en degré à côté des pics d'intensité correspondant. L'intensité est exprimée en unité arbitraire : en effet, sur le graphe, l'axe des ordonnées sert simplement à nous indiquer concrètement pour quels angles la diffraction s'est opérée, à chaque fois qu'il y a eu une intensité plus forte détectée par le récepteur, due au positionnement privilégié d'une cristallite par rapport au faisceau. La poudre, que nous avons pillée nous-mêmes, n'est pas idéale ni parfaitement régulière, et toutes les cristallites ne sont pas rigoureusement de la même taille. De ce fait, il est possible d'observer certaines raies qui sont fictivement plus intenses que les autres.

Diffraction sur les cristaux de Sulfate de Cuivre



Le Sulfate de Cuivre pentahydraté appartient au système triclinique, dont les paramètres de maille ont été donnés précédemment.

La diffraction de poudres nous a permis d'obtenir de graphe précédent (pour un plus grand format, cf. annexe 6).

Nous avons indexé tous les pics de diffraction obtenus, afin de savoir pour quels angles 2θ la diffraction s'était opérée.

On calcule ensuite à partir des valeurs données par le graphe et de la loi de Bragg, les distances d entre deux strates. On procède pour cela comme suit :

On applique la loi de Bragg donnée par :

$$2.d.\sin \theta = n.\lambda$$

où d est la distance entre deux strates

θ est le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur)

n est l'ordre de diffraction (nombre entier)

$\lambda = 0,154$ nm est la longueur d'onde des rayons X

On

a

donc :

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

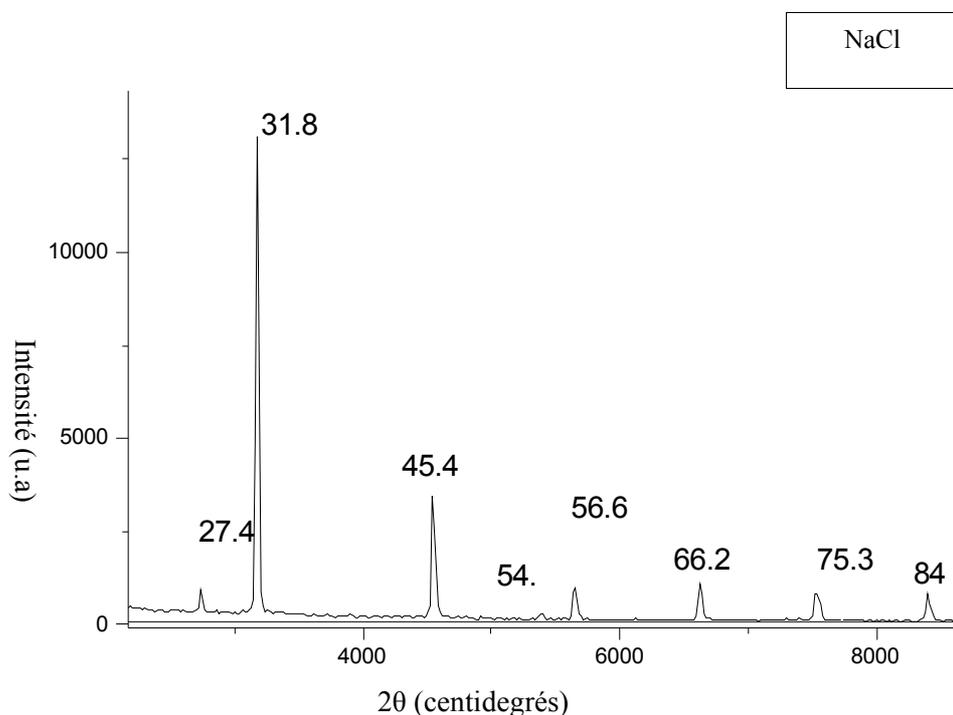
Le modèle triclinique étant complexe, nous ne pouvons pas déterminer directement les trois longueurs a , b , c à partir de nos résultats expérimentaux. Nous avons donc fait la démarche inverse : nous avons trouvé les formules de calculs théoriques pour un modèle triclinique dont on connaît les six paramètres (*cf. annexe 7*) et pour différentes valeurs des indices de Miller h , k , l , nous avons calculé la distance d entre deux strates correspondante. Nous avons "testé" une soixantaine de triplet hkl : certaines valeurs de d étaient identiques. Pour certaines valeurs expérimentales, on ne trouve pas de correspondance dans les valeurs théoriques. En effet, nous n'avons pas réalisé les calculs pour tous les triplets hkl ; nous aurions obtenu bien plus d'une page de calculs ! Nous avons finalement conservé dix-neuf valeurs de distance entre strates (il en existe d'autres pour des hkl différents). Et nous retrouvons bien, aux erreurs d'incertitudes près, les pics de diffraction correspondants (*cf. annexe 8*).

Diffraction de poudres sur du Chlorure de Sodium

Nous avons tout d'abord observé au microscope optique nos germes de Chlorure de Sodium, afin de déterminer expérimentalement leur système cristallin d'appartenance : les cristaux semblent appartenir au système cubique.



Puis nous avons suivi le protocole de diffraction et laissé s'opérer cette dernière. Nous avons alors obtenu le graphe suivant :



On répertorie dans un tableau les indices de Miller existant pour un système cubique simple, cubique centré, cubique faces centrées (cf. annexe 9). Pour un système cubique le calcul des distances inter-réticulaires est donné par :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad \text{donc} \quad (d_{hkl})^2 = \frac{a^2}{h^2+k^2+l^2}$$

On note plus simplement $d_{hkl} = d$.

Or, d'après la loi de Bragg : $2d \sin \theta = n\lambda$ avec $n = 1$ (diffraction d'ordre 1)

$$\text{Donc } \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4d^2} = \frac{\lambda^2}{4} \times \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$$

On calcule $\sin^2\theta$ pour les différents pics de diffractions observés (θ_0 représente l'angle θ du premier pic) afin de déterminer le sous-système du Chlorure de Sodium :

2θ	27,4°	31,8°	45,4°	54,0°	56,6°	66,2°	75,3°	84,0°
sin ² θ	0,056	0,075	0,149	0,206	0,225	0,298	0,373	0,448
$\frac{\sin^2\theta}{\sin^2\theta_0}$	1	1,34	2,66	3,68	4,01	5,33	6,66	8,00

Pour un modèle cubique simple :

$h^2+k^2+l^2$	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12	Etc...
$\sin^2\theta$	$\frac{\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{2\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{3\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{4\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{5\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{6\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{8\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{9\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{10\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{11\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{12\lambda^2}{4a^2}$	
$\frac{\sin^2\theta}{\sin^2\theta_0}$	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12	

En comparant ce tableau de résultats théoriques pour un cristal cubique simple et nos résultats expérimentaux sur le chlorure de sodium, on peut conclure que **le chlorure de sodium n'est pas un cubique simple.**

Pour un modèle cubique centré :

$h^2+k^2+l^2$	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
$\sin^2\theta$	$\frac{2\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{4\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{6\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{8\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{10\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{12\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{14\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{16\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{18\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{20\lambda^2}{4a^2}$
$\frac{\sin^2\theta}{\sin^2\theta_0}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

En comparant ce tableau de résultats théoriques pour un cristal cubique centré et nos résultats expérimentaux sur le chlorure de sodium, on peut conclure que **le chlorure de sodium n'est pas un cubique centré.**

Pour un modèle cubique faces centrées :

$h^2+k^2+l^2$	3	4	8	11	12	16	19	20
$\sin^2\theta$	$\frac{3\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{4\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{8\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{11\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{12\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{16\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{19\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{20\lambda^2}{4a^2}$
$\frac{\sin^2\theta}{\sin^2\theta_0}$	1	$\frac{4}{3} \approx 1,33$	$\frac{8}{3} \approx 2,67$	$\frac{11}{3} \approx 3,67$	4	$\frac{16}{3} \approx 5,33$	$\frac{19}{3} \approx 6,33$	$\frac{20}{3} \approx 6,67$

On retrouve, aux erreurs d'incertitude près, les valeurs expérimentales que l'on a obtenu par diffraction des rayons X sur le chlorure de sodium (sauf pour les deux derniers pics...) donc on peut conclure que **le chlorure de sodium cristallise suivant un modèle cubique faces centrées.**

Détermination du paramètre de maille a :

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2+k^2+l^2} \quad \text{avec } \lambda = 0,154 \text{ nm (longueur d'onde des rayons X)}$$

pic	n°1	n°2	n°3	n°4	n°5	n°6	n°7	n°8
2θ (°)	27,4	31,8	45,4	54,0	56,6	66,2	75,3	84,0
$h^2+k^2+l^2$	3	4	8	11	12	16	19	20
a (nm)	0,563	0,562	0,564	0,563	0,563	0,564	0,550	0,515

La valeur moyenne du paramètre $a = 0,556$ nm.

La valeur tabulée dans le Handbook est $a_{\text{théo}} = 0,564$ nm.

On retrouve donc la valeur tabulée avec un écart relatif de 1,5%.

Conclusion

La réalisation de ce dossier, aussi bien dans son aspect théorique qu'expérimental, nous a permis d'étudier le cristal dans son ensemble mais avant tout dans sa diversité à l'échelle macroscopique mais aussi microscopique.

La croissance de cristaux ou de germes de différentes entités chimiques nous a permis de mettre en évidence que les principaux caractères marquant la diversité à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire la couleur et la conformation spatiale, sont spécifiques à chaque espèce chimique. Cependant, certains éléments extérieurs indépendants du cristal agissent sur la conformation spatiale du cristal : il s'agit notamment de la vitesse de cristallisation liée à la température mais aussi de l'espace disponible pour la croissance ou de la saturation de la solution...

La diversité n'est pas seulement visible à l'échelle macroscopique ; en effet, à l'échelle microscopique, la maille cristalline est caractéristique d'un cristal. Pour illustrer cette diversité, nous avons essayé de retrouver, par deux types de diffraction, les paramètres qui définissent la maille d'un cristal de Sulfate de Cuivre et de germes de Chlorure de Sodium que nous avons fait croître.

Si les cristaux fascinent aujourd'hui par la beauté et l'éclat qu'ils présentent, en bijouterie notamment, il faut néanmoins se souvenir que ces entités physiques et chimiques sont d'une grande utilité pour la science. Les cristaux ont en effet permis une avancée notable, notamment en matière de biochimie moléculaire et ce, grâce à leurs nombreuses propriétés. Peut-être permettront-ils encore de nouvelles découvertes dans ce domaine ou dans un autre ?

Glossaire

Agglomérat : ensemble naturel d'éléments minéraux unis en une masse compacte.

Angström : unité de mesure des longueurs d'ondes et des dimensions atomiques (symbole Å) valant 10^{-10} m.

Clivage : fracture affectant les minéraux suivant des plans définis.

Condensation : passage de l'état gazeux à l'état solide.

Conformation : géométrie d'une molécule.

Cristallite : très petit cristal.

Diffraction : déviation que subit la direction de propagation des ondes lorsque celles-ci rencontrent un obstacle ou une ouverture de dimensions du même ordre de grandeur que leur longueur d'onde.

Dislocation : déplacement violent au niveau d'une articulation.

Dissolution : mise en solution d'un liquide, d'un solide et d'un gaz.

Electromagnétisme : partie de la physique qui étudie les relations entre électricité et magnétisme.

Faciès : aspect général

Faisceau : ensemble de rayons lumineux émanant d'une même source.

Fluide : se dit d'un corps (liquide ou gaz) dont les molécules sont faiblement liées, et qui peut ainsi prendre la forme du récipient qui le contient.

Homogène : dont les éléments constitutifs sont de même nature ou réparties de façon uniforme.

Isotope : chacun des différents types de noyaux atomiques d'un même élément, différant par leur nombre de neutrons mais ayant le même nombre de protons et d'électrons et possédant donc les mêmes propriétés chimiques.

Irradiation : action d'un rayonnement ionisant sur une surface vivante ou inanimée.

Minerai : roche contenant des minéraux utiles en proportion notable.

Minéral : solide naturel homogène, caractérisé par une structure atomique ordonnée et une composition chimique précise, et constituant les roches de la croûte terrestre. On distingue les minéraux amorphes (où les molécules sont disposées sans ordre : obsidienne, opale, ...) et les

minéraux cristallisés (où les molécules ou les atomes sont régulièrement distribués: quartz, mica, etc....).

Minéralogie : domaine de la géologie qui étudie la composition chimique et les propriétés physiques des minéraux et leur formation.

Monocristal : domaine d'un milieu cristallin possédant une périodicité parfaite. En général, un cristal est formé d'agrégats de monocristaux. Un monocristal de grande dimension possède des propriétés particulières.

Périodique : qui revient, qui se reproduit à intervalles fixes.

Physique quantique : Physique qui décrit un électron par sa probabilité de présence autour du noyau et s'oppose à la physique classique (modèle de Bohr : les électrons décrivent une orbite bien déterminée \neq modèle de Rutherford).

Précipitation : formation dans un liquide d'un corps insoluble qui se dépose au fond du récipient.

Prisme : polyèdre limité par une surface prismatique (qui constitue la « surface latérale ») et les deux plans (appelés bases) coupant celle-ci.

Rayon : ligne hypothétique suivant laquelle la lumière se propage.

Rhomboèdre : polyèdre parallélépipédique dont les six faces sont des losanges égaux.

Rhomboïdal : se dit de certains polyèdres ou solides dont les faces sont des parallélogrammes.

Spath : minéral présentant des faces cristallines nettes.

Spin : mouvement de rotation (d'où son nom, *spin*, tourner en anglais) qui anime les particules à l'échelle de la mécanique quantique et auquel on associe un moment magnétique appelé **moment magnétique de spin**. Ce moment magnétique peut prendre deux valeurs distinctes et opposées : le spin + et le spin-.

Solidification : passage de l'état liquide à l'état solide.

Stratification : disposition en couches superposées.

Théorie des bandes de valence : un atome possède plusieurs niveaux d'énergie distincts ; un électron lié à cet atome se trouve nécessairement dans l'un de ces niveaux. Cependant, dans une structure cristalline, les niveaux d'énergie des atomes indépendants se rassemblent dans la structure globale du cristal pour former des bandes d'énergie. Ces bandes d'énergie autorisées, c'est-à-dire les bandes de conduction au niveau le plus haut et les bandes de valence au niveau le plus bas, sont séparés par la bande interdite. Au zéro absolu, les plus bas niveaux d'énergies sont remplis. A des températures supérieures, les électrons acquièrent de l'énergie ; certains se déplacent alors vers des niveaux d'énergie plus élevés.

Vitreux : se dit d'un solide homogène à structure non cristalline résultant d'un refroidissement rapide et brutal.

Bibliographie

Pour la Science, n° 152 (intérêt de la microgravité)
Pour la Science, n° 108 (les quasi-cristaux)
Pour la Science, n° 139 (les cristaux macromoléculaires)
Cosinus, numéro de janvier 2005 (les géodes)
Notice (manuel) d'utilisation du jeu « Chimie 2000 scientifique », chez Joustra.

Pour les illustrations uniquement (consultations anecdotiques) :

Pour la Science, n° 093, 114, 149, 179, 215, 224 et 300
Sciences et Vie, n° 942
La Recherche, n° 91 et 164

Sites Internet :

<http://www.crdp.ac-grenoble.free/tpe/> (site de l'académie de Grenoble)
<http://pistes.tignes.free.fr/liens/cform.htm> (forme des cristaux de neige et origine des avalanches)
<http://tpe1ssvt.free.fr> (croissance des cristaux)
<http://www.univ-reims.fr/Externes/AVH/c0307.htm> (croissance des cristaux de saccharose en présence d'impuretés macromoléculaires : un moyen de contrôle de la qualité du sucre blanc – protocole-)
<http://www.seawhy.com/xlf.htm> (croissance des cristaux: protocole)
<http://www.skitour.fr> (cristaux de neige)
<http://www.chez.com/deuns/sciences/cristallo/defauts1.html> (les défauts dans les cristaux)
<http://www.chez.com/deuns/sciences/cristallo/defauts2.html> (les défauts dans les cristaux)
<http://www.geopolis-fr.com/doss2.html> (La couleur des cristaux)
http://perso.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/solide/chap_s11.htm
http://www.Univ-lille.fr/geosciences/cours/cours_mineralo/cours_mineralo_1.html
<http://www.lycos.fr/cristallisationben/photoalbum.html>
http://www.Gpm2.inpg.fr/perso/doc_ls/cours1.pdf
<http://www.cem2.univ-montp2.fr/cours/ProjetIUP2/A4/divers/generalites.htm>
<http://www.ac-rennes.fr/pedagogies/svt/applic/cristallogese/cristallogenese.htm>
<http://aabreal.club.fr/cristallo/cristallo.htm>
<http://semsci.u-strasbg.fr/interfer.htm>
<http://semsci.u-strasbg.fr/diffract.htm>
<http://www.cea.fr/fr/pedagogie/Ondes/Lum.htm>

Encyclopédies et dictionnaires:

Encyclopédie Universalis
Le Petit robert 2002
Le Petit Larousse Illustré 1992

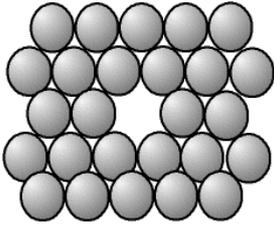
Livres

Référence prépas Chimie, Pierre Gréacias, édition Tec et Doc

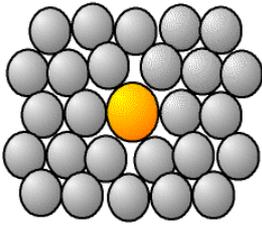
Cédérom

Encyclopédie Encarta 2000 (recherche sur la cristallisation, la cristallographie, illustration sur les systèmes cristallins)
Encyclopédie Hachette 2000 (idem)

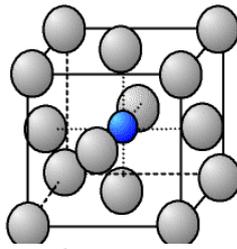
Annexe 1 : Les défauts au sein du cristal à l'échelle micro- et macroscopique



Lacune : absence d'un atome

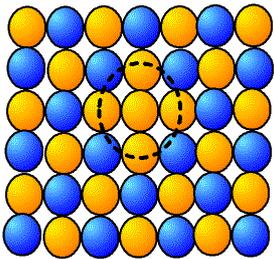


a

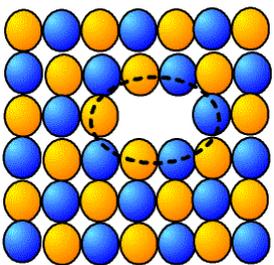


b

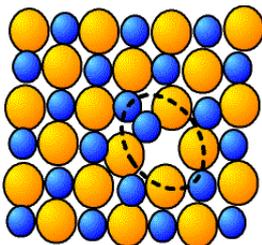
Atomes étrangers : a - en substitution ; b - en insertion



Cristaux ordonnés : défaut d'antiphase (un atome est à la mauvaise position)

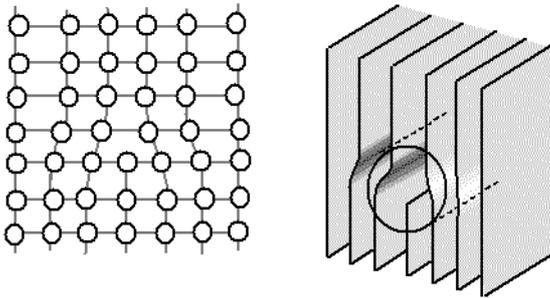


*Défaut de Schottky dans un cristal ionique
(association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique)*

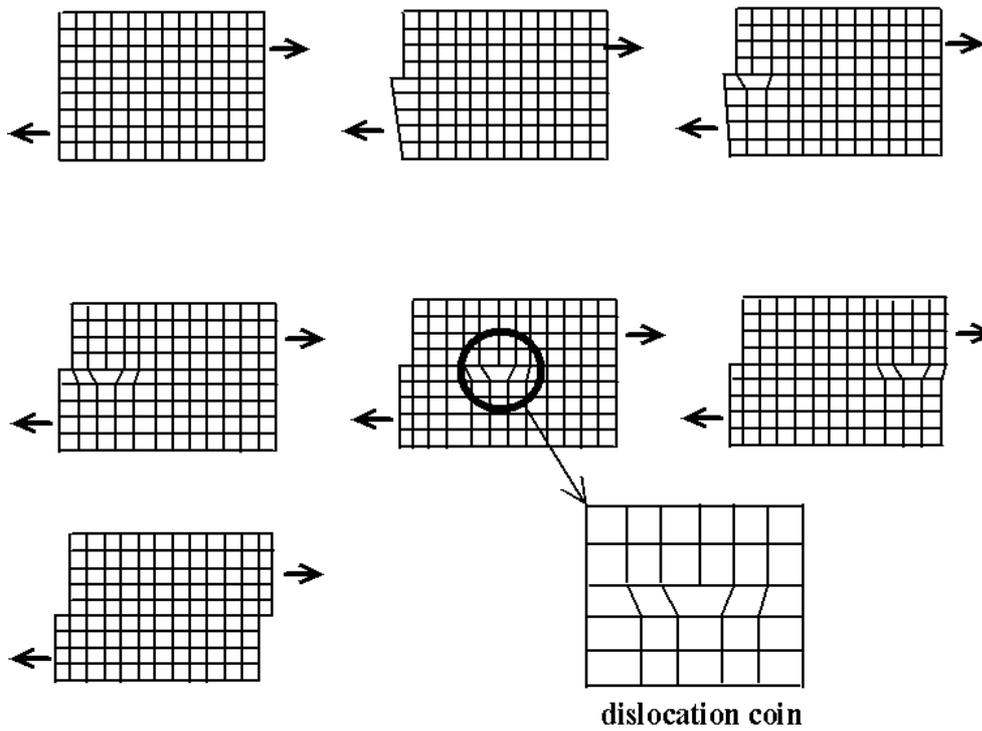


Défaut de Frenkel dans un cristal ionique
 (un atome quitte sa position normale et se loge dans une lacune)

Les défauts linéaires

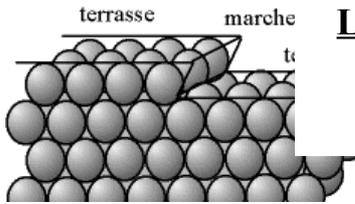


Dislocation vis
 (disparition d'un demi-plan atomique,
 resserrement des autres pour combler le vide)

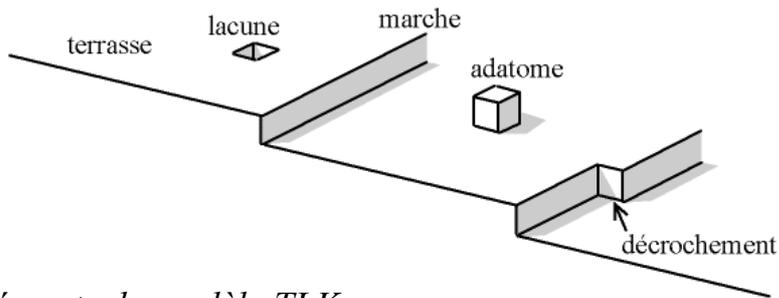


Déformation irréversible du cristal par déplacement de la dislocation

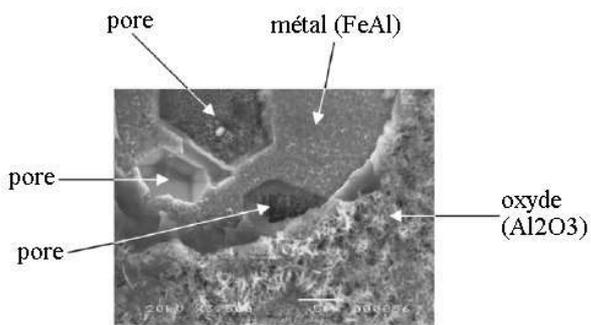
Les défauts plans et volumiques



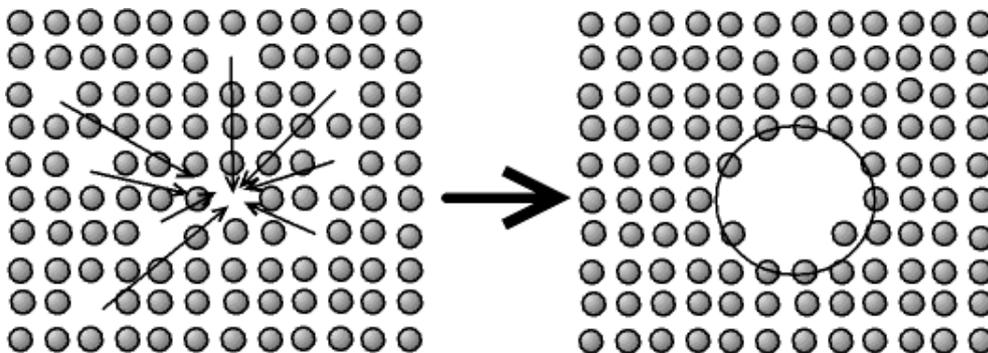
Terrasses et marches : description du modèle de TLK



Eléments du modèle TLK



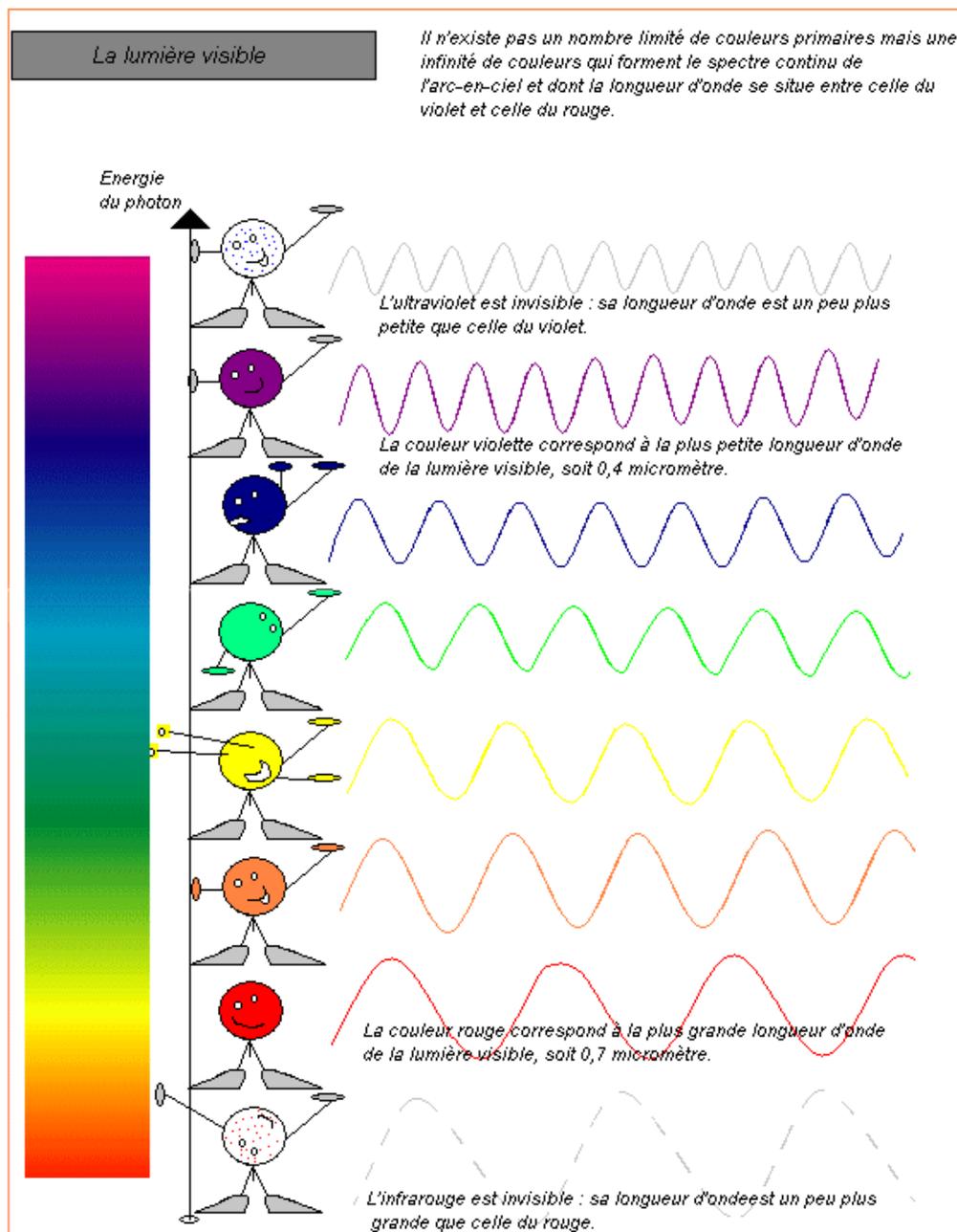
Pores (cavité vide) qui se sont formés lors de la cristallisation du cristal



Création de pores par condensation de lacunes

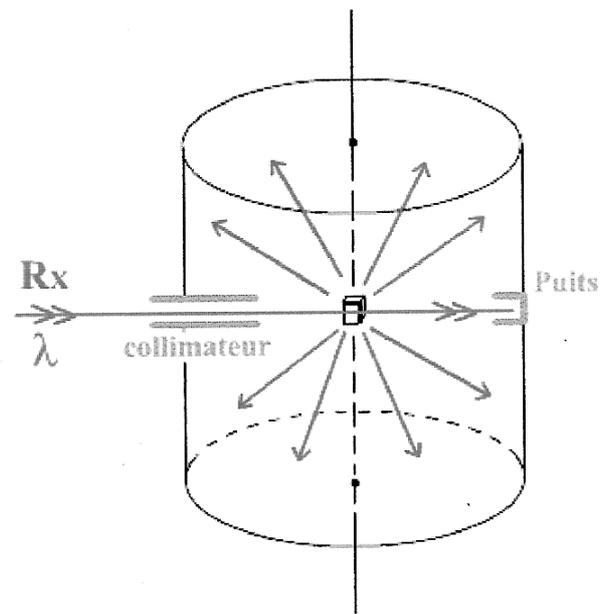
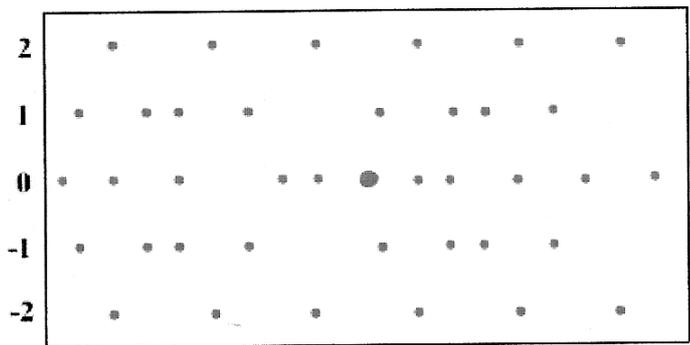
Annexe 2 : Le caractère ondulatoire de la lumière

La lumière est une onde de nature électromagnétique. La longueur d'une onde électromagnétique détermine sa couleur. Le spectre de la lumière visible ne représente qu'une infime partie du spectre des ondes électromagnétiques (0,4 μ m à 0,7 μ m). Le spectre des ondes électromagnétiques est très étendu et dépasse largement le spectre de la lumière visible. Cependant, les ondes invisibles ne sont pas inconnues de l'homme. Elles sont même utilisées dans de nombreuses applications de la vie courante comme la radio, la télévision, le four à micro-ondes.



NB : Les rayons X ont été choisis pour la diffraction en raison de leur très petite longueur d'onde (inférieure à celle des rayons UV) qui leur confère une plus grande pénétration.

Annexe 3 : Diagrammes de cristal tournant Appareillage



Annexe 4 : Diagrammes de poudres de Debye-Scherrer Protocole et Appareillage :

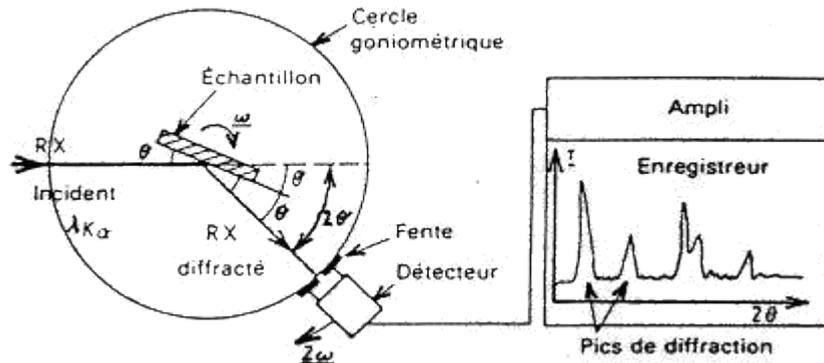


Schéma d'un diffractomètre à compteur.

Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (dites fentes Soller) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est étalé sous forme de poudre (15 mg environ) sur une lame de verre qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan, permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet 2θ .

Un détecteur ou compteur (Geiger-Müller ou compteur à scintillation) mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence θ , l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc 2θ .

L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction.

De manière générale, l'un des principaux intérêts de cette méthode est la mesure précise d'intensité et la possibilité d'effectuer des estimations semi-quantitatives, en considérant que le pourcentage d'une espèce minérale est proportionnel à l'aire des pics enregistrés sur le diffractogramme. Ces valeurs sont utilisées dans l'établissement des diagrammes d'équilibre.

Dans notre cas, cette méthode nous a permis de retrouver expérimentalement des valeurs théoriques, connues avant les expériences.

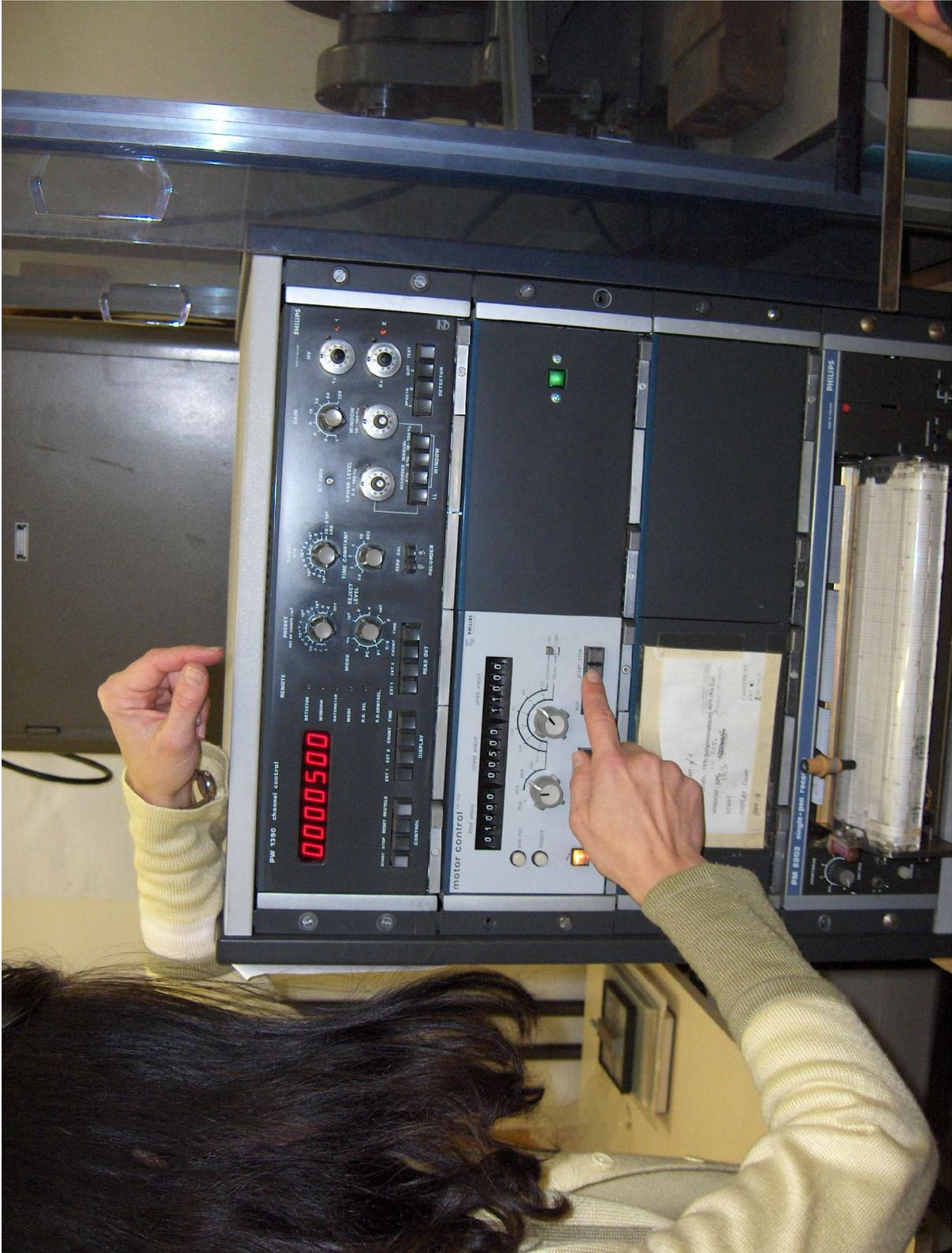
Annexe 5 : Photos de l'appareillage utilisé pour la diffraction par les rayons X au laboratoire de Physique des Solides d'Orsay



Pour la méthode de diffraction de poudres







Annexe 6 : Graphes obtenus par la méthode de diffraction de poudres du Sulfate de Cuivre et du Chlorure de S

NaCl



a (nm)	b (nm)	c (nm)
0,6113	1,0712	0,5958

a* (nm ⁻¹)	b* (nm ⁻¹)	c* (nm ⁻¹)
1,74567991	0,959829406	1,75829497

bêta (°)	gamma (°)
107	77

Cos (bêta*)	Cos (gamma*)
0,27396865	-0,199457

Sin (bêta*)	Sin (gamma*)
0,96173862	0,97990658

2θ (centidegrés)

h	k	l	d(hkl) (nm)	h	k	l	d(hkl) (nm)
1	0	0	2θ (centidegrés)	-1	0	0	0,550
0	1	0		-1	-1	-1	0,487
0	0	1	0,357	-1	0	-1	0,357
1	1	0	0,550	-1	-1	-1	0,347
1	0	1	0,357	-2	0	0	0,286
0	1	1	0,487	0	-2	0	0,521
1	1	1	0,347	0	0	-2	0,284
2	0	0	0,286	-2	-1	0	0,291
0	2	0	0,521	-1	-2	0	0,430
0	0	2	0,284	-1	0	-2	0,231
2	1	0	0,291	-2	0	-1	0,231
2	0	1	0,231	0	-2	-1	0,373
1	2	0	0,430	0	-1	-2	0,270
1	0	2	0,231	-2	-2	-2	0,174
0	2	1	0,373	-2	-1	-1	0,233
0	1	2	0,270	-1	-2	-1	0,307
2	1	1	0,233	-1	-1	-2	0,227
1	2	1	0,307	-2	-2	0	0,275
1	1	2	0,227	-2	0	-2	0,179
2	2	1	0,223	0	-2	-2	0,243
1	2	2	0,213	-2	-1	-1	0,233
2	1	2	0,179	-1	-2	-1	0,307
2	2	2	0,174	-1	-1	-2	0,227
-1	0	0	0,573	-2	-2	-1	0,223
0	-1	0	1,042	-2	-1	-2	0,179
0	0	-1	0,568	-1	-2	-2	0,213

Annexe 7 : Formules permettant les calculs des d_{hkl} pour un cristal de système triclinique

$$d_{hkl} = \frac{1}{(h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^* + 2lhc^*a^*\cos\beta^*)^{1/2}}$$

$$a^* = \frac{1}{a \sin\beta \sin\gamma^*} \quad b^* = \frac{1}{b \sin\gamma \sin\alpha^*} \quad c^* = \frac{1}{c \sin\alpha \sin\beta^*}$$

$$\cos\alpha^* = \frac{\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha}{\sin\beta \sin\gamma} \quad \sin\alpha^* = \sqrt{1 - \cos^2\alpha^*}$$

$$\cos\beta^* = \frac{\cos\gamma \cos\alpha - \cos\beta}{\sin\gamma \sin\alpha} \quad \sin\beta^* = \sqrt{1 - \cos^2\beta^*}$$

$$\cos\gamma^* = \frac{\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma}{\sin\alpha \sin\beta} \quad \sin\gamma^* = \sqrt{1 - \cos^2\gamma^*}$$

Pour le sulfate de cuivre pentahydraté, les valeurs tabulées dans le Handbook sont :

$$\begin{array}{lll} a = 0,6113 \text{ nm} & b = 1,0712 \text{ nm} & c = 0,5958 \text{ nm} \\ \alpha = 97^\circ & \beta = 107^\circ & \gamma = 77^\circ \end{array}$$

On calcule donc :

$$\begin{array}{lll} \cos\alpha^* = 6,021 \cdot 10^{-2} & \cos\beta^* = 2,740 \cdot 10^{-1} & \cos\gamma^* = -1,995 \cdot 10^{-1} \\ \sin\alpha^* = 9,982 \cdot 10^{-1} & \sin\beta^* = 9,617 \cdot 10^{-1} & \sin\gamma^* = 9,799 \cdot 10^{-1} \\ a^* = 1,746 \text{ nm}^{-1} & b^* = 0,9598 \text{ nm}^{-1} & c^* = 1,758 \text{ nm}^{-1} \end{array}$$

**Annexe 8 : Calculs effectués pour la diffraction du Sulfate
de Cuivre**

2θ (°)	θ (°)	d (nm) n=1	d (nm) n=2	d théorique
15,2	7,6	0,581	1,161	1,042
15,9	7,95	0,556	1,111	0,573
16,8	8,4	0,526	1,052	0,568
18,5	9,25	0,478	0,956	0,550
20,4	10,2	0,434	0,868	0,521
21,9	10,95	0,406	0,812	0,487
23,9	11,95	0,372	0,744	0,430
25,0	12,5	0,356	0,713	0,373
25,5	12,75	0,349	0,698	0,357
26,8	13,4	0,332	0,664	0,347
28,9	14,45	0,308	0,616	0,307
31,3	15,65	0,285	0,570	0,291
32,4	16,2	0,276	0,552	0,286
33,5	16,75	0,268	0,535	0,284
34,9	17,45	0,257	0,514	0,275
35,0	17,5	0,256	0,511	0,270
37,2	18,6	0,242	0,483	0,243
37,7	18,85	0,238	0,477	0,233
38,8	19,4	0,232	0,464	0,231
40,6	20,3	0,222	0,444	0,227
41,9	20,95	0,215	0,430	0,223
43,1	21,55	0,210	0,419	0,213
44,3	22,15	0,204	0,408	0,179
45,4	22,7	0,200	0,399	0,174
48,1	24,05	0,189	0,378	
47,3	23,65	0,192	0,384	
49,4	24,7	0,184	0,369	
51,0	25,5	0,179	0,358	
56,6	28,3	0,163	0,325	
58,4	29,2	0,158	0,316	
62,0	31,0	0,149	0,299	
64,0	32,0	0,145	0,291	
64,8	32,4	0,144	0,287	
66,9	33,45	0,140	0,279	
68,2	34,1	0,137	0,275	
80,7	40,35	0,119	0,238	
84,7	42,35	0,114	0,229	
85,8	42,9	0,113	0,226	

En gras, les valeurs théoriques et expérimentales similaires au erreurs d'incertitude près.

Annexe 9 : Tableau répertoriant les indices de Miller hkl existant pour un système cubique simple, cubique centré et cubique faces centrées

h k l	Cubique simple $h^2 + k^2 + l^2$	Cubique centré $h^2 + k^2 + l^2$	Cubique faces centrées $h^2 + k^2 + l^2$
1 0 0	1	n'existe pas	n'existe pas
1 1 0	2	2	n'existe pas
1 1 1	3	n'existe pas	3
2 0 0	4	4	4
2 1 0	5	n'existe pas	n'existe pas
2 1 1	6	6	n'existe pas
2 2 0	8	8	8
2 2 1 – 3 0 0	9	n'existe pas	n'existe pas
3 1 0	10	10	n'existe pas
3 1 1	11	n'existe pas	11
2 2 2	12	12	12
3 2 0	13	n'existe pas	n'existe pas
3 2 1	14	14	n'existe pas
4 0 0	16	16	16
4 1 0 – 3 2 2	17	n'existe pas	n'existe pas
4 1 1 – 3 3 0	18	18	n'existe pas
3 3 1	19	n'existe pas	19
4 2 0	20	20	20

Pour un système cubique centré, les raies correspondant à $h + k + l$ impair sont éteintes.

Pour un système cubique faces centrées, les raies correspondant à h, k, l de parités différentes sont éteintes.