

Vendredi 31 janvier 2020

Université Paris Diderot

Léo ERNANDE, Tristan RONDEAU, Nelly TINTILLIER, Tom VARLET, Gabrielle WIDEHEN

Présentent

L'orfèvrerie du cristal

Photo Lucie COURCOT ©

“Le style est comme le cristal, sa pureté fait son éclat.”

V.Hugo

Encadrés par Olivier BURIDANT et Didier SORET

Résumé

Les cristaux sont au programme de l'enseignement scientifique en première générale, où nous sommes élèves. Nous avons donc décidé de nous intéresser aux conditions de croissance de ceux-ci.

Nous avons étudié les paramètres influant sur la croissance de ces derniers. Après de multiples échecs formateurs, nous avons réussi à obtenir des cristaux de masse importante, quasi parfaits. Grâce à de l'investissement et des contacts, nous avons pu avoir une imagerie de nos cristaux au microscope électronique à balayage, au laboratoire de Wimereux. Dans quelque temps nous allons également visiter à un laboratoire de Lille où les cristaux sont étudiés, nous allons alors pouvoir en apprendre davantage.

Désormais nous sommes aux commandes de diverses expériences comme une étude sur l'évaporation dans un milieu cristallin ainsi que le perçage minutieux d'un monocristal, l'étude de la croissance d'un monocristal selon différents paramètres mesurés grâce aux cartes électroniques Arduino, l'étude à l'échelle microscopique des amorces ainsi que l'étude de leur création ... Nous allons vous démontrer plus en détail comment nous avons réussi à percer le mystère du monde cristallin.

Partenaires



Sommaire

RESUME	2
PARTENAIRES	2
INTRODUCTION	4
LA SOLUBILITE	5
I - SUIVI DE CROISSANCE	6
A) LE GERME DU CRISTAL	6
B) LA PERFECTION NE TIENT QU'À UN CHEVEU.	6
C) LA SOLUTION	7
II) AUTOUR DES CRISTAUX	8
A) COMMENT SUIVRE LA CROISSANCE D'UN CRISTAL ?	8
1) PEUT-ON SUIVRE PAR PESEE ?	10
2) DETERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE DES CRISTAUX	10
3) SUIVI EN CONTINU DE LA CROISSANCE DES CRISTAUX	11
B) GOUTTE A GOUTTE VERS UNE CRISTALLISATION	13
C) DES EVAPORITES DE SYNTHESE	14
CONCLUSION	15
BIBLIOGRAPHIE	16
ANNEXE 1 : NOTRE MONTAGE POUR MESURER LA TEMPERATURE	17
ANNEXE 2 : CINETIQUE DU DEBUT DE CRISTALLISATION	19
ANNEXE 3 : DETERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE DU CRISTAL	21
ANNEXE 4 : PESER UN CRISTAL DANS UNE SOLUTION	22
REMERCIEMENTS	23

Introduction

Un cristal est un symbole de pureté et signe d'excellence, mais comment atteindre ce stade magistral ? C'est la question que nous nous sommes posée. Nous avons voulu percer le secret d'un cristal parfait. L'idée excitante d'obtenir un cristal créé par nos propres moyens a fait naître chez nous l'idée de nous lancer dans l'aventure. Notre projet consistait à démontrer et à trouver les caractéristiques nécessaires à l'élaboration d'un cristal "parfait". A l'instar des grands explorateurs scientifiques, notre équipe a l'ambition de pousser ses recherches et ses études au sein d'un monde cristallin. Nous souhaitons nous aventurer dans les profondeurs de ce monde.

Au commencement, notre quotidien se colore en bleu, via la préparation d'une solution concentrée de sulfate de cuivre. Une fraction de cette solution déposée dans un cristalliseur nous offre, après cristallisation partielle, de magnifiques amorce. Notre objectif est de mettre en contact notre amorce avec notre solution concentrée, d'en établir les conditions idéales, afin d'obtenir le cristal « parfait ». Nous sommes vite confrontés à la réalité de toute réalisation. « *Sans perdre courage, cent fois sur le métier remettez votre ouvrage* », enfin, l'éclat de pureté de notre cristal nous apparaît à travers le reflet bleuté de la solution. Nous le sortons pour l'observer au grand jour et à chaque seconde que nous passons à l'admirer nous prenons conscience de l'ampleur de la beauté de cette chose que nous venons de créer mais également du travail que nous devons fournir pour arriver au stade ultime du cristal : sa perfection.

Nous vous parlerons d'abord de la façon dont nous façonnons nos cristaux, en allant de la formation des amorces à la sortie du cristal de sa solution, mais aussi des expériences que nous avons réalisées autour des cristaux. Enfin nous vous exposerons ce que nos collaborations avec l'extérieur nous ont apportées.

Nous espérons que vous êtes prêts à partir pour un voyage au centre des cristaux où vous découvrirez nos travaux autour de ces minéraux majestueux qui fascinent l'humanité depuis l'antiquité et où vous comprendrez la minutie exigée pour ces recherches dignes des plus grands artistes et des artisans les plus reconnus et qui justifient amplement le nom que nous avons choisi de donner à notre projet : « *L'orfèvrerie cristal* ».



L'un de nos premiers essais

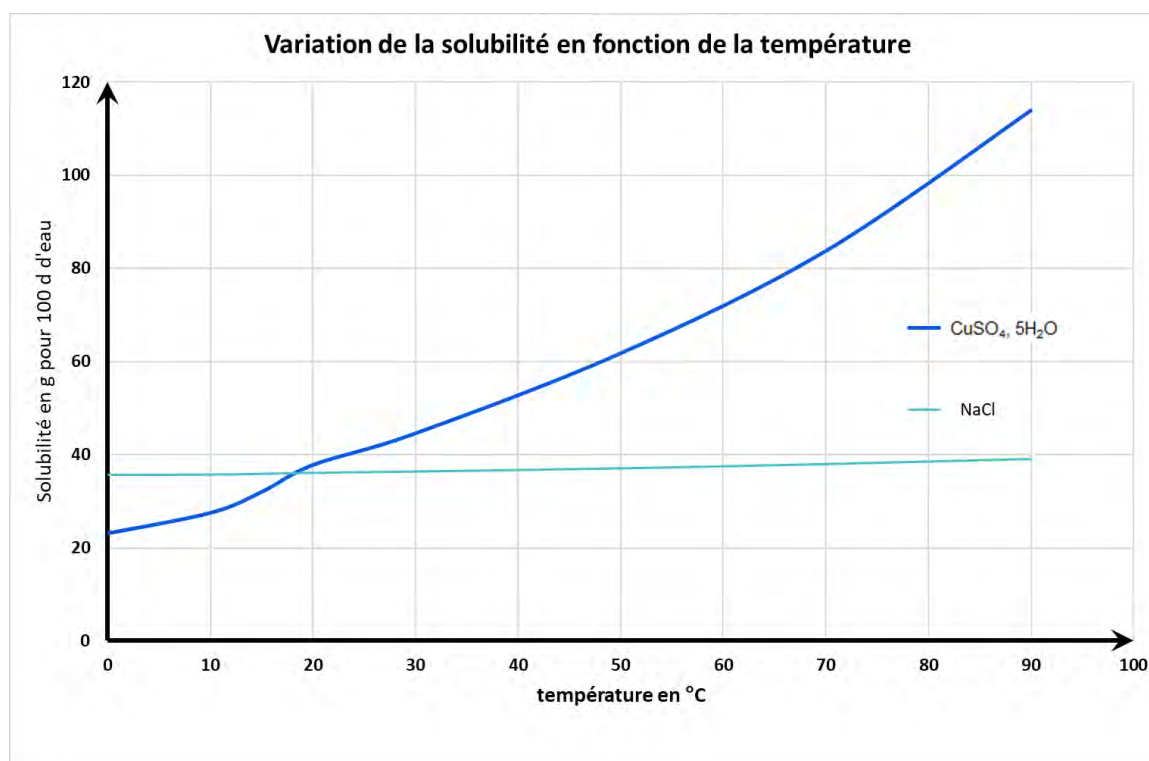
La solubilité

La solubilité d'une espèce chimique n'est pas seulement sa capacité à se dissoudre dans un solvant, mais plus précisément la quantité de soluté qu'on peut dissoudre lorsqu'on fait une solution. Il est difficile de trouver des valeurs fiables de solubilité pour les espèces communes, internet est riche de contradictions car il y a maintes manières de l'exprimer.

Les uns parlent en concentration massique (en g/L) d'autres en concentration molaire (mol/L), sans parler de ceux qui parlent en fraction massique (en g pour 100g de solution). Finalement nous avons opté pour la « molalité massique » nombre de grammes pour 100g de solvant. On pèse d'un côté le soluté, de l'autre le solvant et on mélange sans se soucier d'ajuster au trait de jauge. Elle est très variable comme le montre le tableau ci-dessous.

Espèce chimique	Formule	0°C	10°C	15°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°	100°C
Chlorure d'ammonium	NH ₄ Cl	29,4	33,2		37,2	41,4	45,8	50,4	55,3	60,2	65,6	71,2	77,3
Nitrate d'ammonium	NH ₄ NO ₃	118	150		192	242	297	344	421	499	580	740	871
Sulfate de cuivre	CuSO ₄ .5H ₂ O	23,1	27,5	32	37,8	44,6		61,8		83,8		114	
Acide oxalique	H ₂ C ₂ O ₄ .2H ₂ O	4,96	8,51	13,3	19,9	30,1		62,1		118	168		
Chlorure de potassium	KCl	28	31,2	34,2	37,2	40,1	42,6	45,8		51,3	53,9	56,3	
Dihydrogénophosphate de potassium	KH ₂ PO ₄	14,8	18,3	22,6	28	35,5	41	50,2		70,4	83,5		
Chlorure de sodium	NaCl	35,65	35,72	35,89	36,09	36,37	36,69	37,04	37,46	37,93	38,47	38,99	
Saccharose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	181,9	190,6	201,9	216,7	235,6	259,6	288,8	323,7	365,1	414,9	476	

Nous n'avons représenté sur un graphique, ci-dessous, que celle du sulfate de cuivre pentahydraté (CuSO₄. 5H₂O) et du chlorure de sodium (NaCl).



Ce graphe montre la grande variation de la solubilité en fonction de la température pour le sulfate de cuivre, alors que le chlorure de sodium l'est très peu. Lorsqu'on travaille avec le premier il est indispensable de maîtriser la température car sa solubilité varie de 1,14 g par °C, alors qu'elle n'est que de 0,04 g/°C pour le chlorure de sodium soit 28 fois moins.

Nous nous sommes mis à la recherche de système de contrôle de la température.

Dans un premier temps, nous avons envisagé de faire des mesures en continu avec Atelier Scientifique © notre système d'acquisition. Cependant nous nous sommes heurtés à un problème : les PC (et vidéoprojecteurs) de notre lycée s'éteignent tous à 18h30, pour économiser l'énergie. Nous nous sommes donc tournés vers une version plus moderne et surtout à la mode : Arduino. (Voir annexe 1)

I - Suivi de croissance

A) Le germe du cristal

Comment fabriquer une amorce ?

Pour fabriquer un cristal parfait, tout réside sur le choix de l'amorce. En effet, cette dernière donnera la forme finale du cristal.

Pour créer des amorces, il suffit de concevoir une solution saturée, d'en verser quelques millilitres à l'aide d'une pipette dans un verre de montre, un cristalliseur ou une boîte de Pétri et par le biais d'une impureté venant s'y déposer se déclenche la cristallisation de la solution grâce à la surconcentration : une partie de la solution cristallise et l'autre s'évapore pour donner le résultat ci-contre.



Amorce de sulfate de cuivre

B) La perfection ne tient qu'à un cheveu.

Comment attacher l'amorce pour ensuite la mettre dans la solution ?

Cette problématique a suscité de nombreuses questions. Au départ nous avons testé différents matériaux : laine, corde, fil de pêche... Tous ces matériaux nous ont amené des résultats qui n'étaient pas optimaux.



Amorces sur un fil

Nous avons trouvé une technique permettant l'accès à une optimisation de la croissance du cristal.

En attachant le monocristal présent dans les amorces préalablement fabriquées, à un cheveu. En effet un cheveu permet de garder entièrement attachée l'amorce ainsi que de réduire considérablement les impuretés. De plus, la résistance du cheveu est très élevée. (Il peut soulever 10 000 000 fois son poids) avec un diamètre extrêmement fin, cette solution nous a apporté les résultats bien plus convaincants ci-contre.

La procédure est la suivante :

- Attacher l'amorce au cheveu
- Rincer à l'eau distillée
- Nettoyer le cheveu et l'amorce à l'éthanol
- Plonger l'amorce dans la solution en la positionnant au centre.
- Et recouvrir la solution de parafilm pour ne laisser entrer aucune impureté.

Cette technique nous a permis d'avoir de bons résultats jusqu'au concours interacadémique de Tourcoing.





Quelques cristaux obtenus par cette méthode

C) La solution

Après avoir rencontré M. FOULON, notre rapporteur, nous avons eu beaucoup de conseils que nous avons mis en pratique. Il nous a appris que dans les laboratoires on perce les cristaux avec un forêt. Après nous être procurés des forets de 0,1 mm nous avons utilisé une mini perceuse montée sur une potence. Nous avons également construit :

- Un mini étau pour maintenir un cristal de 1 mm
- Des pinces jetables à l'aide de touillettes
- Et une platine montante avec un vieux microscope de récupération, pour monter le cristal et non plus descendre la perceuse.

Après de nombreux essais et forets cassés : ça marche très bien.

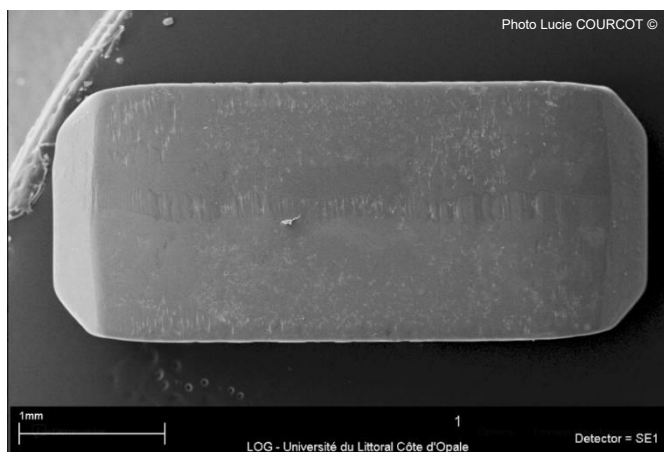


Perçage d'un cristal de sulfate de cuivre

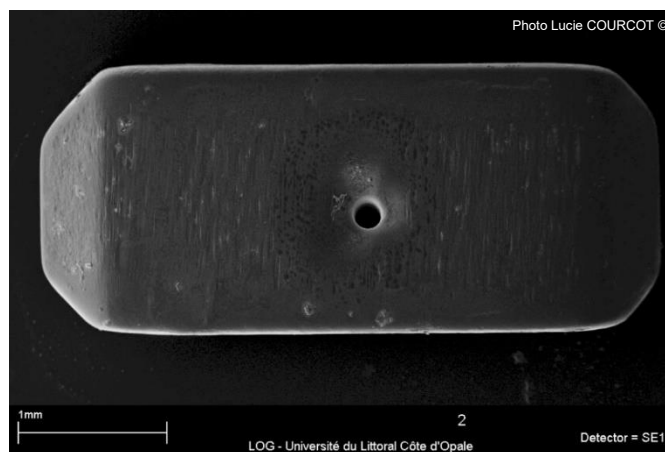


zoom sur le perçage d'un cristal de KH_2PO_4

Durant cette période nous avons également eu accès au microscope électronique à balayage (MEB) de la station marine de Wimereux, qui nous a gracieusement fait des clichés.



Un cristal de dihydrogénophosphate au MEB



un autre de la même série percée

Les trous sont légèrement plus grands de l'ordre de 0,14 mm, ce qui nous permet de passer en leur centre facilement un fil de cuivre de 0,10 mm de diamètre. Finalement c'est beaucoup plus simple que de nouer un cheveu.

II) Autour des cristaux

A) Comment suivre la croissance d'un cristal ?

Pour suivre la croissance du cristal, il faut pouvoir mesurer ses dimensions, le problème est d'éviter toute contamination de la solution. Assez rapidement nous avons décidé de mesurer les paramètres physiques de nos solutions.

Nous avons réalisé 200 mL d'une solution très concentrée de sulfate de cuivre par dissolution à chaud. Puis une fois que sa température est revenue à celle de notre laboratoire :

- Nous avons mesuré sa masse volumique à l'aide d'un appareil automatique : un densimètre électronique Mettler 30 PX.



On allume



On prélève

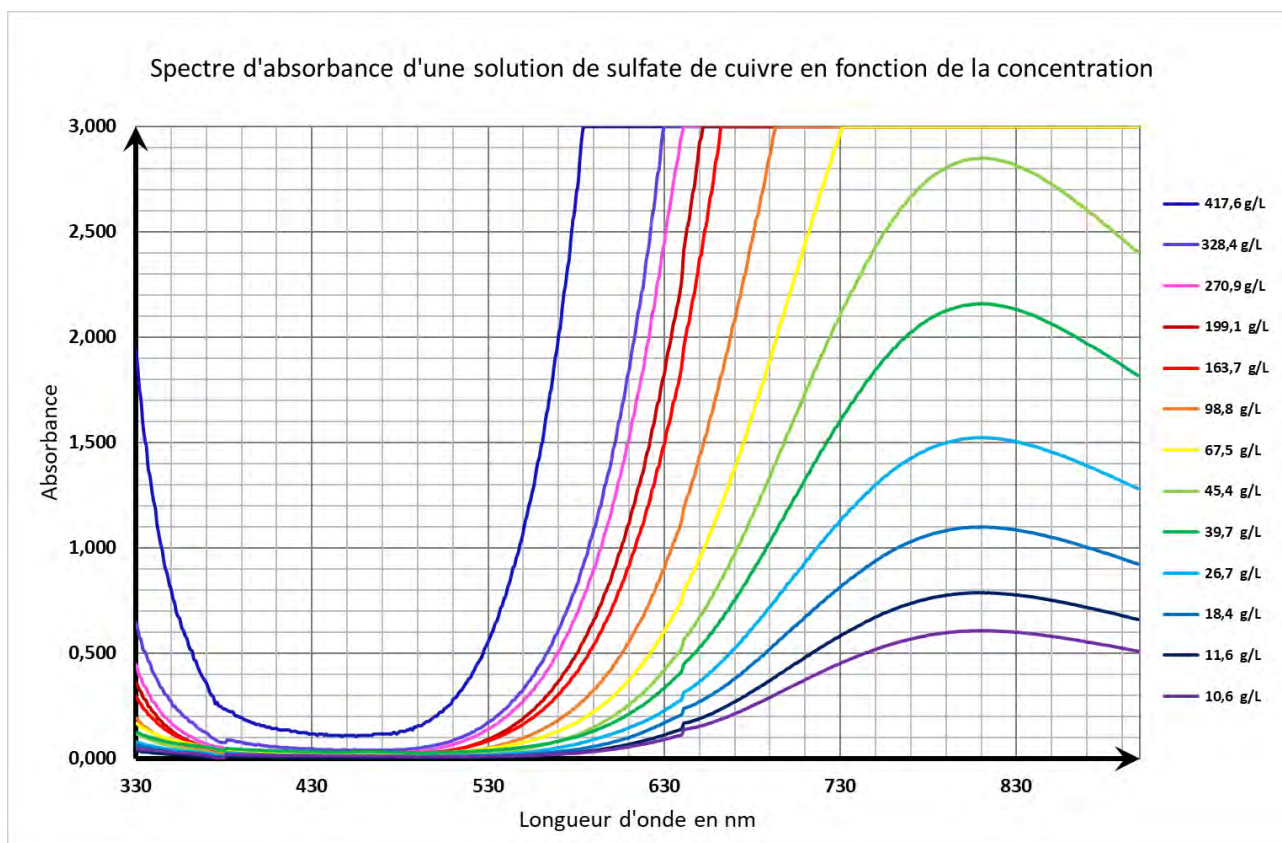


On lit

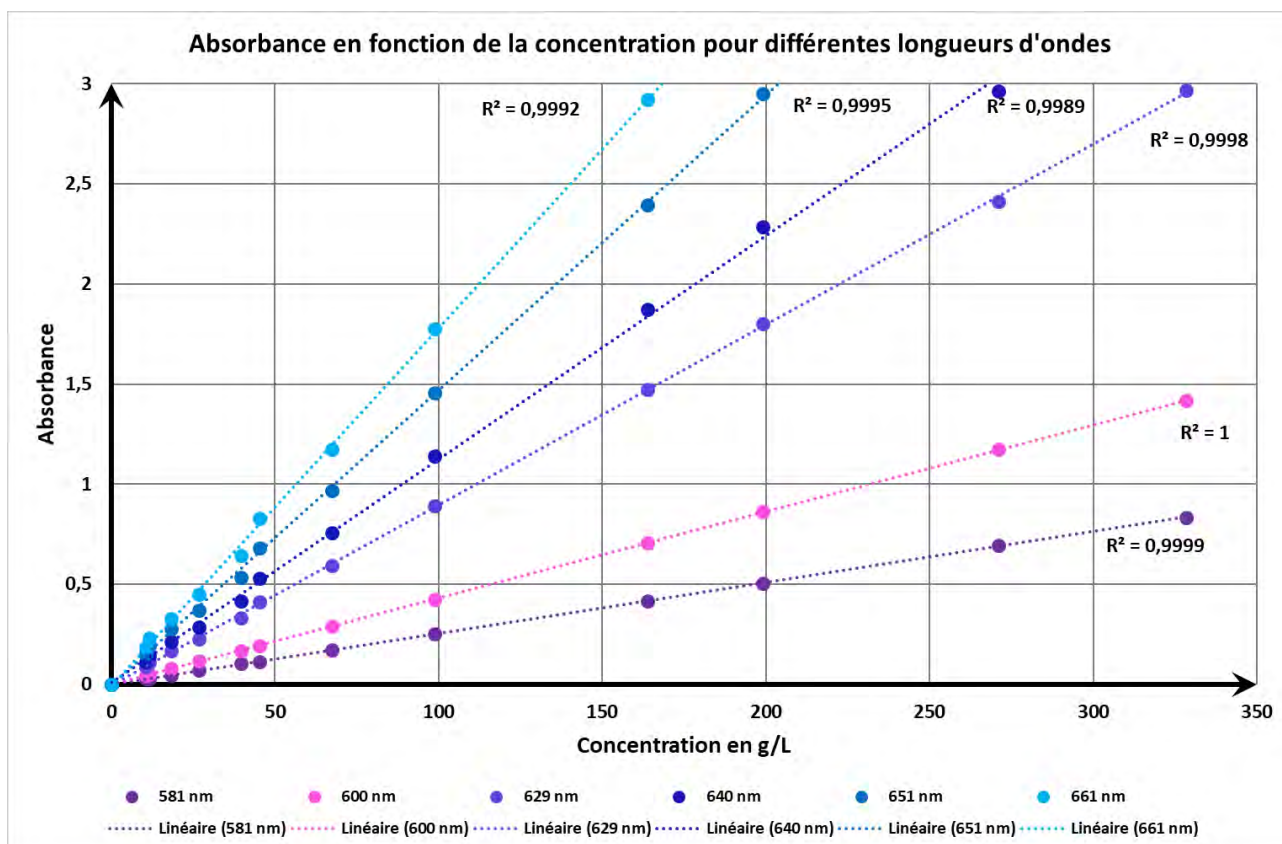
Utilisation du densimètre électronique (d'après « Opération Marguerite », Olympiades 2017)

- Puis on réalise un spectre UV-Visible avec un spectrophotomètre Prim light piloté par le logiciel Atelier Scientifique.
- Deux échantillons de 10,0 mL sont prélevés à la pipette et mis dans une boîte de Pétri neuve tarée. Elle est ensuite placée dans une étuve à 60°C, jusqu'au lendemain. Nous avons choisi une évaporation douce car à 105°C, le sulfate de cuivre pentahydraté se décompose et devient anhydre. Le lendemain, la pesée nous donne la masse de soluté dans 10,0 mL donc la concentration exacte.
- Ces opérations ont consommé de la solution, elle est remplacée par de l'eau distillée de manière à avoir toujours environ 200 mL de solution. Nous n'avons pas cherché à faire des « dilutions scolaires » car elles sont trop longues à réaliser.

Puis on recommence, c'est une opération longue, délicate, qui nous a demandé une après midi de concentration. Les résultats sont consignés dans les graphes ci-dessous :

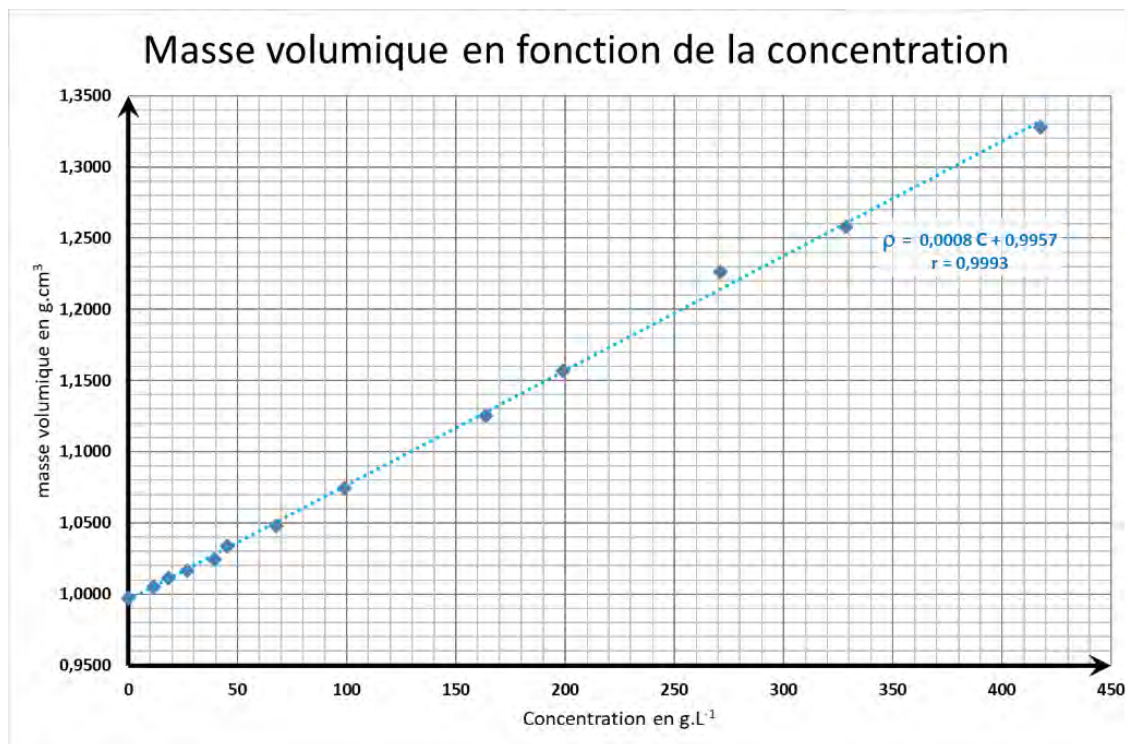


Jusqu'à une concentration de 44g/L nous avons des spectres classiques avec un λ_{max} à 800 nm, longueur d'onde à laquelle nous devrions travailler en classe, mais à partir de 67,5 g/L notre spectrophotomètre sature à cette longueur d'onde. Nous avons regardé ce qu'il se passe pour des longueurs d'ondes pour lesquelles tous nos spectres ne saturent pas.



En recoupant nos différents spectres nous nous apercevons que l'absorbance est bien proportionnelle à la concentration. Il nous est donc possible de suivre l'évolution de la concentration, car il y a une très forte régression linéaire entre les résultats.

Pour la masse volumique :



La mesure de la masse volumique nous permet donc aussi de mesurer la concentration de la solution dans laquelle les cristaux croissent.

1) Peut-on suivre par pesée ?

Nous avons souhaité mesurer en continu la masse de nos cristaux pendant leur croissance. La première solution était de les sortir, de les sécher puis les peser. Cette solution est simple mais s'avère risquée pour la formation de cristaux spontanés. Nous avons donc choisi de mesurer en continu les cristaux dans la solution. Nous avons des balances munies de crochets en dessous, elles permettent avec une précision de 0,01 de connaître la masse. Mais nos cristaux sont dans une solution, donc la poussée d'Archimède intervient. Pour pouvoir connaître son effet, il faut connaître le volume du cristal ou sa masse volumique.

2) Détermination de la masse volumique des cristaux

Nous avons la chance d'être dans un lycée dans lequel on a préservé les vieux matériels, parmi eux : un pycnomètre à solide. Nous les avons utilisés pour déterminer la masse volumique des cristaux de sulfate de cuivre. Après avoir trouvé une solution, nous avons un nouveau problème : le sulfate de cuivre est soluble dans l'eau qui est normalement utilisée pour mesurer les masses volumiques des solides, nous avons choisi d'utiliser de l'éthanol dans lequel il n'est pas soluble.



Pesée du pycnomètre vide



Pesée avec les cristaux



Pesée avec cristaux et éthanol

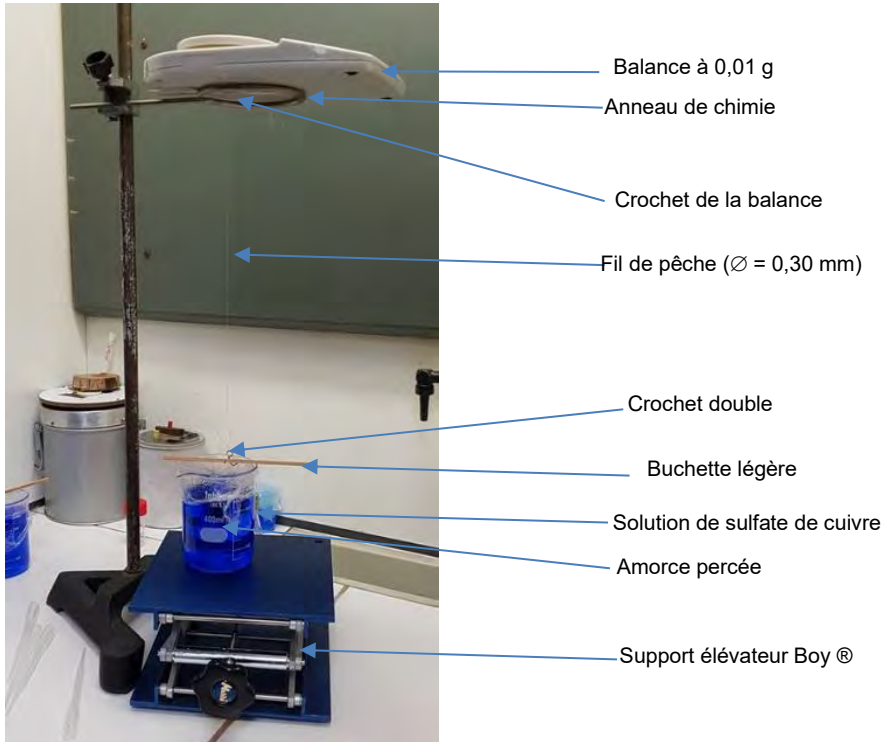
Cette méthode est particulièrement longue, nous ne l'avons faite que 2 fois.

Le calcul nous amène à une masse volumique de $\rho_{\text{CuSO}_4} = 2,272 \text{ g.cm}^{-3}$. Cette valeur est très proche de celle admise en référence 2,286.

3) Suivi en continu de la croissance des cristaux

Pour suivre la croissance de cristaux nous avons choisi de :

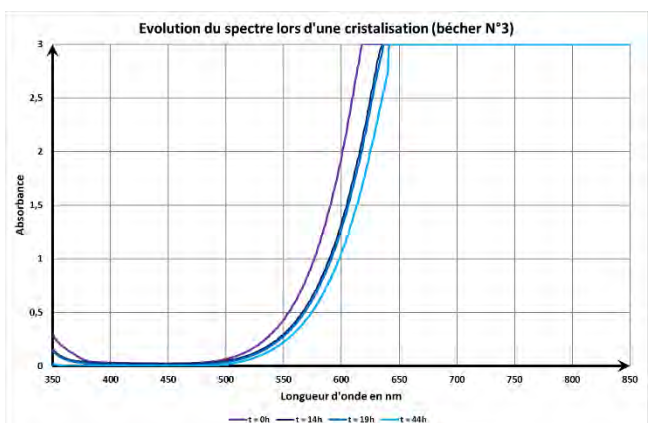
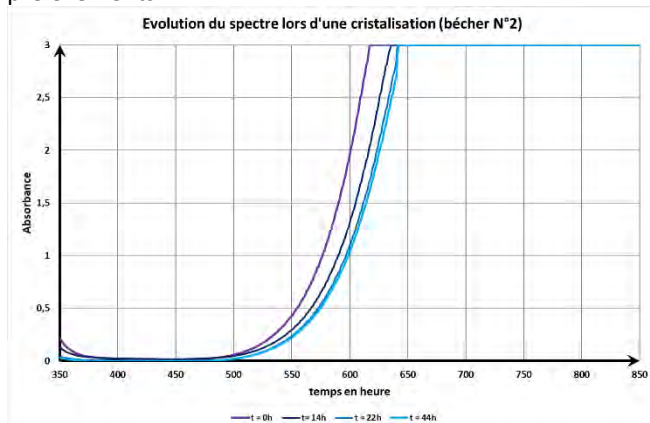
- Réaliser 3 béchers de 400 mL d'une solution de sulfate de cuivre à 183 g/ 400 mL soit 457,5 g/L, donc sursaturée à 23 °C car c'est la solubilité à près de 40°C
- Couvrir ces béchers de film alimentaire étirable dès l'ébullition, pour laisser refroidir sans risque de contamination.
- Utiliser des amorces percées montées sur un fil de cuivre, suspendues à une buchette de bois.
- Utiliser une balance munie d'un crochet en dessous posée sur un anneau de chimie montée sur une potence.
- Mettre sur agitation magnétique en permanence.



Nous avons ensuite décidé de périodiquement :

- Peser et lire la balance, la tare étant faite avec une baguette identique
- Prélever 10 mL de solution pour analyse

Dans la pratique, un bécher a été contaminé et nous avons eu une précipitation massive. Nous n'avons pu faire que quelques prélèvements.



Première satisfaction, on peut suivre l'évolution du spectre.

En récupérant les absorbances à 600 nm

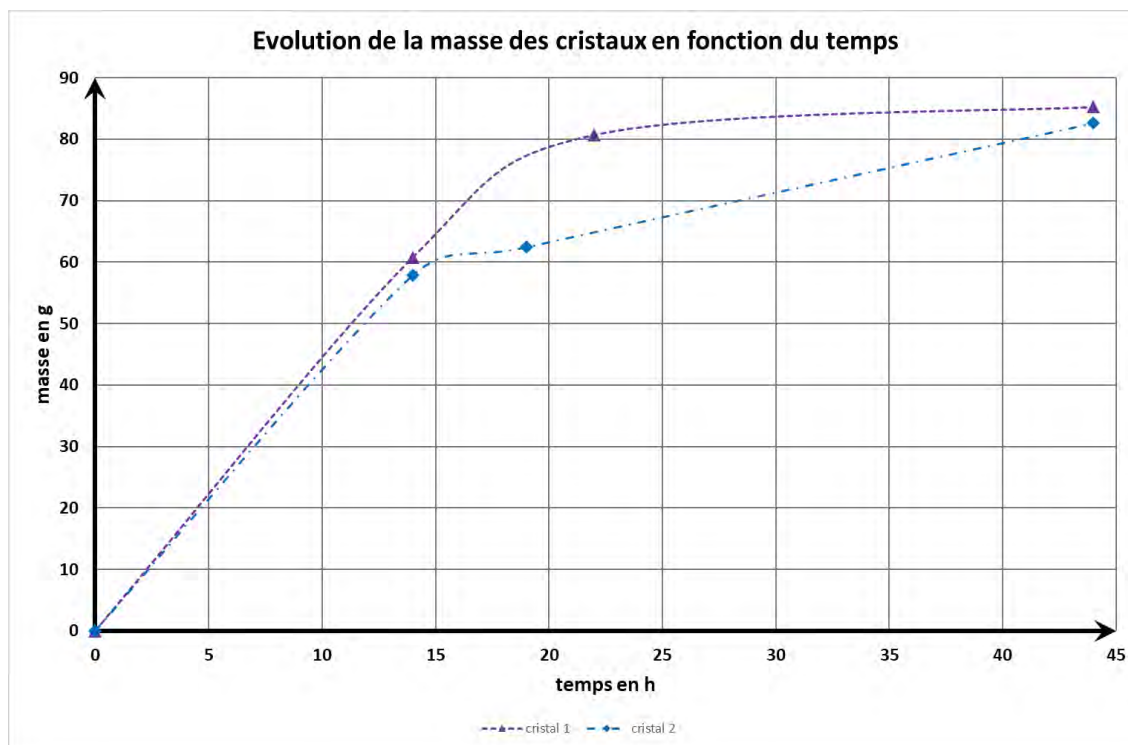
	Bécher N°2				Bécher N°3			
	t = 0h	t = 14h	t = 22h	t = 44h	t = 0h	t = 14h	t = 19h	t = 44h
A à 600 nm	1,963	1,309	1,095	1,046	1,948	1,326	1,277	1,060
C en g/L	456,7	304,6	254,8	243,4	453,2	308,6	297,2	246,7

On peut également suivre la variation des concentrations, le t_0 est très proche de la valeur attendue 457,5 g/L

Mais surtout on peut suivre l'évolution de la masse, après avoir calculé la masse réelle en tenant compte de la poussée d'Archimède

$$\text{masse corrigée} = \frac{\text{masse pesée}}{\left(1 - \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{CuSO}_4}}\right)}$$

	Bécher N°2				Bécher N°3			
	t = 0h	t = 14h	t = 22h	t = 44h	t = 0h	t = 14h	t = 19h	t = 44h
ρ en g.cm ⁻³	1,3610	1,2394	1,1996	1,1904	1,3583	1,2425	1,2334	1,1930
Masse mesurée	0,00	34,06	45,20	47,75	0,00	32,39	34,94	46,24
Masse corrigée	0,00	60,82	80,73	85,30	0,00	57,85	62,41	82,59



Pour le cristal 3 nous ne savons pas ce qui a pu se passer, la courbe est ce qu'elle est.

Nous ne savons pas modéliser ces évolutions, elle ressemble à une fonction racine carrée, les terminales à une exponentielle croissante, nous n'en savons rien. Nous avons trop peu de points pour conjecturer. Nous pensons simplement qu'au départ la croissance est rapide, mais rapidement il y a un épuisement en sulfate de cuivre qui peut se déposer. Plus on s'approche de la limite de solubilité à la température du laboratoire moins il se dépose.

Nous demanderons lors de notre visite du laboratoire proposée par notre rapporteur. Il s'agit de l'Institut Chevreul située dans l'UCCS de Lille.



B) Goutte à goutte vers une cristallisation

La solubilité d'une espèce chimique, à une température donnée dépend du solvant utilisé.
Par exemple pour le chlorure de sodium dans l'éthanol.

Faction massique d'éthanol	0%	30%	40%	50%	60%	75%	80%	95,5%	100%
Solubilité en g pour 100 g de solvant	35,9	17,51	13,25	9,77	5,96	0,736	1,22	0,174	0,065

Variation de la solubilité du chlorure de sodium en fonction de la teneur en éthanol du solvant.

La solubilité diminue très fortement quand la concentration en éthanol augmente. Nous avons donc décidé d'ajouter, goutte à goutte, de l'éthanol dans une solution saturée de chlorure de sodium. Pour éviter les mauvaises surprises, nous avons préparé cette solution une semaine à l'avance, pour qu'elle puisse précipiter en cas de sursaturation ou de présence d'impuretés.

Nous avons choisi d'acheter un kit perfusion dans une pharmacie puis monté le tout sur une potence. Nous avons, après quelques essais pour régler le débit, opté pour un ajout de 1 goutte toutes les 10 minutes d'éthanol pur dans 200 mL de solution saturée de chlorure de sodium sur agitation magnétique. L'amorce de chlorure de sodium percée est suspendue.

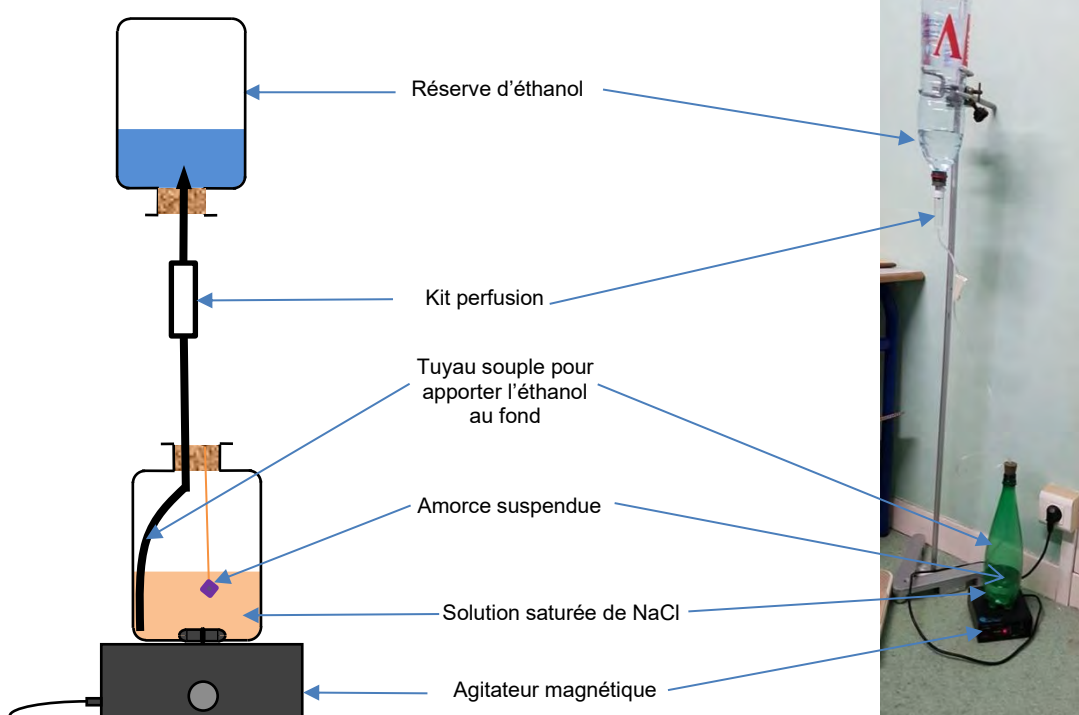


Schéma de principe de notre expérience

Photo de notre expérience

Nous obtenons en quelques jours des cristaux qui ont une taille de l'ordre du gramme. Cette méthode est efficace, l'ajout de chaque goutte provoque une diminution de la solubilité, le soluté en excès peut se déposer sur l'amorce. Cependant le réglage du débit est délicat. Nous envisageons de ne plus travailler avec de l'éthanol pur mais avec des mélanges. Nous vous présenterons nos résultats lors du concours national.

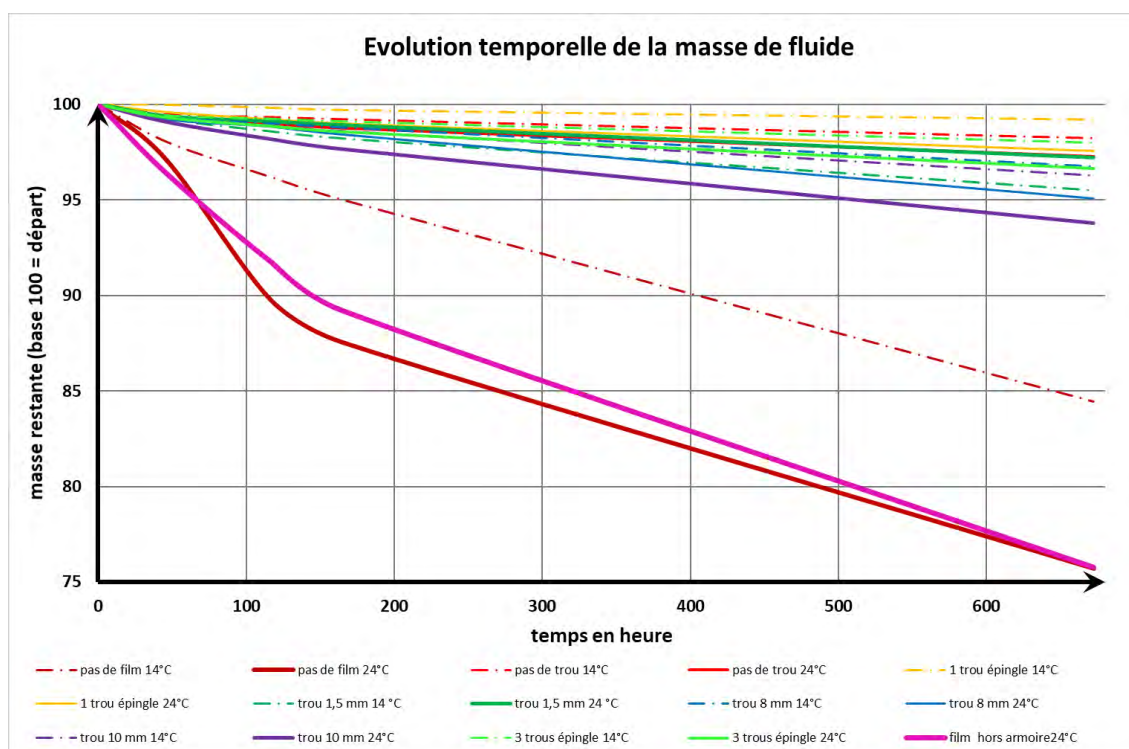
C) Des évaporites de synthèse

Les évaporites sont des roches qui se sont formées par évaporation. Au Mexique, la mine de Naica est un site remarquable abritant des spécimens exceptionnels.



Cristaux géants de 12 m de la Cueva de los Cristales (source Internet)

On peut sursaturer des solutions en les laissant s'évaporer lentement. Nous avons choisi de mesurer l'évaporation dans notre lycée. Pour cela nous avons rempli d'eau des récipients identiques, dans un premier temps recouverts de film étirable alimentaire étanche ou percé de trous de différentes tailles. Nous en avons laissé une série dans l'armoire classique d'une salle de cours et une autre dans un local tempéré à 16°C avec une ouverture permanente vers l'extérieur. Nous les avons tous ramenés à une base 100 qui est le départ (en réalité elle est de 97 à 102 g).



Ces résultats sont conformes à nos attentes pour la plupart, à 14°C l'eau s'évapore moins vite qu'à 24°C. mais quelques résultats nous interpellent. Avec un film que nous pensions hermétique l'eau s'évapore ! et elle s'évapore encore plus lorsque le récipient est hors de l'armoire. Cela est dû au fait que les films étirables sont perméables à la vapeur d'eau. Pour les résultats hors armoire nous pensons qu'il s'agit plus de courant d'air qu'une variation de température puisqu'ils sont juste 40 cm plus haut.

Nous avons repris cette expérience avec deux épaisseurs de papier aluminium de cuisine très fermement maintenues par un gros bracelet élastique bien tendu.

Nous avons utilisé cette méthode pour obtenir de très belles amorces de dihydrogénophosphate (KH_2PO_4) et d'alun de potassium ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$). Mais surtout de chlorure de sodium (NaCl) : c'est pour nous la seule méthode qui fonctionne. Une solution, saturée à température ambiante, est recouverte d'aluminium, on fait 3 petits trous et une semaine plus tard, on admire les cristaux. Nous développons cette technique.

Conclusion

Après six mois d'expérimentations, d'études, de tentatives, d'échecs mais surtout de réussites, après avoir exploré les cristaux pour lever le voile sur tous les secrets de leur élaboration, avoir noté, vu et expérimenté chaque point nécessaire à la fabrication de ces minéraux pleins d'éclats ; nous sommes en mesure, désormais de vous livrer les clefs de l'élaboration d'un cristal d'une beauté inégalée ; mais surtout les différentes techniques de réalisation en fonction du temps et des ressources à votre disposition.

- La maîtrise de la solubilité est une étape fondamentale, il faut la connaître et surtout savoir comment elle varie. Une solution très sursaturée risque de cristalliser spontanément, alors qu'une l'est légèrement peut rester stable très longtemps, si elle est à l'abri de la contamination par des germes cristallins ou des poussières.
- La température peut être un paramètre très important, surtout si la solubilité varie beaucoup en fonction de la température. Nous avons systématiquement contrôlé sa variation à l'aide d'un dispositif Arduino pour connaître son impact sans pouvoir la maîtriser.
- Le choix du solvant peut être un paramètre déterminant, car les espèces chimiques n'ont pas le même comportement. L'ajout d'un solvant peut entraîner une cristallisation. Contrôler le débit du second solvant permet d'obtenir des cristaux bien formés.
- L'évaporation du solvant est un paramètre fondamental à maîtriser car il entraîne une variation de concentration. Nous avons montré que le choix du système de fermeture est important : un film alimentaire étirable permet une évaporation alors que de papier aluminium l'évite. L'évaporation est parfois la technique ultime lorsqu'il est difficile de maintenir hors d'équilibre une solution. C'est notamment le cas du chlorure de sodium dont la solubilité varie très peu avec la température, il est très difficile de faire des solutions sursaturées stables. L'évaporation permet de maîtriser la croissance.
- Le principal paramètre est le temps, il faut laisser le temps au temps. C'est un paramètre incompressible. Nous avons appris l'impératif nécessité de multiplier les expériences en parallèle lorsqu'elles demandent beaucoup de temps d'évolution.

Ce sont tous ces petits détails demandant une précision, hors pair, qui donnent à cette science des tons d'orfèvrerie.

Nous avons également montré que lorsqu'on maîtrise ces paramètres, il est possible de suivre l'évolution de la croissance d'un cristal. Avec beaucoup plus d'expérience que la nôtre, on doit pouvoir agir en temps réel sur cette croissance. C'est ce que nous comptons apprendre lors de la visite de l'institut Chevreul que nous a gentiment proposée notre rapporteur M. Michel FOULON, physicien, qui a dirigé ce laboratoire pendant près de vingt années.

« La science est faite d'erreurs, mais d'erreurs qu'il est bon de commettre, car elles mènent peu à peu à la réussite. »

Jules Verne

Bibliographie

1. BARTMANN, E. (2015). Le grand livre d'Arduino. Editions Eyrolles.
2. BEEVERS, C. A., & LIPSON, H. (1934). The Crystal Structure of Copper Sulphate Pentahydrate, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 146(858), 570–582.
3. BRAVAIS, A. (1848). Mémoire sur les systèmes formés par des points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace. *Journal de l'Ecole Polytechnique*, 19, 1–128.
4. CHERNOV, A. A. (2010). Surface phenomena and parameters of crystal growth: Simple basics. *AIP Conference Proceedings*, 1270, 1–25.
5. FEREY, G. (2014). Une (brève) histoire de la cristallographie. 1895, 29–40.
6. FORMAN, P. (1969). The discovery of the diffraction of X-rays by crystals; a critique of the myths. *Archive for History of Exact Sciences*, 6(1), 38–71.
7. GAL, J. (2017). Pasteur and the art of chirality. *Nature Chemistry*, 9(7), 604–605.
8. GARNER, W. E., & TANNER, M. G. (1930). The dehydration of copper sulphate pentahydrate. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 47–57.
9. GEISON, G. L., & SECORD, J. A. (1988). Pasteur and the process of discovery. The case of optical isomerism. *Isis; an International Review Devoted to the History of Science and Its Cultural Influences*, 79(296), 6–36.
10. GENNADIOS, A., WELLER, C. L., & GOODING, C. H. (1994). Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *Journal of Food Engineering*, 21(4), 395–409.
11. GHARIB, K. (2012). *Solubility handbook Collected from wikipedia by Khaled Gharib*. (May).
12. GIULIETTI, M., DERENZO, S., NÝVLT, J., & ISHIDA, L. K. (1995). Crystallization of copper sulphate. *Crystal Research and Technology*, 30(2), 177–183.
13. GIULIETTI, M., SECKLER, M. M., DERENZO, S., SCHIAVON, L. H., VALARELLI, J. V., & NÝVLT, J. (1999). Effect of selected parameters on crystallization of copper sulphate pentahydrate. *Crystal Research and Technology*, 34(8), 959–967.
14. GUYMONT, M. (2010). *Structure de la matière Atomes, liaisons chimiques et cristallographie*.
15. HAGENMAIER, R. D., & Shaw, P. E. (2019). Gas Permeability of Fruit Coating Waxes. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 117(1), 105–109.
16. HAYNES, W. M. (2014). *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press.
17. HAÜY, R.-J. (1784). *Essai d'une Théorie sur la structure des cristaux, appliquée à plusieurs genres de substances cristallisées*. Chez Gogué & Née de la Rochelle Libraires.
18. HAÜY, R.-J. (1809). *Tableau comparatif des résultats de la cristallographie et de l'analyse chimique, relativement à la classification des minéraux*.
19. HAÜY, R.-J. (1817). *Traité des caractères physiques des pierres précieuses, pour servir à leur détermination, lorsqu'elles ont été taillées*. 255.
20. HELMENSTINE, A. (2017). *Solubility Rules of Ionic Solids in Water*. (3), 3–4.
21. KOSTYANOVSKY, R. G. (2003). Louis Pasteur did it for us especially. *Mendeleev Communications*, 13(3), 85–90.
22. LAUNOIS, P. (2014). *Année Internationale de la Cristallographie*. 11–12.
23. LIDE, D. (2005). Aqueous Solubility of Inorganic Compounds at Various Temperatures. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 1–6.
24. LUGOL, P. (1906). *Annalen der Physik. Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 5(1), 270–275.
25. MANCHESTER, K. L. (1995). Louis Pasteur (1822-1895) - chance and the prepared mind. *Trends in Biotechnology*, 13(12), 511–515.
26. Markov, I. V. (2003). *Crystal growth for beginners: fundamentals of nucleation. Crystal Growth, and Epitaxy* (World Sci Publ, Singapore).
27. MATSUURA, T., & KOSHIMA, H. (2005). Introduction to chiral crystallization of achiral organic compounds: Spontaneous generation of chirality. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6(1), 7–24.
28. Mc HUGH, T. H., AUJARD, J. -F, & KROCHTA, J. M. (1994). Plasticized Whey Protein Edible Films: Water Vapor Permeability Properties. *Journal of Food Science*, 59(2), 416–419.
29. NAILLON, A., DURU, P., MARCOUX, M., & PRAT, M. (2015). Evaporation with sodium chloride crystallization in a capillary tube. *Journal of Crystal Growth*, 422, 52–61.
30. NUSSEY, J. *Arduino pour les nuls* (2014). First interactive, Paris.
31. NISHINAGA, T. (2015). *Handbook of Crystal Growth Fundamentals : Thermodynamics Handbook of Crystal Growth Fundamentals : Transport and Stability*.
32. PATNAIK, P., & Ph, D. (2003). Handbook of inorganic chemicals. In *Choice Reviews Online* (Vol. 40).
33. QAZI, M. J., LIEFFERINK, R. W., SCHLEGEL, S. J., BACKUS, E. H. G., BONN, D., & SHAHIDZADEH, N. (2017). Influence of Surfactants on Sodium Chloride Crystallization in Confinement. *Langmuir*, 33(17), 4260–4268

Annexe 1 : Notre montage pour mesurer la température

Il est composé :

- D'une carte Arduino,
- D'un module RTC (Real Time Clock) pour dater les mesures,
- D'un module carte SD pour enregistrer les données en format .txt (texte) ou .csv (Comma-Separated Values),
- D'un LM35 pour mesurer la température,
- D'un DHT 22.

Implantés sur une platine d'expérimentation type mini-breadboard 170 points, reliés par des connecteurs mâle/mâle type Dupont.

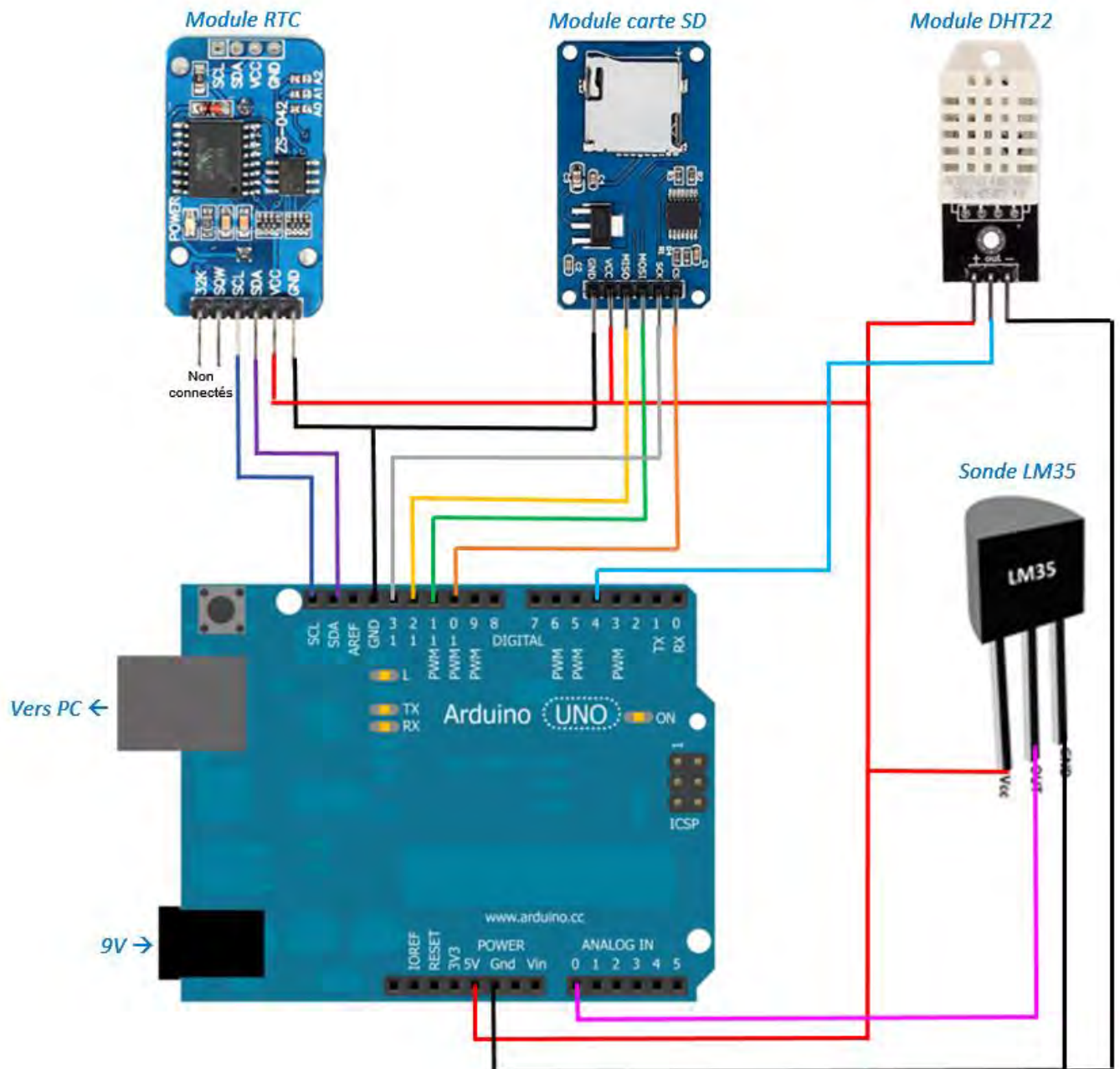
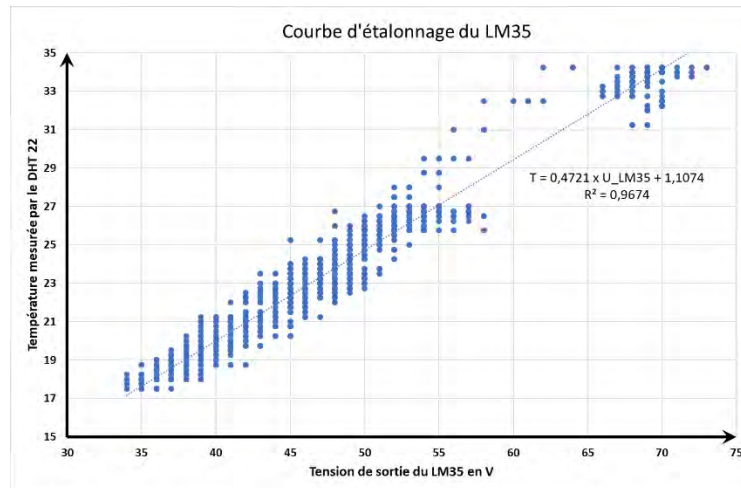


Schéma de notre montage (réalisé dans Word)

Nous possédons trois capteurs de température :

- Le LM 35 est monté de manière étanche sur le corps d'un stylo bille Bic Crystal ©, il est destiné à être plongé dans la solution afin de connaître l'évolution de sa température.
- Le DHT 22 est un capteur d'humidité destiné à connaître la capacité du milieu à évaporer pour concentrer la solution, il incorpore également un capteur de température de l'air.
- Notre module RTC contient aussi un capteur de température intégré.

Des heures d'enregistrements de ces trois températures nous ont permis de calibrer notre LM 35.



Ce nuage contient 2544 points, notre distribution de points n'est pas parfaitement uniforme, mais la corrélation est très forte. Nous adoptons : $T = 0,4721 \times U_{LM35} + 1,1074$ comme équation pour calibrer notre LM35. Nous l'utiliserons pour notre programmation Arduino.

Nous avons établi notre code Arduino grâce aux tutoriels d'internet et surtout avec l'aide des professeurs du lycée qui nous ont expliqué à maintes reprises nos erreurs. Notre code n'est pas des plus académiques, mais il fonctionne très bien. Il génère des fichiers .csv ou .txt que nous ouvrons pour des représentations graphiques dans Excel.

Voici notre code :

```
#include <dht11.h>
#include <SPI.h>
#include <SD.h>
#include <DS3231.h>
#include <Wire.h>
#define DHTTYPE DHT11 //
#define DHTPIN11 4 // broche DATA -> broche 4
DS3231 Clock;
dht11 DHT11;
File monFichier;
int donnee; // ligne à écrire dans le fichier
int temp1; // Température RTC
int temp2; // Température LM35
int temp3; // Température DHT 11
int H; //Humidité DHT11
int U_LM35; // Tension mesurée sur le LM35
int U;
bool Century=false;
bool h12;
bool PM;
byte ADay, AHour, AMinute, ASecond, ABits;
bool ADy, A12h, Apm;

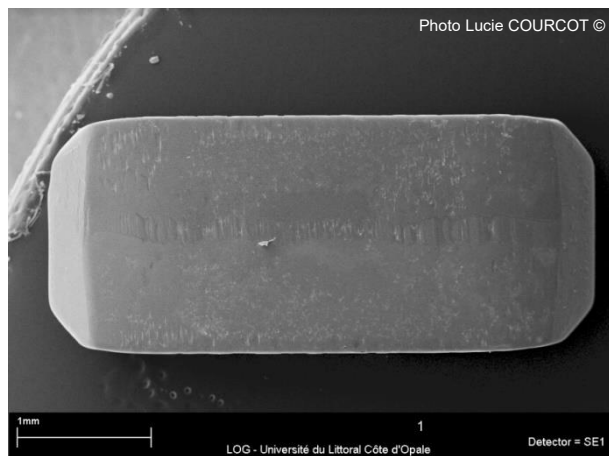
void setup()
{
  Wire.begin();
  Serial.begin(9600);
  pinMode(10, OUTPUT); //le port de sortie vers la carte SD est le 10
  SD.begin(10);
  monFichier = SD.open("donnees.txt", FILE_WRITE);
  if (monFichier)
  {
    monFichier.println("Date Heure,Température horloge,Température LM35,Température DHT11,Humidité,U_LM35");
    Serial.println("");
    Serial.println("Date Heure , Température horloge , Température LM35 , Température DHT22 , Humidité , U_LM35");
    monFichier.close();
  }
}

void loop()
{
  U_LM35 = analogRead(A0); // Lecture de la tension du LM35 sur la borne analogique A0
  DHT11.read(PIN4); // Lecture des données numériques du DHT11 sur le port 4
  float temp1 = (Clock.getTemperature());
  float temp2 = ((long)U_LM35 * 0.4721)+1.1074; //T = 0,4721 x U_LM35 + 1,1074 équation étalonnage
  float temp3 = ((long)DHT11.temperature);
  float H = ((long)DHT11.humidity);
  String donnee = String(Clock.getDate(), DEC)+"/" +String(Clock.getMonth(Century), DEC)+"/20" + String(Clock.getYear(), DEC)+"
"+String(Clock.getHour(h12, PM), DEC)+":" + String(Clock.getMinute(), DEC)+ "."+String(Clock.getSecond(),DEC)+","+"String(temp1)+"," +
String(temp2)+ ","+String(temp3)+"," + String(H);
  monFichier = SD.open("donnees.txt", FILE_WRITE);
  if (monFichier) {
    monFichier.println(donnee);
    Serial.println(String(Clock.getDate(), DEC)+"/" +String(Clock.getMonth(Century), DEC)+"/20" + String(Clock.getYear(), DEC)+"
"+String(Clock.getHour(h12, PM), DEC)+":" + String(Clock.getMinute(), DEC)+ "."+String(Clock.getSecond(),DEC)+","+"String(temp1)+"," +
String(temp2)+ ","+String(temp3)+"," + String(H));
  }
  monFichier.close();
  delay(10000);
}
```

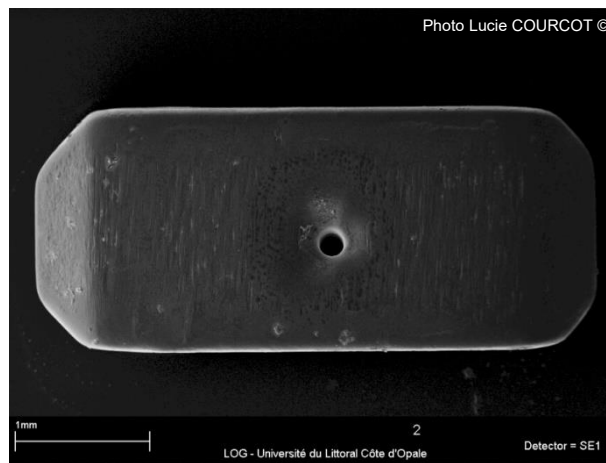
Annexe 2 : Cinétique du début de cristallisation

Après un premier contact avec Madame COURCOT du Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences (LOG), nous avons décidé de regarder comment le cristal se développe malgré le trou et le fil.

Nous avons décidé de travailler sur du dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) car celui-ci produit des cristaux plats faciles à maintenir dans un étau pour être percés. De plus il est facile d'en produire en série de manière quasi identique.



Premier cristal



Premier cristal percé

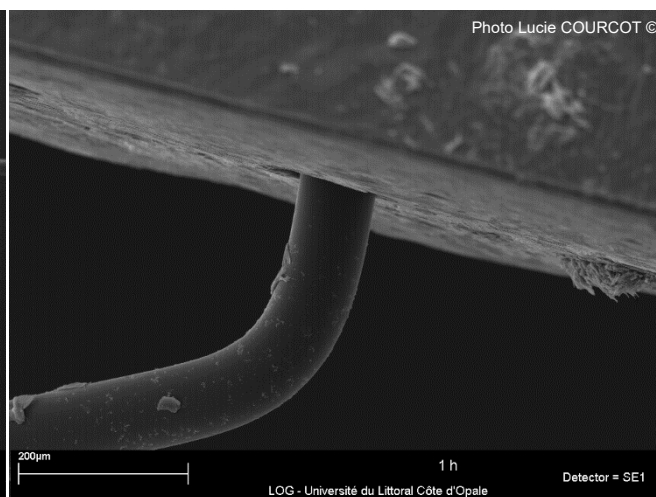
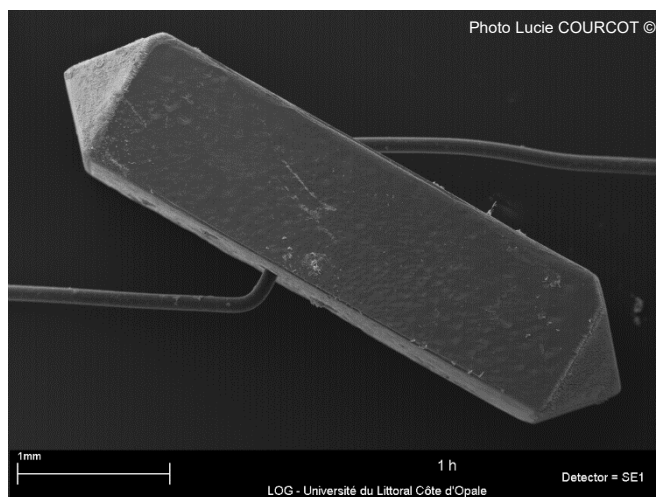
Nous pouvons voir sur ce cliché que nous perçons presque au milieu, le trou est légèrement plus grand qu'annoncé par le constructeur de forêts. Nous trouvons 0,136 mm au lieu de 0,100 mm, cela peut être dû à une obliquité de la perceuse ou un défaut de centrage du collet.

Pour suivre la cinétique de reconstruction autour du trou, nous avons obtenu des amorces de KH_2PO_4 à partir d'une solution à 30 g /100 mL (saturation à 20°C : 24,2 g/100 mL).

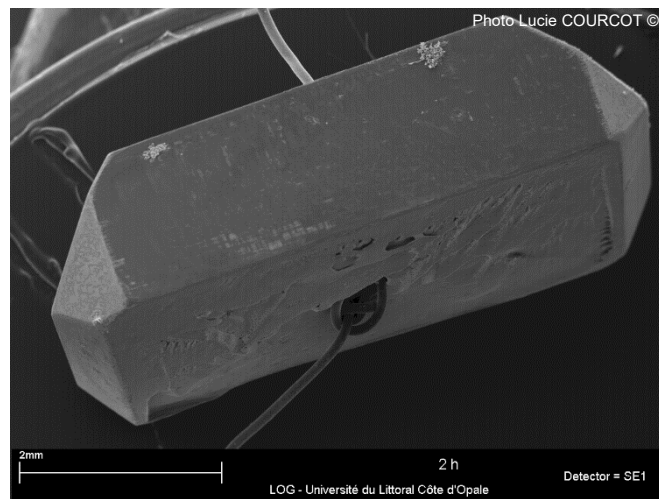
Nous les avons récupérées, puis plongées rapidement dans de l'eau distillée, puis enfin stockées dans de l'éthanol, où elles sont insolubles pour éviter les chocs secs.

Nous les avons percées à 0,100 mm, puis suspendues chacune à un bouchon d'un pot d'échantillonnage vide. Nous les avons laissées en contact avec une solution à 30 g/100 mL pendant : 0h, 1h, 2h, 3,5h, 7,5h 14h et 24h (c'est notre rythme lycéen qui conditionne notre cadence d'échantillonnage).

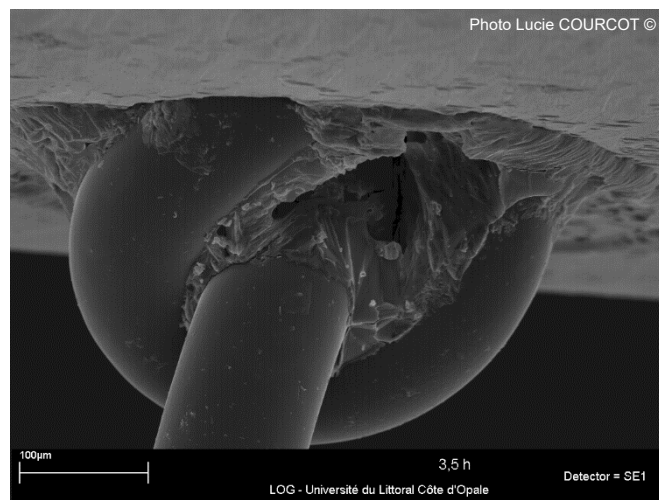
Voici quelques photographies effectuées au LOG :



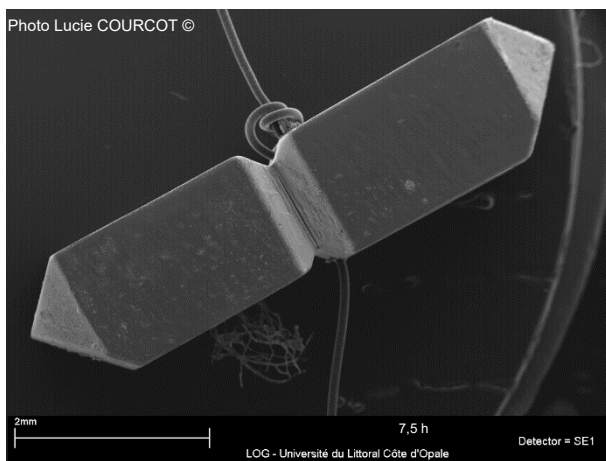
Au bout d'une heure le cristal croît, mais on n'observe aucun dépôt sur le fil, le trou n'est pas comblé.



Au bout de deux heures, le cristal continue sa croissance, et le fil n'est toujours pas bloqué.



Au bout de 3,5 h le fil est bloqué par la croissance cristalline.



Au bout de 7,5 h, un fil cerclant un cristal est recouvert.