

XXVII^{ème} Olympiades de Physique France

« Au soleil couchant »

Un modèle d'atmosphère
dans mon bécher ?

GIANNINI Sabrina, GRECO Karl Alexi, NGUYEN Théo, PAVETTO-JACQUET Angèle

EL MAAFI Ahmed (Mathématiques), PIACENTINI Joseph (Physique chimie)

Lycée Jeanne d'Arc Bastia. Académie de Corse



LABORATOIRE
SCIENCES POUR
L'ENVIRONNEMENT
UMR 6134 SPE



❖ « Au soleil couchant », Le résumé

Notre professeur nous avait lancé un défi, réaliser une expérience quantitative afin de suivre l'évolution d'un système chimique dans lequel des particules de soufre sont produites, du soufre « colloïdal ». Observée au travers de la solution, une source de lumière blanche ne tarde pas à paraître rouge comme le soleil au couchant. Utiliser un faisceau laser, éclairer une photorésistance à travers un bécher est notre première idée... Il n'est pas si simple d'interpréter les mesures, les graphiques que nous avons réalisés. Une évolution surprenante ? La turbidité du milieu augmente-t-elle parce que les particules sont de plus en plus nombreuses, de plus en plus grosses ? Ce milieu réactionnel ne pourrait-il pas être considéré comme un modèle d'atmosphère polluée par les cendres des feux de forêt ou les sables du Sahara ?

❖ Notre démarche

I. Comment caractériser quantitativement l'évolution du milieu réactionnel ?

- a) Observation de l'évolution de la longueur visible d'un faisceau LASER ?
- b) Utiliser une source de lumière blanche et une photorésistance ?
- c) Une nouvelle piste de travail : une étude conductimétrique

II. Comment évolue la taille des particules au cours du temps ?

- a) Utilisation du phénomène de diffraction
- b) Utilisation d'un microscope
- c) Utilisation du dispositif « CALITOO »
- d) Utilisation d'un microscope électronique à balayage

III. Mesure d'une « épaisseur optique »

Conclusion : Un modèle d'atmosphère dans notre bécher ?

Au soleil couchant, notre démarche

Un modèle d'atmosphère dans mon bécher ?

Notre professeur nous a lancé un défi : réaliser une expérience quantitative afin de suivre la formation de soufre colloïdal lors de la dismutation de l'ion thiosulfate.

Cette expérience est couramment réalisée qualitativement afin d'illustrer la notion de facteur cinétique.

Un bécher est placé sur une feuille où est dessinée une croix noire. Lors de la formation de soufre colloïdal le milieu réactionnel s'opacifie peu à peu, la croix ne tarde plus à disparaître... Il est possible de faire varier la vitesse d'évolution du système chimique en jouant sur les paramètres température ou concentration.

Quelles méthodes physiques pouvons-nous utiliser afin de suivre quantitativement l'évolution d'un tel système chimique ?

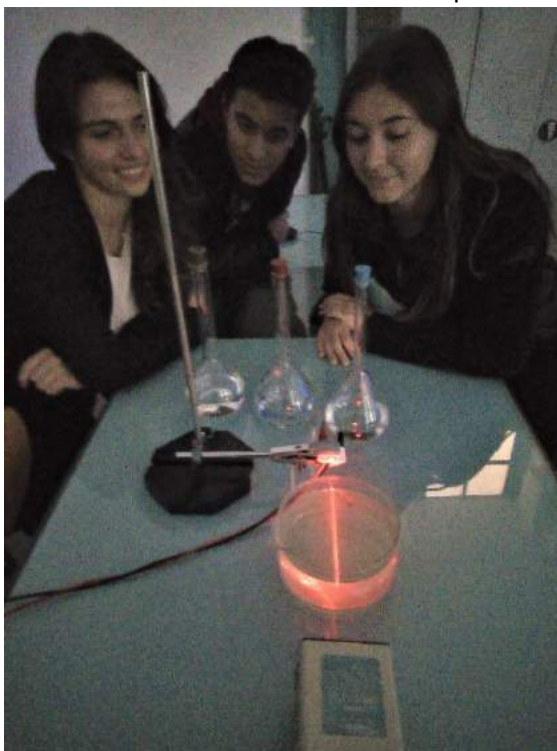
Parce que ce milieu réactionnel transmet la lumière rouge et diffuse la lumière bleue, la lampe blanche apparaît à travers le milieu réactionnel, peu à peu, comme un soleil rouge au couchant. Ce milieu réactionnel troublé par des particules de soufre, dans notre bécher, ne pourrait-il pas être comparé à notre atmosphère polluée par les poussières du Sahara ou par les cendres de feux de forêt ?



➤ Trouver la bonne recette pour obtenir une évolution pas trop lente, pas trop rapide...

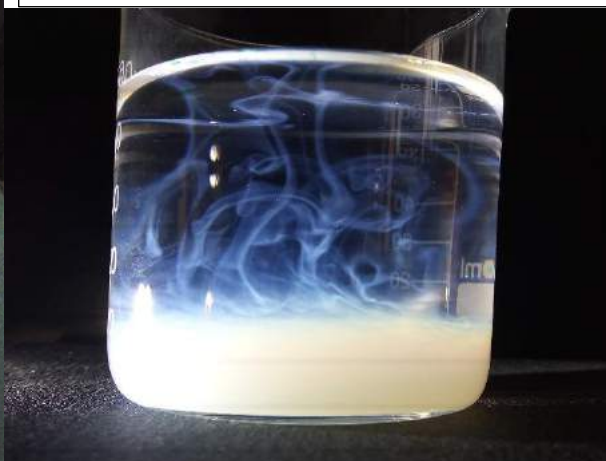
Nous reprenons nos recherches sur la base de notre TPE de 1^{ère} :

- Nos premières expériences : avec un laser, une source de lumière blanche, une photorésistance, un ohmmètre... Nous avons observé une drôle d'évolution : le début d'un régime transitoire marqué par un temps de latence, un retard à la réaction ??? Les quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré (32%) ajoutées à la solution d'ions thiosulfate ne semblaient pas réaliser un mélange homogène, certainement un problème de différence de densité ? Nous observons que le faisceau LASER ne traverse même plus le milieu réactionnel tant la turbidité de la solution est devenue importante (La turbidité est une caractéristique optique d'une solution, elle quantifie la capacité de la solution à diffuser, absorber la lumière incidente, elle est en rapport avec la quantité de matière en suspension qui trouble le fluide). La longueur visible du faisceau laser dans le milieu réactionnel ne pourrait-elle pas nous renseigner sur l'avancement de la réaction ?



Ci-contre, La turbidité de la solution ne tarde pas à augmenter, le faisceau de lumière ne traversera bientôt plus le cristalliseur...

Ci-dessous des volutes de particules de soufre... l'acide plus dense s'est réparti au fond du bécher.

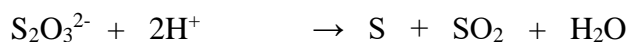


Nous décidons cette année de nous investir avec un peu plus de rigueur :

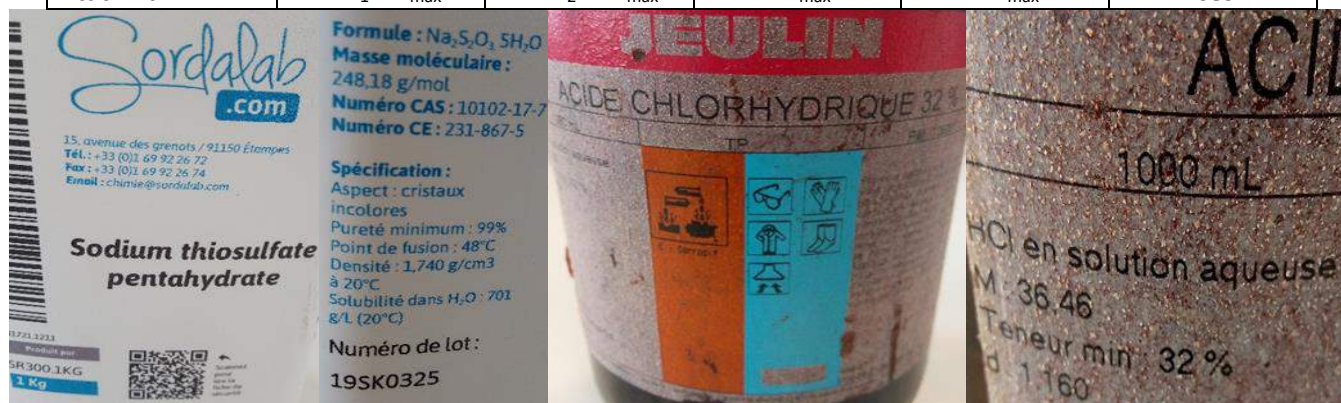
- ✓ Mettre en place un protocole nous permettant d'observer une évolution sur une ou deux minutes.
- ✓ Déterminer des quantités de matière afin d'atteindre l'objectif précédemment cité.
- ✓ Choisir comme réactif limitant l'ion thiosulfate, obtenir toujours la même quantité de soufre en suspension dans l'état final.
- ✓ Faire varier la concentration de la solution d'acide chlorhydrique afin de mettre en évidence le facteur cinétique concentration.
- ✓ Après avoir réalisé des essais avec de très petites quantités et analysé ceux-ci, nous décidons de travailler avec des masses et des volumes plus conséquents afin de minimiser les incertitudes sur les mesures de masses et de volumes.
- ✓ Il est donc décidé de réaliser des solutions de 500mL, de prélever 50mL de chaque solution, et de les mélanger... Pour réaliser plus facilement un mélange homogène.

Notre recette : 5,00g de thiosulfate de sodium pour 500mL de solution ; 10mL de solution d'acide chlorhydrique pour 500mL de solution. Pour une évolution d'environ 2 minutes. Une autre solution deux fois plus concentrée en acide chlorhydrique est réalisée afin d'observer l'effet du facteur cinétique concentration sur l'évolution du système.

On dit que l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ se dismute au sein d'une solution acide, car il intervient dans cette réaction chimique aussi bien comme oxydant que réducteur. Les couples « rédox » en jeu sont $S_2O_3^{2-} / S$ et $SO_2 / S_2O_3^{2-}$.



	$S_2O_3^{2-}$	+	$2H^+$	→	S	+	SO_2	+	H_2O
Etat initial	n_1		n_2		0		0		Excès
Etat en cours	$n_1 - x$		$n_2 - 2x$		x		x		Excès
Etat final	$n_1 - X_{max}$		$n_2 - 2X_{max}$		X_{max}		X_{max}		Excès



Avec les données observées sur les flacons :

$$M_{(\text{thiosulfate de sodium penta-hydraté})} = 248,18 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{Acide Chlorhydrique à 32\% ; } M = 36,46 \text{ g.mol}^{-1} ; d = 1,160$$

$$d = \mu / \mu_{\text{eau}} \quad \mu_{\text{eau}} = 1000 \text{ g.L}^{-1}$$

Soient **V** le volume de solution mère d'acide à 32% et **m** la masse de ce prélèvement

$$\text{La masse d'acide } m_{ac} = \mu * V * 32 / 100$$

$$n_{ac} = m_{ac} / M$$

$$\text{Ainsi } n_{ac} = V * 10,2 \text{ avec } V \text{ exprimé en Litre}$$

Ainsi les concentrations des solutions en jeu lors de notre première expérience :

$$C_1 = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ d'ion thiosulfate, } C_2 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \text{ d'ion hydrogène}$$

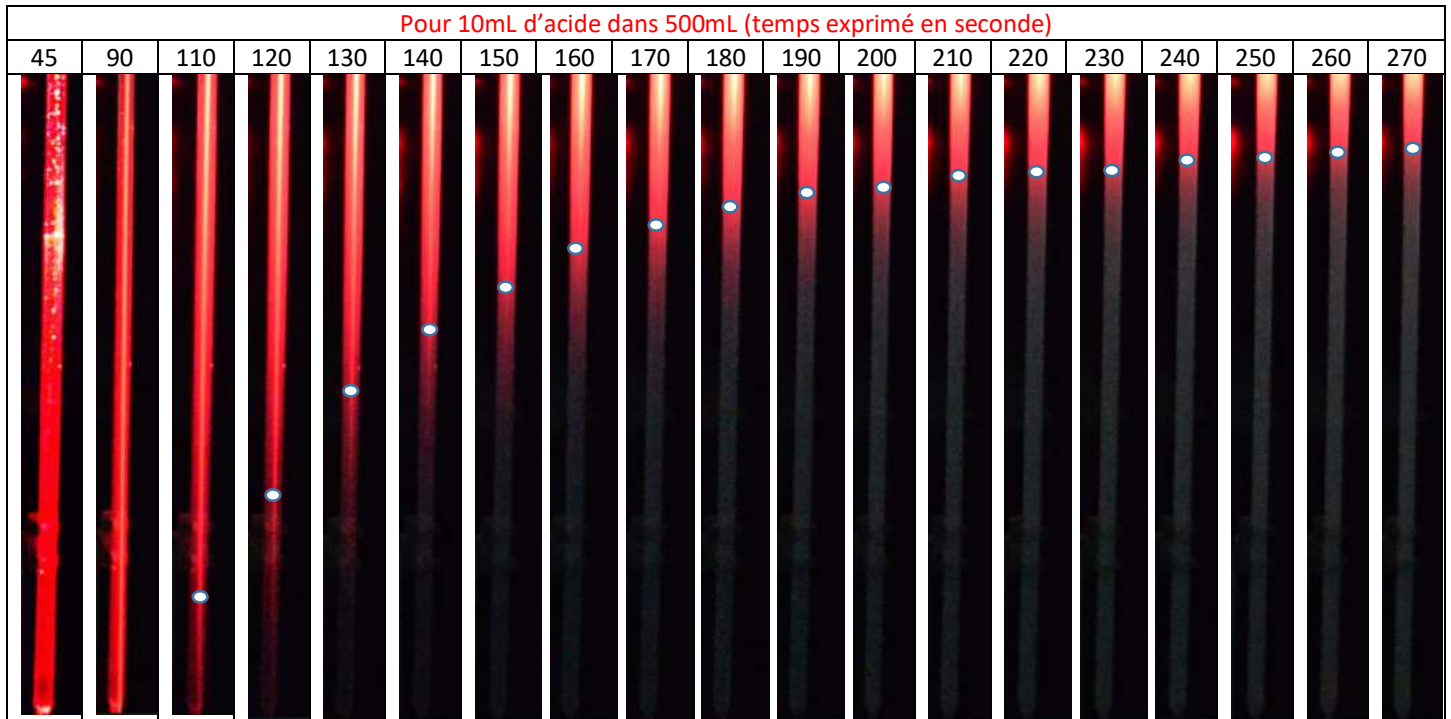
I. Comment caractériser quantitativement l'évolution du milieu réactionnel ?

a) Utiliser une source LASER...

Nos idées...

- Mesure de la longueur du faisceau au cours du temps ?
(Dans un long tube, une burette, faisceau vers le bas, vers le haut, filmer l'évolution du faisceau de lumière)
- Influence de la sédimentation sur nos mesures au cours du temps ?

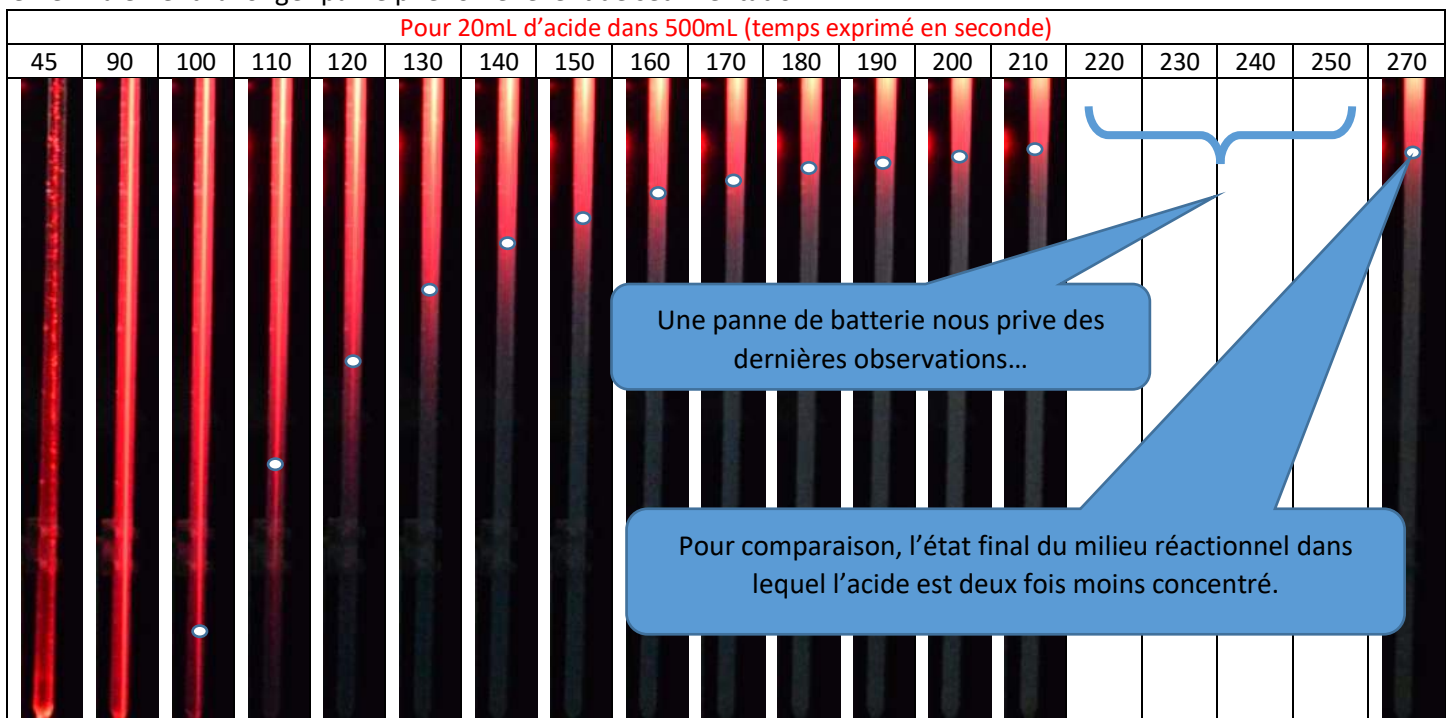
Les contraintes : travailler avec des quantités raisonnables (entre 50 et 100mL), sur la plus grande longueur possible (burette) ; inconvénient : la grandeur choisie ne nous informe pas sur les premiers instants, pas facile de repérer la frontière entre la lumière et l'obscurité... analyser l'image avec moins de subjectivité ?



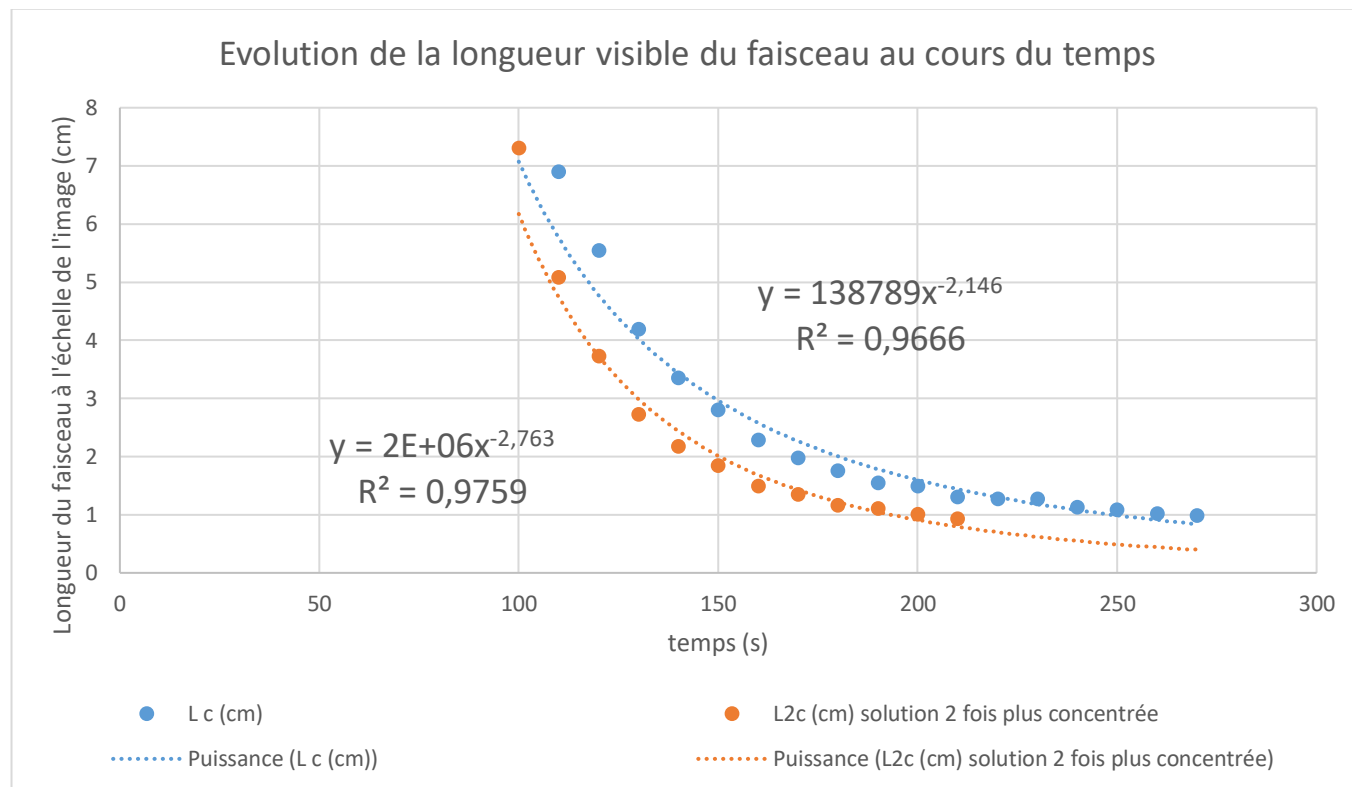
Les pastilles blanches ont été placées sur les images en inclinant l'écran, une observation selon une incidence rasante permet d'observer une limite franche entre la zone rouge et la zone noire. Une autre possibilité est de traiter les images avec Photoshop en noir et rouge, c'est un peu plus long !



La longueur minimale du faisceau tend vers une limite expliquée par un état final atteint. Le faisceau devrait même finalement rallonger par le phénomène lent de sédimentation...



Bien qu'une malencontreuse panne de batterie nous prive des dernières observations, nous pouvons remarquer des longueurs de faisceaux similaires en fin de réaction traduisant une turbidité identique dans l'état final. Nous pouvons remarquer que la forme de l'extrémité du faisceau change au cours du temps, cela doit certainement dépendre de la densité des particules, de leur taille si elle change au cours du temps ?



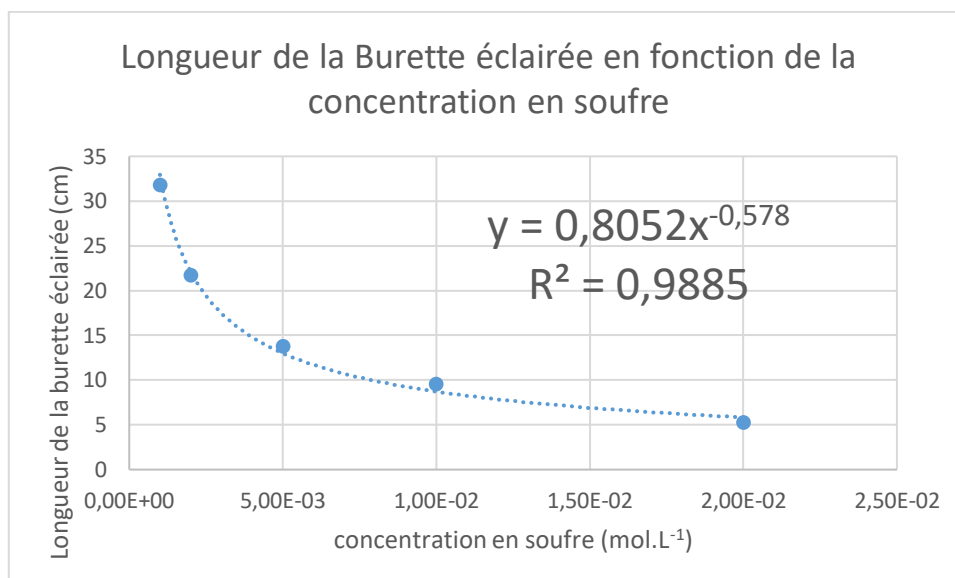
La solution deux fois plus concentrée en acide atteint la première l'état final, nous l'avons déjà observé qualitativement ! Les coefficients de corrélation nous indiquent que les modèles mathématiques semblent adaptés mais il nous manque les premières informations sur l'évolution du milieu réactionnel, informations importantes pour caractériser la vitesse de réaction du système chimique. Pas facile d'extrapoler les courbes à $t = 0s$, la longueur du faisceau est en principe très grande... (L'état final est identique pour les deux évolutions, les modèles laissent croire le contraire !)

Une autre question, la grandeur « longueur du faisceau LASER visible » est-elle proportionnelle à l'avancement de la réaction chimique ?

Notre démarche : réaliser différentes solutions « filles » à partir du milieu réactionnel dans l'état final, dont la quantité de matière en soufre est connue (notre solution mère). Nous disposerons donc de différentes solutions de turbidité différentes... Il ne nous restera plus qu'à réaliser le test du LASER dans la burette...

solutions	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
Concentration (mol.L ⁻¹)	C ₀	C ₀ /2	C ₀ /4	C ₀ /5	C ₀ /10	C ₀ /20
Image du faisceau ; Et image après traitement avec Photoshop						
$C_0 = C_1V_1 / (V_1+V_2)$						
$V_1 = V_2 = 50mL$						
$C_0 = 2,0.10^{-2}mol.L^{-1}$						
Long éclairée/Long burette	0,51/5,05	0.91/5.05	1.31/5.07	1.3/5.06	2.06/5	3.05/5.06
% long burette éclairée	10	18	26	25.7	41	60

En écartant la mesure réalisée avec la solution S₂ qui semble s'écarter légèrement de la tendance...



Nous réalisons que notre étude sur la longueur du faisceau visible montre ses limites... En fait cette expérience est belle, elle nous rappelle la portée des phares dans le brouillard, les atténuations dans les fibres optiques, elle souligne le phénomène d'atténuation et nous invite à caractériser cette grandeur, de trouver un moyen de la mesurer ? De la calculer ?

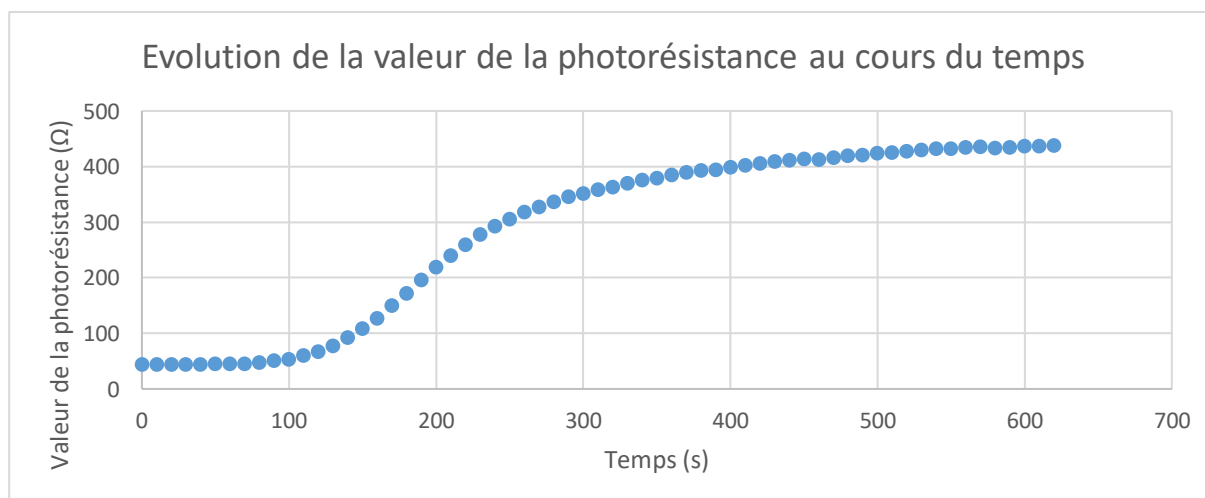
Remarque : Réaliser l'expérience en renversant la burette, en l'éclairant par le dessous, nous semble difficile et pas très intéressant finalement, le phénomène de sédimentation étant relativement lent devant l'évolution du milieu réactionnel...

b) Utiliser une source de lumière blanche et une photorésistance

Nos idées :

- Observation d'un effet retard dans les premiers instants (problème de différence de densité entre les solutions des réactifs, la grandeur mesurée n'est peut-être pas proportionnelle à l'avancement de la réaction) ?

Mélangions 25mL de notre solution de référence en ion thiosulfate et 25mL de la solution la plus concentrée en acide chlorhydrique dans un bécher de 100mL « forme haute ». Le bécher est placé au centre d'un rétroprojecteur, une photorésistance placée 11cm au-dessus du plateau. La valeur de la photorésistance est mesurée à l'aide d'un ohmmètre, l'ensemble étant filmé afin d'observer l'évolution au cours du temps...



Comme l'avancement de la réaction, la valeur de la photorésistance est une fonction croissante du temps... Cependant la variation très lente de la valeur de la photorésistance dans les premiers instants tranche avec la variation très grande de l'avancement en début de réaction expliquée par le facteur cinétique concentration... Nous avons pensé dans un premier temps que ce retard à réagir pouvait être expliqué par un mauvais mélange (différence de densité

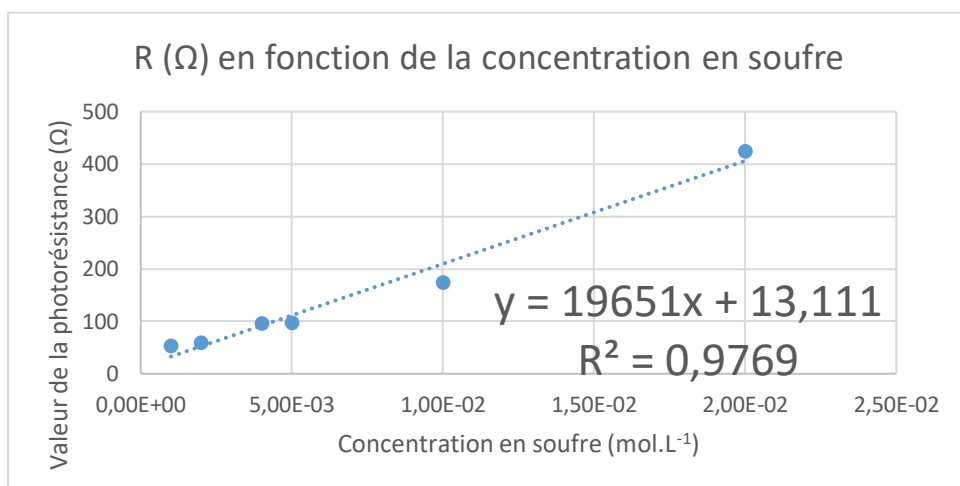
entre les phases liquides pourtant miscibles), mais notre changement de protocole infirma cette hypothèse (les deux solutions étant brassées lors du mélange). Notre prof a même évoqué une autocatalyse, un des produits de la réaction catalyserait celle-ci, d'où cette accélération observée quelques instants après le mélange... Nous pouvons aussi imaginer que les premières particules formées servant de germe, permettent une cristallisation soudainement plus rapide et une diffusion de lumière plus rapide, expliquant le point d'inflexion de la courbe ?

Cette évolution bizarre est peut-être expliquée par le fait que les grandeurs que nous avons mesurées ne sont peut-être pas proportionnelles à l'avancement de la réaction ? Nous aurions certainement dû commencer par-là ! Nous ne nous sommes même pas posé la question tant les exemples de proportionnalité sont légions dans nos cours : Loi d'Ohm, loi de Kohlrausch, loi de Beer-Lambert...

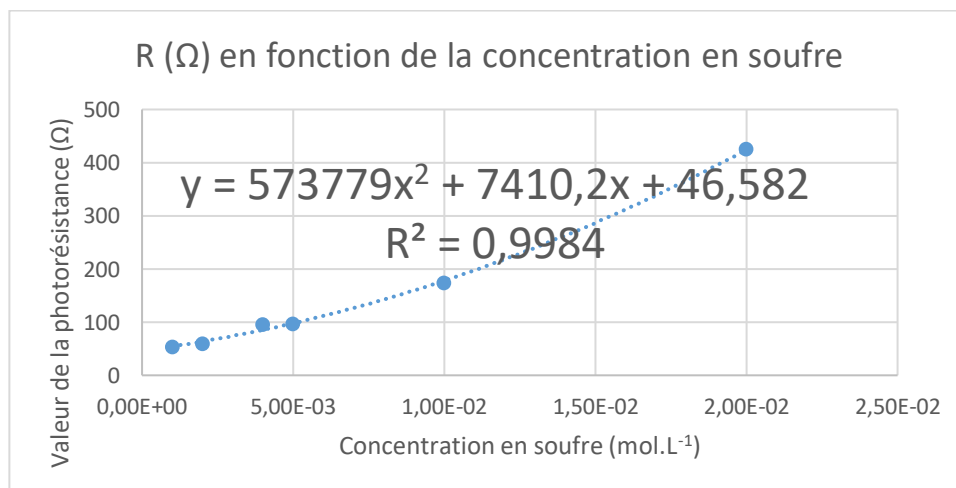
Il est temps de vérifier !

Le milieu réactionnel ayant atteint l'état final, différentes dilutions sont réalisées afin d'obtenir des solutions filles de turbidité différentes...

Conditions : 25mL solution de thiosulfate de référence, 25mL solution d'acide la plus concentrée, $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ Photorésistance à 11 cm du plateau du rétroprojecteur, bécher 100mL forme haute. Calibre de l'ohmmètre 2k�						
solutions	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
Concentration (mol.L^{-1})	C_0	$C_0/2$	$C_0/4$	$C_0/5$	$C_0/10$	$C_0/20$
Valeur de la photorésistance (Ω)	425	174	97	96	59	53



Un modèle affine validé par le coefficient de détermination au carré proche de 0,98. Une quasi proportionnalité.
Un autre modèle mathématique semble aussi convenir...



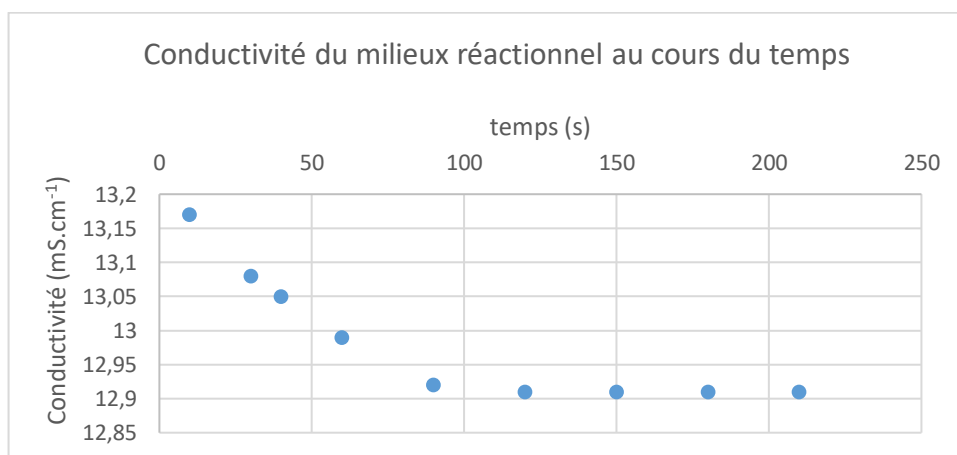
... avec un coefficient de détermination au carré tout aussi rassurant ! Il n'est donc pas si facile de trancher !!!!
La mesure gagnerait à être automatisée, avec une carte Arduino... C'est un de nos prochains objectifs !

c) Une nouvelle piste de travail...

Nos professeurs nous suggèrent de tester une autre méthode physique pour suivre l'évolution du système chimique : la conductimétrie... et de comparer les évolutions enregistrées. Suivre l'évolution par pH-métrie nous demanderait de réaliser des dosages successifs après trempe (car les solutions doivent être diluées)...

Notre objectif est d'étudier l'évolution du système chimique dans les premiers instants. Les différentes expériences basées sur la transmission de lumière ne nous ont pas permis d'atteindre cet objectif, nous ont même laissé penser qu'il ne se passait pas grand-chose entre les réactifs...

Un premier test avec les solutions déjà préparées pour les premières expériences, nous permet de constater que les gammes de mesures de notre conductimètre sont dépassées (20 mS.cm^{-1} max). Une dilution par 10 des solutions rend l'évolution très lente, trop lente. Nous nous rendons compte qu'à concentration égale la solution d'acide chlorhydrique est beaucoup plus conductrice que la solution de thiosulfate de sodium. Nos professeurs nous apprennent que les ions thiosulfate, de par leur taille sont moins mobiles en solution que les protons. Afin d'observer une évolution, la plus rapide possible, nous décidons de choisir l'ion hydrogène comme réactif limitant et confectionner une solution plus concentrée en ions thiosulfate de sorte que sa conductivité initiale soit d'environ 10 mS.cm^{-1} . Trois gouttes d'acide à 32% sont ajoutées, une vidéo est déclenchée... La conductivité devrait décroître plus rapidement... et en dilatant l'échelle verticale :



Ainsi la méthode conductimétrique semble être la meilleure solution afin d'étudier l'évolution du système chimique dans les premiers instants... Aucun retard à la réaction n'est ici constaté, nous retrouvons une évolution classique avec une forte pente dans les premiers instants.

La valeur de la photorésistance éclairée par le flux de lumière traversant la solution plus ou moins trouble dans le bécher n'est donc pas l'image fidèle de l'avancement de la réaction chimique. Une sensibilité insuffisante du capteur de lumière, sa saturation expliqueraient « l'effet retard » observé ?

II. Comment évolue la taille des particules au cours du temps ?

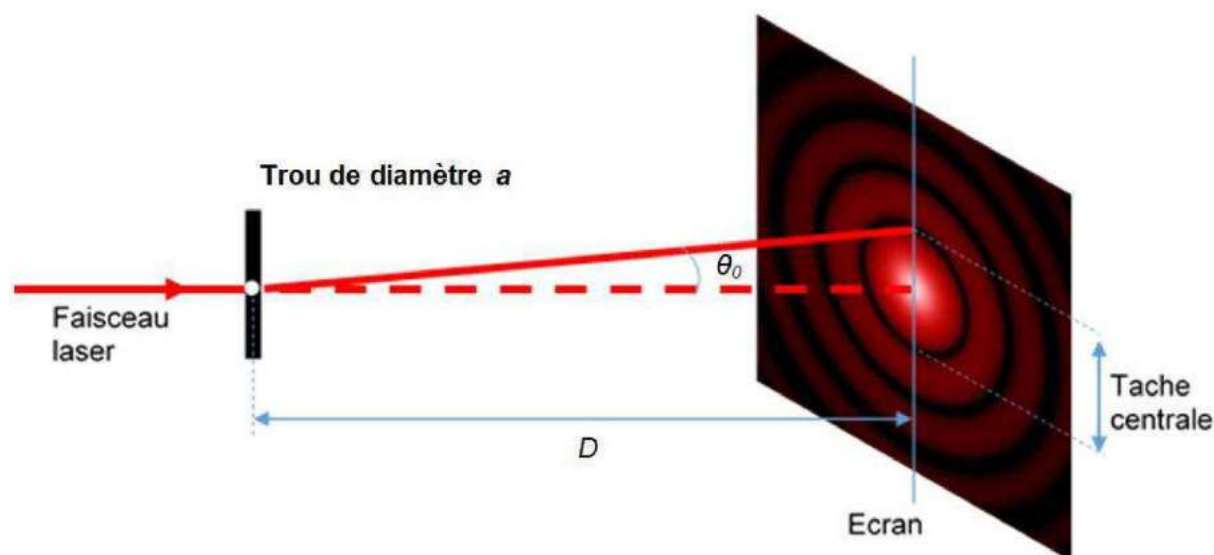
La solution s'obscurcie parce que les particules sont de plus en plus nombreuses ou de plus en plus grosses ?

a) Observations par diffraction ?

Notre prof nous a fait travailler un sujet de BAC sur la diffraction de la poudre de cacao... Ainsi la figure de diffraction par une poudre est similaire à celle produite par un sténopé. Laisser sécher une goutte, obtenir un dépôt sur une lame de microscope pourrait nous permettre d'observer une figure de diffraction ?

Extrait du BAC Amérique du Nord 2017

Expérience de diffraction par un trou circulaire :



La figure de diffraction obtenue par un trou circulaire est constituée de cercles concentriques alternativement brillants et sombres avec :

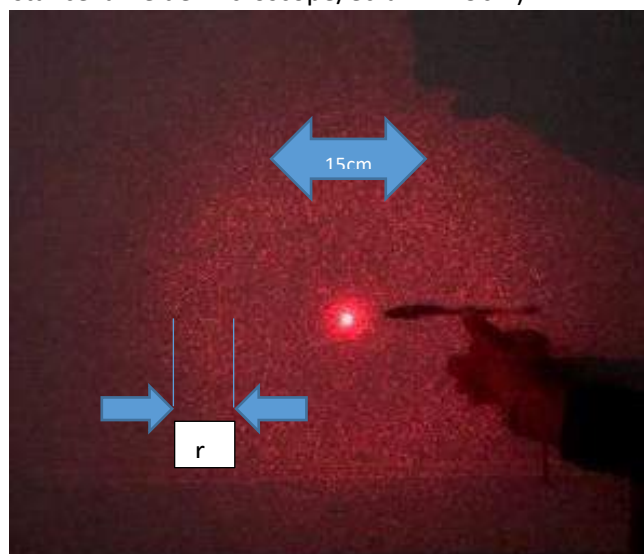
$$\sin \theta_0 = \frac{1,22 \cdot \lambda}{a}$$

λ : Longueur d'onde du faisceau laser, exprimée en mètre

a : Diamètre du trou, exprimé en mètre

θ_0 : Demi-angle au sommet, exprimé en radian

Une figure de diffraction est bien obtenue, mais réalisée avec une goutte du milieu réactionnel dans l'état final. L'expérience est bien peu convaincante... comment figer le système dans ces conditions ? (Taille du stylo, notre toise : 15cm ; distance lame de microscope/écran : 229cm)



r mesuré sur l'image a pour longueur 0,8 cm.

Le stylo sur l'image a une longueur de 2 cm pour une longueur réelle de 15 cm.

$$r = \frac{0,8 \times 15}{2} \quad \text{soit} \quad r = 6 \text{ cm}$$

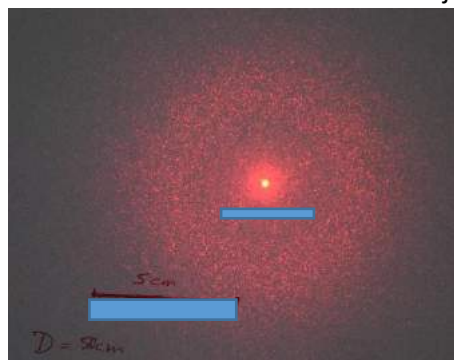
$$\sin \theta = \frac{1,22 \times \lambda}{a} \quad \text{avec} \quad \sin \theta \approx \tan \theta \approx \theta \approx \frac{r}{D}$$

$$\text{et } D = 229 \text{ cm} \quad \theta = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ rad} \quad \text{avec } \lambda = 650 \text{ nm}$$

$$a = \frac{1,22 \times 650 \times 10^{-9}}{2,6 \times 10^{-2}} \quad a = 30 \mu\text{m}$$

Les particules auraient donc un diamètre d'environ 30 μm

Une autre Photo à 50cm de l'objet diffractant...



1,94cm pour 5cm sur le schéma

1,23cm pour le diamètre du premier anneau

Diamètre réel de l'anneau : 3,17cm et donc un rayon de 1,59cm

$\theta = 1,59/50$ soit $3,2 \cdot 10^{-2}$ rad

$a = 25\mu\text{m}$

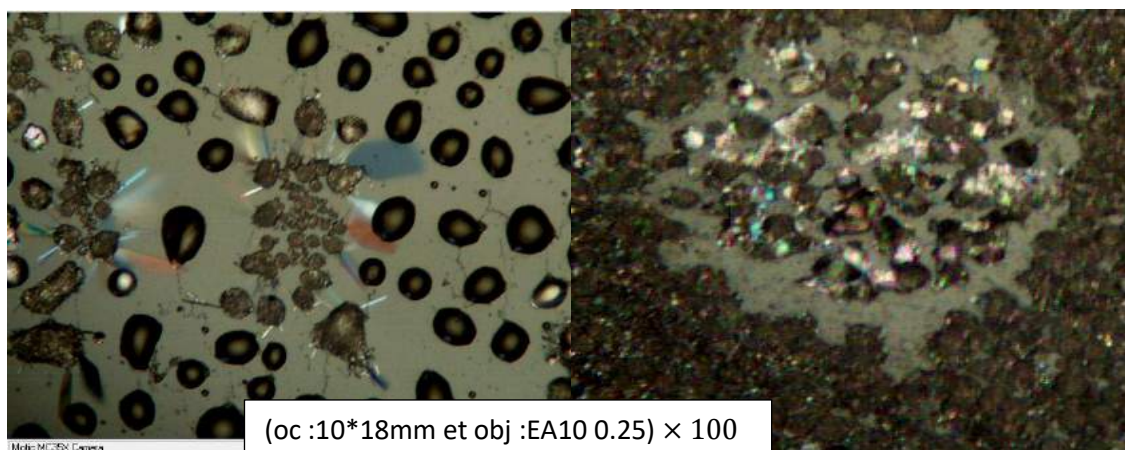
Les deux mesures réalisées sur le même dépôt (lorsque des anneaux sont visibles) donnent des résultats différents, les grains peuvent certainement s'agglomérer, il semble difficile de valider cette démarche...

Une tentative, directement à travers la cuve contenant un échantillon du milieu réactionnel se solde par un échec. La figure de diffraction est-elle brouillée par le mouvement Brownien au sein de la solution dans la cuve ?

b) Observations par microscopie ?

Récupérer une goutte du milieu réactionnel dans les premiers instants, la placer entre lame et lamelle de microscope... Observer l'évolution au cours du temps. Nos premières tentatives se soldent par un échec ! Il nous faut persévérer !

Nous avons observé des dépôts de particules de soufre au fond des béchers, placer une lame de microscope au fond d'un bécher, laisser décanter, récupérer la lame, la laisser sécher et l'observer le lendemain au microscope est une idée que nous avons testée afin d'observer les particules dans l'état final... La lumière polarisée nous permet de mettre en évidence les structures cristallines...



Pas si facile d'identifier ce que l'on voit ! Des taches sombres focalisant la lumière comme des gouttes « huileuses », des « globules » constitués de petits cristaux et parfois hérissés d'aiguilles, certainement nos particules de soufre. La diversité de forme et de taille des dépôts observés sur la lame de verre explique les variations observées au niveau des figures de diffraction lorsque le LASER éclaire la lame.

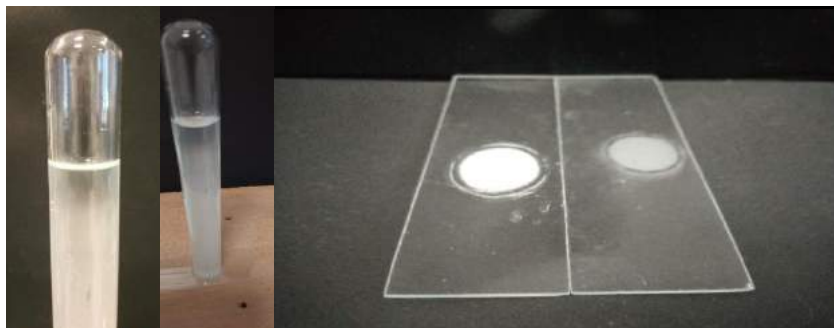
Une autre question : La phase de séchage de la lame, l'évaporation du solvant, n'ont-elles pas une influence sur la forme, la quantité des cristaux observés, comme c'est le cas pour le chlorure de sodium dissous dans l'eau de mer que l'on récupère par évaporation ? Si du soufre est dissout dans la solution, il devrait cristalliser lors de l'évaporation du solvant. Ces cristaux devraient se rajouter à ceux responsables de la turbidité du milieu.

La solubilité du soufre est nulle en solution aqueuse (cf Wikipédia), alors seules les particules formées avant la trempe seront observables !? Avant l'état final, les ions thiosulfates non consommés devraient recristalliser avec les ions sodium dans le milieu lors de l'évaporation du solvant sur la lame de verre ? Réaliser un test avec une solution de thiosulfate de sodium ?

Ainsi une goutte de solution en ions thiosulfate (non saturée) est déposée sur une lame de verre. Après trois jours, la goutte est toujours présente !!!! Nous décidons alors de placer la lame sur le chauffage du laboratoire pour accélérer la vaporisation du solvant... ça marche enfin, un dépôt cristallin apparaît ! Mais laissé une heure sur la pailasse, une goutte s'est à nouveau formée !

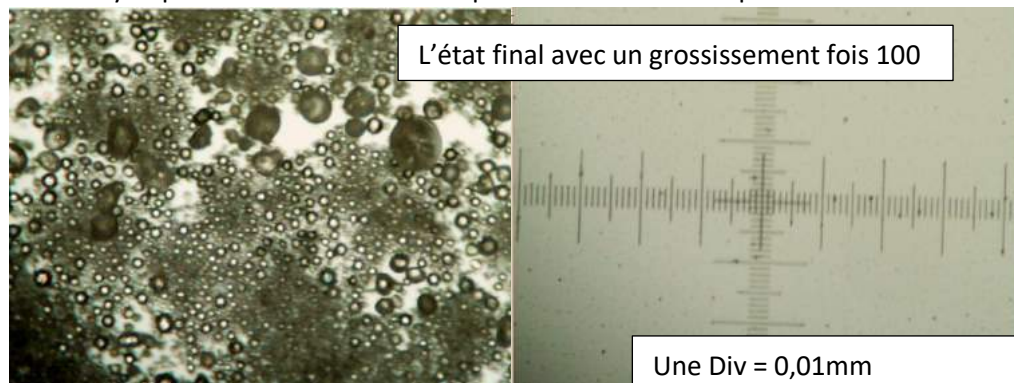
L'affinité du thiosulfate de sodium pour l'eau est telle que la vapeur d'eau dans l'air interagit avec les cristaux, les dissout et reforme une goutte !

Si le soufre est formé par la réaction chimique, récupérer un échantillon du milieu réactionnel, le diluer afin de stopper son évolution, concentrer les particules par décantation sur une lame de microscope pourraient nous permettre d'observer les particules formées à un instant t !? Cela semble marcher après plusieurs heures de décantation... Les particules de soufre semblent avoir une certaine affinité avec la lame de verre de microscope, celle-ci est séparée du tube à essais de façon que le liquide ne « rince » pas la lame et le dépôt de particules... La lame est égouttée et séchée à l'air libre.



Ne pourrions-nous pas concentrer les particules, après la trempe, à l'aide d'une centrifugeuse ? Une méthode plus rapide qu'il nous faudra tester !

Quel moyen pour mesurer la taille des particules au microscope ? Il existe des lames de verre avec « toise » !



L'état final avec un grossissement fois 100

Une Div = 0,01mm

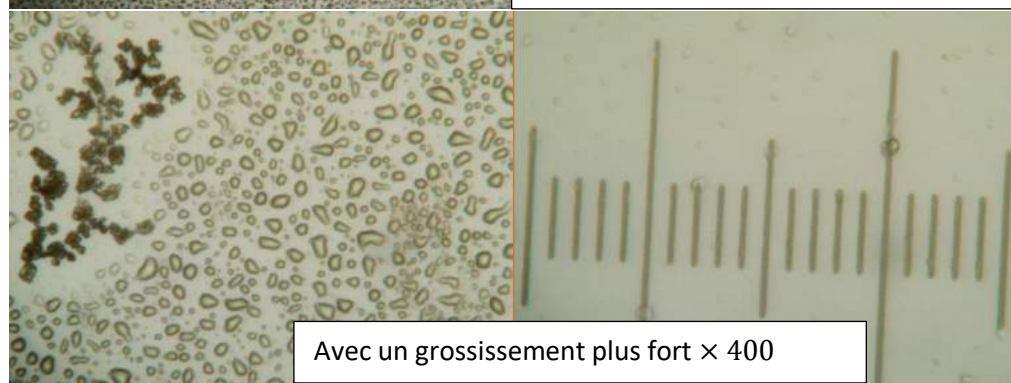


Instant t avant l'état final ($\times 100$)

Ci-dessus, à gauche, dans l'état final, la diversité des diamètres explique les résultats très différents lors des expériences de diffraction...

Ci-contre, avant l'état final, la répartition, la taille des « particules » est plus homogène. La densité est moins forte, l'épaisseur du dépôt est aussi plus faible.

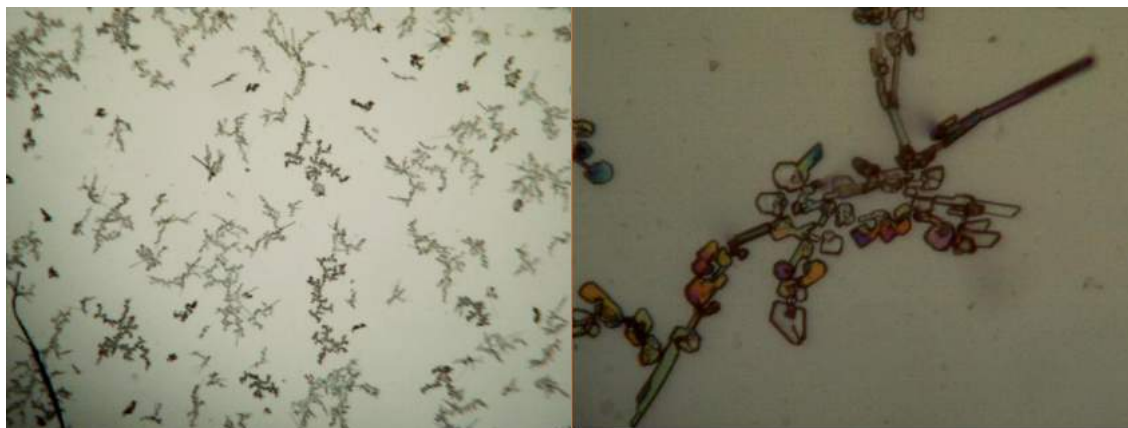
Une formation au centre de l'image se distingue des autres motifs...



Avec un grossissement plus fort $\times 400$

Ci-dessus, les cristaux plus sombres pourraient être des cristaux de soufre, les tâches plus claires focalisant la lumière comme des gouttes de solution de thiosulfate de sodium ??? Le dépôt sur la lame semble pourtant solide !

Après plusieurs jours à l'air libre le dépôt de la photo précédente semble encore avoir évolué...



Avec des grossissements fois 40 et fois 400 ci-dessus. En revanche le dépôt réalisé dans l'état final ne semble pas avoir évolué. L'interprétation de cette évolution nous pose problème, notre protocole doit être affiné pour mieux isoler les particules de soufre à un instant t, les identifier formellement. Nous pensons utiliser une centrifugeuse afin de limiter l'éventuelle évolution du système pendant le temps de décantation trop long.

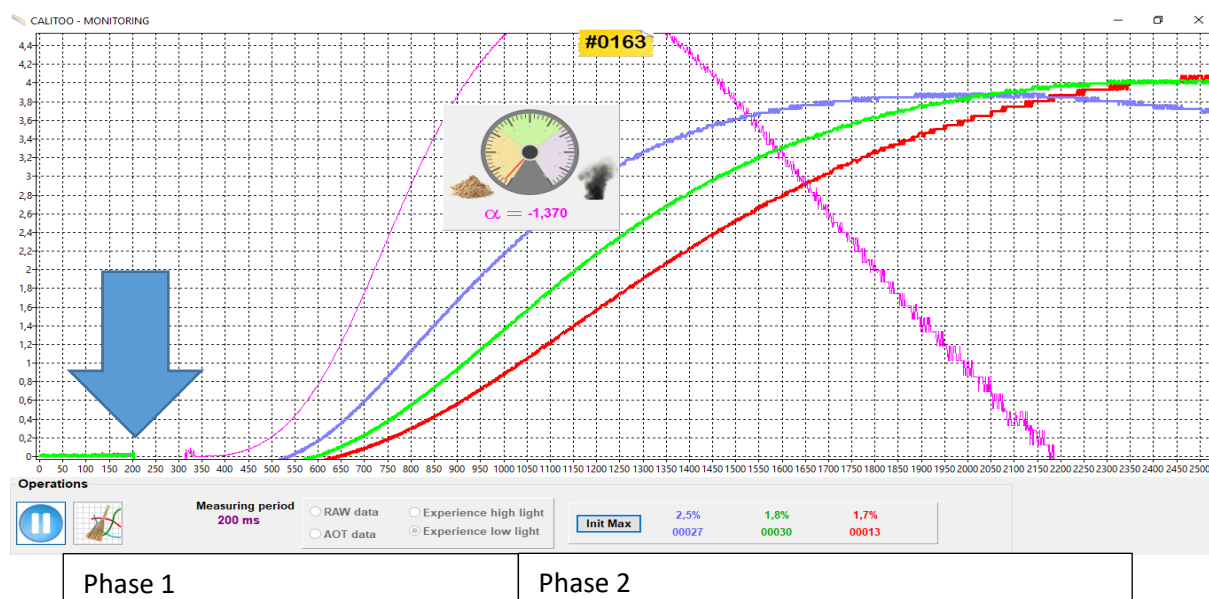
c) Observations avec le dispositif Calitoo



Le dispositif « Calitoo » conçu par l'entreprise Tenum, distribué par le CNES, est utilisé pour caractériser les aérosols (bien souvent polluants) dans l'atmosphère, peut-il être utilisé pour suivre l'évolution de notre milieu réactionnel ? Le milieu réactionnel est-il opacifié par des particules de plus en plus nombreuses au cours du temps ? Par des particules de plus en plus grosses au cours du temps ? Trois mesures de tension sont réalisées simultanément par le dispositif pour les lumières bleue, verte et rouge. Les différences de tension aux bornes des capteurs photosensibles nous renseignent sur la taille des particules...

Ci-dessus, notre dispositif : une lampe LED, une cuve « boîte de bonbon Tic-Tac » et le Calitoo.

Ci-dessous notre enregistrement :



La flèche bleue indique à quel moment la cuve a été placée entre la lampe et le Calitoo.

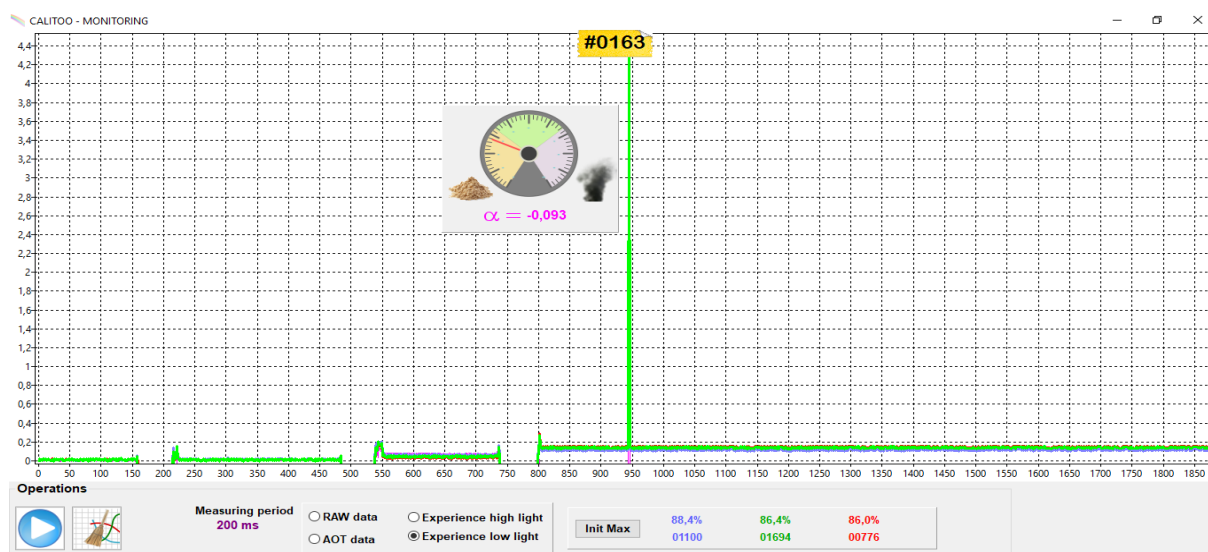
L'évolution enregistrée se décompose en deux grandes phases :

➤ La phase 1 : Au tout début le milieu est limpide, les lumières bleue, verte et rouge le traversent indifféremment. Les premières particules de soufre se forment, la lumière bleue est plus diffusée que les lumières verte et rouge. Les capteurs du Calitoo ne captent plus les différentes composantes de la lumière

blanche avec la même intensité : le coefficient d'Angström augmente au cours du temps. Les particules en suspension sont de plus en plus petites.

➤ La phase 2 : le coefficient d'Angström a atteint un pic. Le pic est écrêté sur l'enregistrement... Est-il possible de changer l'échelle sur le graphique pour l'observer à la prochaine expérience ? Avons-nous atteint les limites du dispositif de mesure ?

Nous décidons d'opter pour une nouvelle stratégie... Notre hypothèse : si notre Calitoo est capable de calculer la taille des particules dans un milieu où la turbidité n'est pas trop importante il devrait être possible de prélever des échantillons du milieu réactionnel, d'ajouter ces échantillons à un grand volume d'eau et de réaliser le test du Calitoo. L'échantillon subirait l'effet d'une trempe qui stopperait son évolution, la dispersion des particules dans le solvant devrait permettre la mesure, la solution testée ayant une faible turbidité. Répéter l'opération au cours du temps devrait nous permettre de suivre la taille des particules au cours de l'évolution du milieu réactionnel.



Echantillons à 1 min 53s alpha = 0.003 ; 2 min 46s alpha = 0,08 ; 9min35s alpha = -0,102

Ainsi les particules semblent de plus en plus petites. Nous nous interrogeons sur la dernière valeur négative même dans les conditions de faible turbidité ! Il nous faut certainement refaire l'expérience ? Etre plus rigoureux sur la phase d'initialisation, du positionnement du Calitoo ?

Nous sollicitons Frédéric Bouchar, un des concepteurs du Calitoo (Entreprise Tenum)

Frédéric Bouchar nous fait quelques remarques sur notre démarche :

Plus le coefficient d'Angström devient grand, plus les particules sont fines. Voir page 64 du Manuel d'utilisation du Calitoo.

Grand écart entre les trois courbes = Petites particules.

Courbes resserrées = Grosses particules

Voici mon interprétation basée sur ma connaissance du photomètre et non sur le doctorat en chimie que je n'ai pas ;-)

Sur votre premier graphique, La phase 1 voit apparaître de plus en plus de particules fines qui dans la phase 2 deviennent de plus en plus grosses. Malheureusement, elles obstruent le passage de la lumière ce qui produit un bruit de mesure sur le coefficient d'Angström (la courbe descend bien, mais devient incertaine). Quand l'Angström est négatif, c'est qu'il n'y a plus assez de lumière.

Votre nouvelle stratégie me paraît intéressante, à approfondir avec plus d'étapes intermédiaires entre 2mn46 et 9mn35.

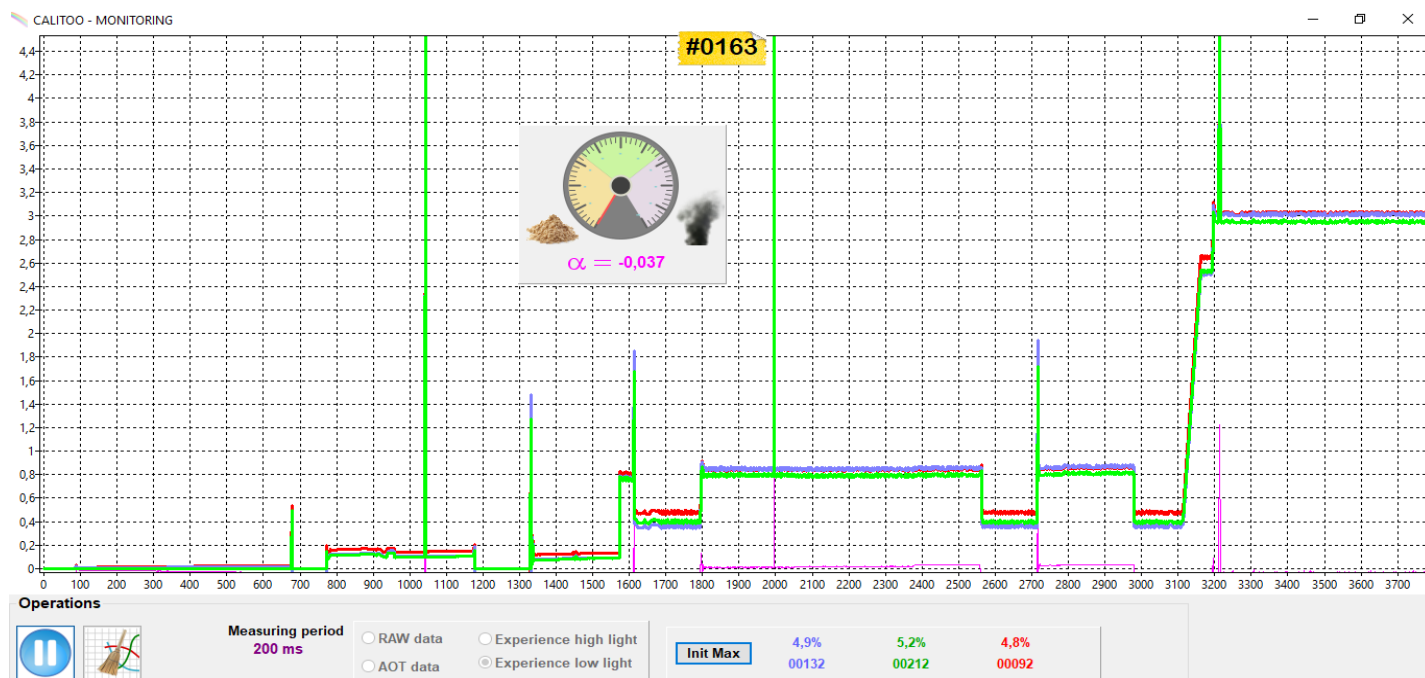
Sinon, vous pouvez retenter la première méthode avec :

- une lampe plus puissante (en laissant la configuration sur "Experience low light")
- une concentration des réactifs chimiques plus faible.

Nous sommes devant une contradiction : lors de la phase 1 les particules se forment, le coefficient d'Angström augmente, les particules seraient donc de plus en plus petites ? Lors de la phase 2, le coefficient d'Angström diminue au cours du temps, les particules grossissent par cristallisation (cela serait surprenant, l'état final étant certainement presque atteint ?) ou se regroupent (cela semble plus vraisemblable, sorte de floculation), mais la faible quantité de lumière parvenant au capteur du Calitoo rend la mesure incertaine...

La valeur du coefficient d'Angström semble non seulement dépendre de la taille des particules mais aussi de leur densité dans le milieu ?

Une autre expérience : avec les solutions filles réalisées à partir du milieu réactionnel dans l'état final, il nous est possible de tester si les résultats des mesures avec calitoo nous donnent les mêmes coefficients d'Angström quel que soit la turbidité de la solution...



Cet enregistrement en escalier montre les différentes étapes de mesure du coefficient d'Angström pour les solutions filles confectionnées...

solution	S ₅	S ₄	S ₃	S ₂	S ₁
concentration	C ₀ /20	C ₀ /10	C ₀ /5	C ₀ /4	C ₀ /2
Coefficient d'Angström α	-0,133	-0.135	0,035	0,035	-0,034

Selon Frédéric Bouchard, un signe négatif indiquerait un manque de lumière... notre dispositif doit donc être amélioré. Les solutions diluées comme S₅ et S₄ n'étaient pas caractérisées par les turbidités les plus fortes ! Nos cuves parallélépipédiques ne sont peut-être pas assez transparentes ? Un mauvais positionnement pourrait réfléchir la lumière... La tentative suivante ne donne pas de meilleurs résultats.

Notre dernière expérience ???

S₁ : solution de thiosulfate de sodium ; S₂ : 10mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 32% dans une fiole de 500mL ; Mélange de 50mL de S₁ et de 50mL de S₂

Afin de stopper l'évolution des échantillons prélevés à un instant t, une trempe est réalisée en mélangeant l'échantillon de 10mL dans un volume de 200mL d'eau. A l'œil nu, il est encore possible de faire une différence de turbidité...

Rappelons l'objectif, diluer l'échantillon permet de stopper son évolution et permet au Calitoo de réaliser la meilleure mesure avec une turbidité acceptable...



à t (min)	1	2	3	4.5
Coefficient d'Angström	-0,019	0,137	0,234	0,321

Nous observons une augmentation du coefficient d'Angström. La première valeur négative doit être écartée, une partie de la lumière n'atteignant peut être pas convenablement le capteur expliqué par une cuve mal placée ? (En général, une valeur négative est expliquée par une mesure difficile, expliquée par une turbidité trop grande, ici la turbidité est très faible, des réflexions parasites sur des parois de la cuve non à l'aplomb pourraient l'expliquer ?)

Il nous semble être devant une contradiction : le coefficient d'Angström étant inversement proportionnel à la taille des particules, nos mesures nous indiquent que les particules sont de plus en plus petites...

Un scénario qui nous semble peu probable, si initialement le soufre n'est pas présent dans le milieu, les particules (des cristaux) qui apparaissent ne peuvent que grossir ? Comment imaginer que des particules formées deviennent de plus en plus petites ? La turbidité augmentant nous pouvons admettre que les particules deviennent de plus en plus nombreuses dans le milieu, il est même possible qu'elles finissent par s'agglomérer pour former des flocons ? Et si les particules ne grossissent pas et qu'elles sont de plus en plus nombreuses alors il faudrait admettre que le coefficient d'Angström est sensible à la turbidité du milieu ?

Des chocs entre particules produiraient des particules plus petites, plus nombreuses ?

Une autre possibilité, nous n'avons pas utilisé le Calitoo comme il le fallait ? Est-il possible de le vérifier sur les enregistrements ? Peut-être que le Calitoo ne nous permet pas dans cette situation de réaliser une bonne mesure ? La mesure « Calitoo » est une mesure statistique, les particules les plus nombreuses sont les plus petites cela expliquerait les valeurs croissantes du coefficient d'Angström dans la phase 1 ?

Des questions encore sans réponses !

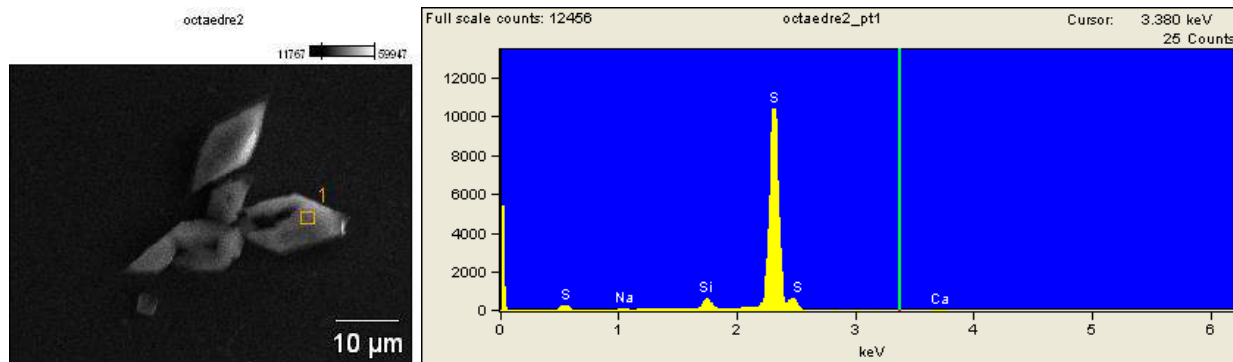
Utiliser une centrifugeuse afin de concentrer les particules produites à un instant t, après avoir réalisé une trempe pour figer le système (sans avoir à attendre une journée pour la méthode de concentration des particules par décantation), pourrait peut-être nous permettre de réaliser de meilleures observations ? Confronter les images réalisées avec le microscope et la mesure calitoo pourrait nous apporter des réponses...

Une dernière tentative pour y « VOIR » plus clair avec le MEB !

Nous appliquons notre nouveau protocole : un échantillon du milieu réactionnel est récupéré à une minute, une trempe est réalisée par dilution dans un grand volume d'eau. Au moyen d'une centrifugeuse nous concentrons les particules dans une solution de 50mL. Une partie de cette solution concentrée est transvasée dans une burette, renversée sur une lame de microscope. Un dépôt est obtenu, par décantation, après deux jours. Une démarche identique est réalisée avec un échantillon du milieu réactionnel dans l'état final. L'objectif étant d'observer les particules de soufre avant et à l'état final et de limiter ou supprimer tout autre cristallisation lors du séchage du dépôt sur la lame. Afin de multiplier les chances d'identifier les formations cristallines des dépôts obtenus, nous décidons de solliciter Monsieur Yann Quilichini (Labo UMR CNRS SPE 6134 Université de Corse).

Monsieur Quilichini nous permet d'utiliser le microscope électronique à balayage afin d'examiner les dépôts que nous avons réalisés. Nos préparations sont recouvertes dans un premier temps par une fine couche de carbone pour rendre les surfaces conductrices. Les préparations sont placées tour à tour dans la chambre du MEB et comme le dit si bien Julien Bobroff nous pouvons « VOIR » nos cristallisations ! Nous pouvons ainsi mesurer les tailles des particules, observer leurs formes, les comparer aux images de sables Sahariens trouvées sur le net, une étude réalisée dans le nord de la France. Un avantage énorme sur le microscope optique, il est aussi possible de bombarder une cible choisie sur l'échantillon, la détection des énergies des transitions électroniques générées permet d'identifier la composition de la cible !

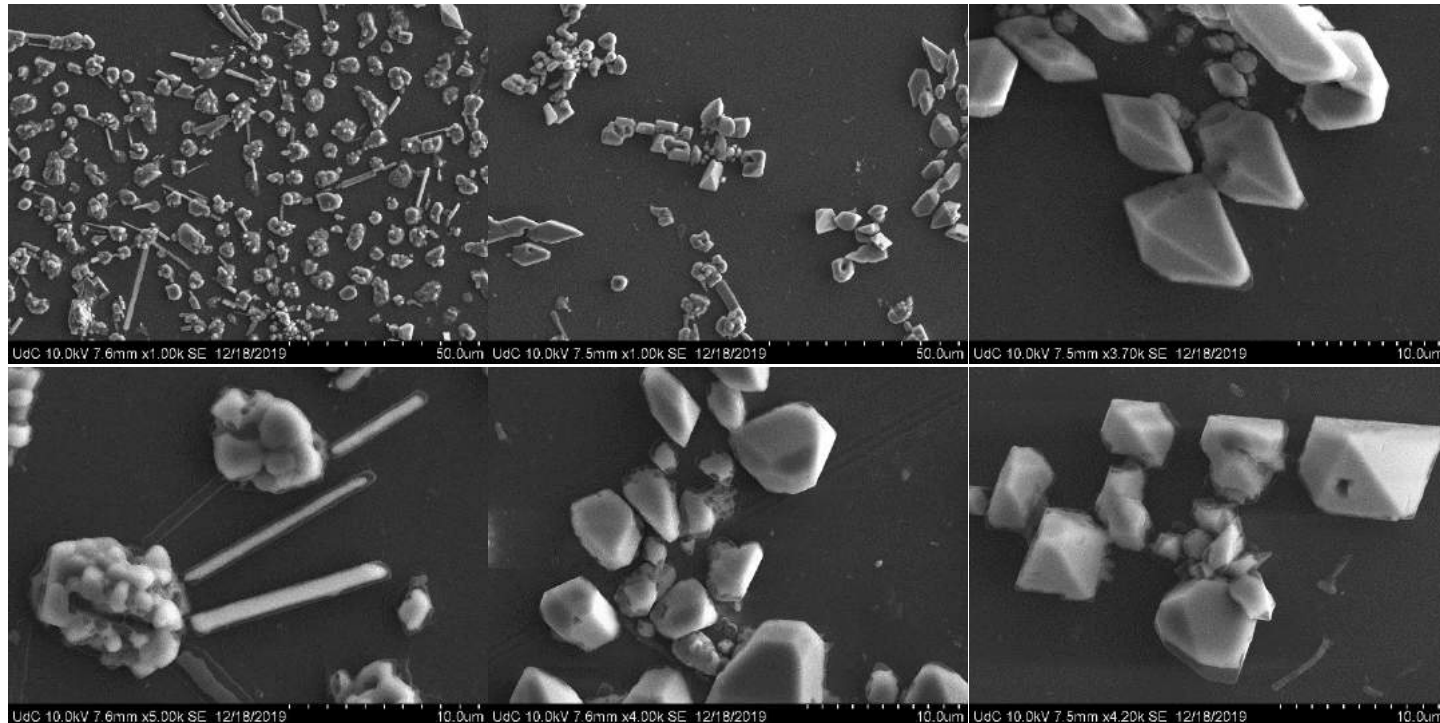
Ci-dessous, l'opérateur cible un cristal, il est bien constitué de soufre !



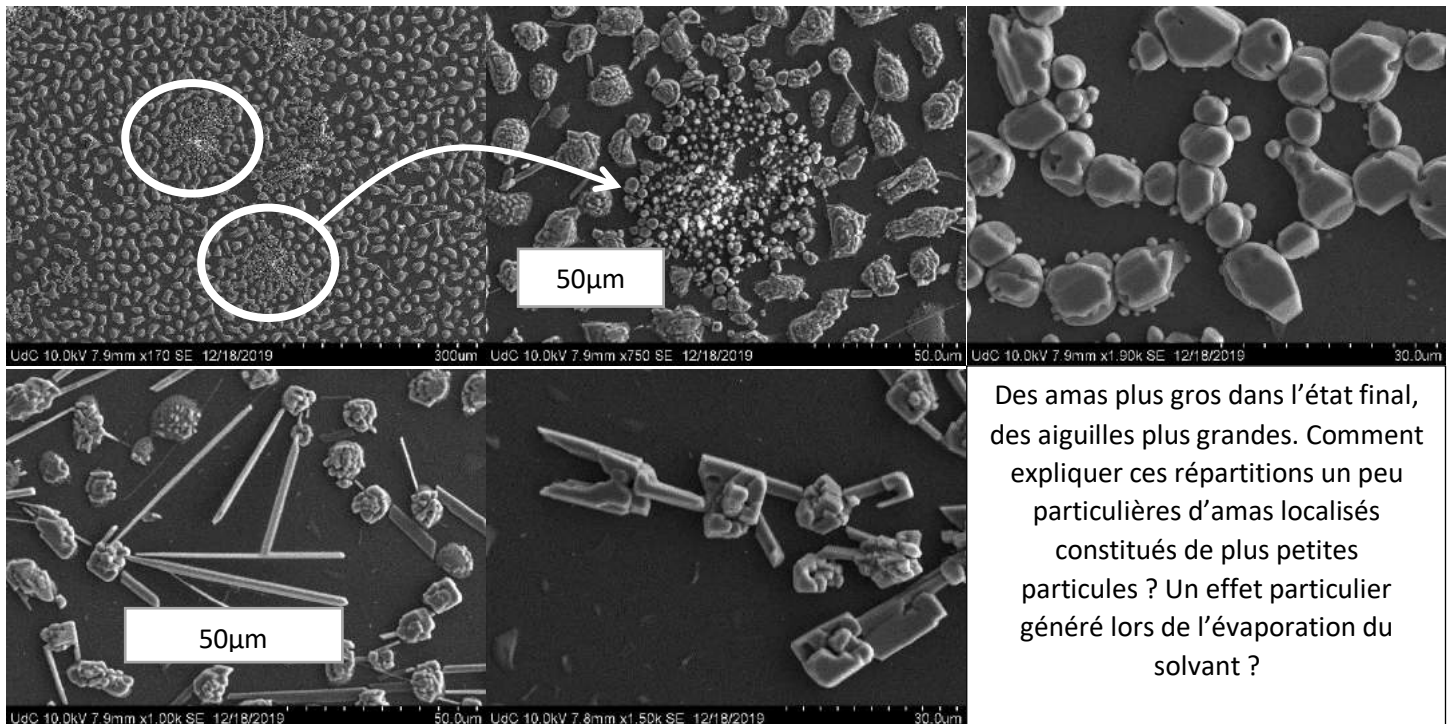
Notre stratégie semble avoir bien fonctionné : les dépôts observés au MEB ne semblent n'être constitués que de soufre. Des formes variées : des globules formés d'amas de cristaux (les plus nombreux), des polyèdres, des aiguilles. Pas de traces de cristallisation de chlorure de sodium, de thiosulfate de sodium, ces sels dissouts évacués avec le solvant après la trempe.

Les différentes formes cristallines montrent une grande pureté en soufre. Les formations les plus courantes présentes des cristallisations de diamètre 5 à 20 µm...

Ci-dessous le résultat de notre préparation à partir d'un échantillon prélevé une minute après le mélange des réactifs.

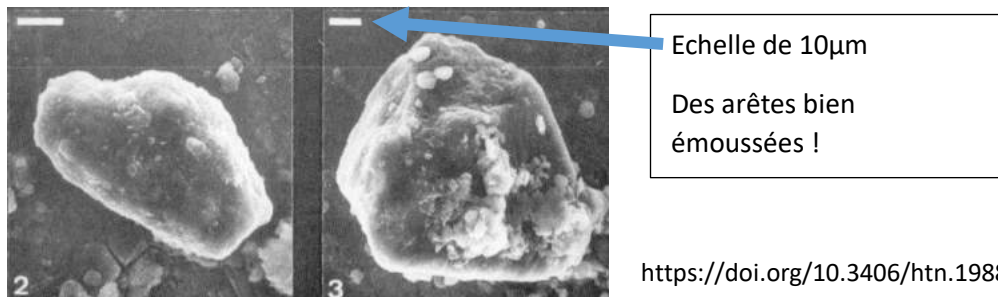


Ci-dessous le résultat de notre préparation à partir d'un échantillon prélevé à l'état final.



Des tailles comparables, du même ordre de grandeur que celles observées dans l'atmosphère lors d'une pollution par du sable Saharien (cf. image récupérée sur le net ci-dessous)

Présences de particules jusqu'à 100 à 200µm de diamètre, 70% du matériel compris entre 10 et 50 µm, avec une médiane de 20 µm.



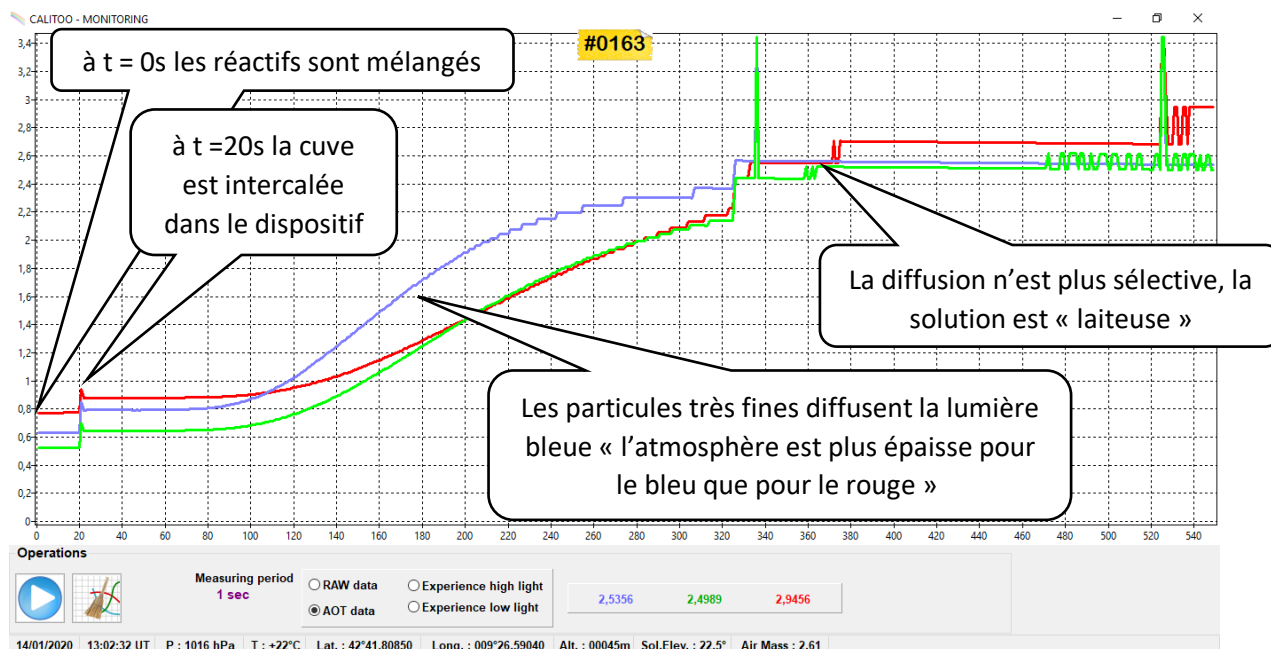
<https://doi.org/10.3406/htn.1988.2190>

III. Mesure d'une « épaisseur optique »

Nous avons utilisé précédemment, avec plus ou moins de succès, le dispositif Calitoo pour évaluer le diamètre des particules de soufre de notre milieu réactionnel au cours du temps. Pointé vers le soleil, ce dispositif est aussi utilisé pour quantifier la teneur de l'atmosphère en aérosols par la mesure d'AOT (Atmospheric Optical Thickness) ou épaisseur optique de l'atmosphère. Cette grandeur sans unité caractérise la transparence de l'atmosphère pour un rayonnement solaire de longueur d'onde donnée. Cette mesure ressemble beaucoup aux mesures d'absorbance d'une cuve contenant une solution limpide colorée. Ainsi pour un rayonnement incident d'intensité I_0 émis par le soleil, l'intensité I du rayonnement qui parvient à la surface de la Terre, l'épaisseur optique « AOT » a pour expression :

$$\text{AOT} = -\text{Log} (I/I_0) \quad \text{en chimie, en classe de terminale : } \begin{array}{c} I_0(\lambda) \rightarrow \text{[cuve]} \rightarrow I(\lambda) \end{array} \quad A(\lambda) = -\text{Log} (I/I_0)$$

Afin de souligner les similitudes entre notre milieu réactionnel et l'atmosphère plus ou moins chargée en aérosols nous décidons de réaliser une mesure d'AOT en interposant la cuve contenant notre milieu réactionnel entre la lampe LED déjà utilisée et le Calitoo, de comparer les valeurs obtenues au cours de l'évolution du milieu réactionnel à des valeurs d'AOT réellement mesurées sur le globe.



Nous pouvons ainsi comparer les valeurs de l'enregistrement ci-dessus avec les valeurs réellement mesurées sur le globe, valeurs d'AOT glanées sur le net...

Pour un ciel très clair 0,05. Les valeurs déjà plus élevées comprises entre 0,5 et 0,9 sur notre enregistrement sont certainement dues à notre éclairage LED et à notre cuve pas si transparente !

« Dans l'Ouest de l'Afrique, sous forte influence du Sahel et du Sahara, il n'est pas rare d'observer des valeurs d'AOT de 1,5 à 2 et même dépassant 4 lors de fortes tempêtes de sable ». Des valeurs d'AOT qui correspondraient pour notre dispositif à des temps de réaction de 160s, 210s et d'environ 10min. Des mesures de principe, en mode AOT l'étalonnage du Calitoo ayant été réalisé avec le soleil alors que nous utilisons ici une lampe LED. Le mode « Expérience low light » semble finalement plus adapté à ce type de mesure, les valeurs mesurées étant des pseudo-valeurs d'AOT.

En conclusion

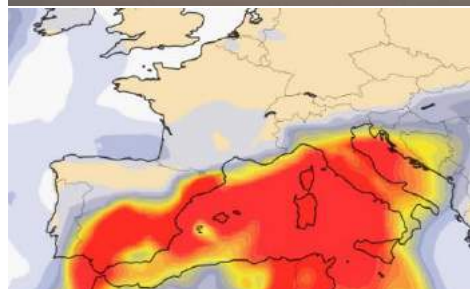


Au levant, au couchant, le soleil apparaît plus rouge, l'épaisseur d'atmosphère traversée est la plus grande...



Dans l'actualité récente, Une image du reportage de Sheïma Riahi et Sylvie Hmeun : la nouvelle Calédonie plongée dans les fumées des incendies qui font rage en Australie.

Le soleil paraît plus rouge à travers l'atmosphère polluée par les cendres...



Cartographie d'un nuage de poussière, du sable Saharien... que l'on retrouve souvent sur nos voitures !

Un bilan de nos différentes approches :

Nos premières idées basées sur la transmission, la diffusion de la lumière ne nous ont pas permis de caractériser convenablement l'évolution du milieu réactionnel. Ces expériences nous ont permis de mesurer des grandeurs images de la turbidité et non de l'avancement de la réaction chimique. L'étude conductimétrique proposée par nos professeurs, nous a confirmé que la réaction commençait bien dès que les réactifs entraient en contact, qu'il n'y avait pas de retard à la réaction comme nous le laissait penser une de nos premières expériences. Les dépôts cristallins réalisés après trempe d'un échantillon du milieu réactionnel, décantation et séchage nous ont montré une certaine complexité et expliquent que l'exploitation des figures de diffraction obtenues à partir de ces dépôts n'ait pas donné de résultats. Mieux observer la forme de ces particules, au sein de la solution, à un instant t , les comparer aux grains de sable saharien nous permet de souligner les similitudes entre une atmosphère contenant des aérosols et notre milieu réactionnel riche en soufre colloïdal ! Enfin, si les mesures réalisées avec le Calitoo pour évaluer la taille des particules de notre milieu réactionnel au cours du temps ne sont pas toujours probantes, les mesures d'épaisseur optique nous permettent de relier une mesure d'AOT à un temps de réaction de notre système chimique.

Comme les aérosols dans l'atmosphère, les particules de soufre dans notre bécher diffusent la lumière bleue plus que la lumière rouge. La réaction de dismutation de l'ion thiosulfate en milieu acide est une réaction chimique lente. L'évolution de notre milieu réactionnel peut ainsi modéliser une atmosphère « pure » ou une atmosphère polluée selon l'avancement de la réaction chimique.

Bibliographie

- Les particules dans l'atmosphère, la pollution :

<https://cnes.fr/fr/pollution-les-satellites-ne-manquent-aucun-episode>

- Super vidéo sur la turbidité !

<https://www.youtube.com/watch?v=6l1leWnZlqk>

- Extrait d'une thèse : Bruno Korgo. Caractérisation optique et microphysique des aérosols atmosphériques en zone urbaine ouest africaine: application aux calculs du forçage radiatif à Ouagadougou. Sciences de la Terre. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2014. Français. NNT:2014CLF22509
- Mesure de l'épaisseur atmosphérique

<https://www.cnes-multimedia.fr/video/flash/edu/documents/calispair/fiche%20mesure.pdf>

- Diffusion atmosphérique

<https://e-cours.univ-paris1.fr/modules/uved/envcal/html/rayonnement/3-rayonnement-atmosphere/3-2-diffusion-atmospherique.html>

- Dispositif CALITOO de l'entreprise Tenum : www.calitoo.fr
- Désiré Emmanuel-Paul, Regrain Raymond, Coude-Gaussen Geneviève. Particularités des poussières sahariennes distales tombées sur la Picardie et l'Ile-de-France le 7 mai 1988. In: Hommes et Terres du Nord, 1988/4. Picardie. pp. 246-251;

doi : <https://doi.org/10.3406/htn.1988.2190>

https://www.persee.fr/doc/htn_0018-439x_1988_num_4_1_2190

Remerciements

Madame Danielle de Staerke (*Projets éducatifs d'étude de l'environnement CNES, Direction de la Communication – 18 avenue E Belin 31401 Toulouse cedex 9*), pour le prêt du dispositif CALITOO.

Monsieur Frédéric Bouchar (*Société TENUM, 21 avenue de Fondreyre 31200 TOULOUSE*), pour ses conseils.

Monsieur Yann Quilichini (*Labo UMR CNRS SPE 6134 Université de Corse*), pour son accueil, son investissement sa disponibilité.

Madame Solange Seffar (*Responsable du Laboratoire du Lycée*) et **Monsieur Karl Pelerin** (*Personnel d'entretien du Lycée*), pour leur aide.