

Rapport de stage

Etude du pH et de la conductivité de l'eau de pluie



Maître de stage : Rémi Losno

**Ann-Flore Nisson
Mars 2007/ Juin 2007**

Rapport de stage

Etude du pH et de la conductivité de l'eau de pluie



Maître de stage : Rémi Losno

**Ann-Flore Nisson
Mars 2007/Juin 2007**

Remerciements

Tout d'abord je voudrais remercier Monsieur Jean-Louis Colin pour m'avoir permis d'effectuer mon stage au sein de son laboratoire.

Je remercie ensuite très vivement Rémi Losno pour m'avoir encadrée et conseillée au cours de mon stage ainsi que Sylvain Triquet pour m'avoir consacré de son temps.

Je remercie enfin tous les membres de l'équipe multiphase pour leur accueil très chaleureux : Karine, Malya, Rodolphe, Emilie et les autres stagiaires : Warda, Marouane et Joan.

Et un merci particulier à Delphine pour tous les bons moments passés ensemble.

Sommaire

Introduction.....	2
1.Présentation du LISA.....	3
2.Matériel et méthodes.....	4
2.1.Le site d'étude.....	4
2.2.Mesure du pH et de la conductivité.....	5
2.2.Station météo.....	7
2.3.Etalonnage du conductimètre.....	7
2.4.Simulation d'une pluie.....	8
2.5.Vérification des électrodes.....	11
3.Résultats et discussion.....	13
3.1.Traitement des données.....	13
3.2.Etalonnage du conductimètre.....	14
3.3.Simulation d'une pluie.....	14
3.4.Vérification des électrodes.....	16
4.Valorisation du site par la création d'une page web.....	17
Conclusion.....	19
Bibliographie.....	20
Annexes.....	21
Résumé.....	29

Introduction

L'étude du pH et de la conductivité de l'eau de pluie s'inscrit dans le projet de recherche : "Vitrail et environnement atmosphérique : simulation et modélisation de l'altération de verres médiévaux." Ce projet a pour but de comprendre les processus physico-chimiques responsables de la dégradation atmosphérique des vitraux du moyen âge. Une expérience d'exposition de verres modèles reproduisant la composition de ces derniers a été mise en place au coeur de Paris. Les verres modèles sont exposés pendant 15 mois selon deux situations contrastées : à la pluie et à l'abri. En parallèle il sera effectué un suivi des paramètres environnementaux et météorologiques.

Le suivi de l'environnement ainsi que de l'altération révélée par les échantillons permettra d'identifier la contribution du matériau et de l'atmosphère dans les processus de lixiviation, corrosion, encroûtement et salissure.

Cette exposition est réalisée en haut de la tour nord de l'église Saint Eustache à Paris.

Afin d'apprécier la contribution des précipitations dans l'altération des verres, il est important d'analyser l'eau de pluie à l'endroit où sont exposés les échantillons. La station d'analyse de l'eau de pluie, est composée d'un pHmètre-conductimètre et d'une station météo. Cette station mesure le pH et la conductivité en continu.

Nous verrons donc dans un premier temps une description du laboratoire, puis le matériel et les méthodes utilisées, les résultats obtenus et enfin nous verrons la valorisation du site par la création d'un site Web.

1. Présentation du LISA

Le LISA, Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques, a été créé en 2003. Cette unité mixte de recherche des universités Paris 7 et Paris 12, et du CNRS compte environ 93 personnes, dont 40 enseignant-chercheurs et chercheurs (CNRS & IRD). Il dispose d'un important potentiel technique et expérimental réparti sur 1600m² de locaux à Créteil et d'une antenne opérationnelle sur le site de Jussieu, incluant aussi des équipements lourds. Pour mener à bien ces recherches, le LISA regroupe des scientifiques de plusieurs disciplines : physiciens, géochimistes, environnementalistes et une majorité de chimistes. Ce dernier aspect est une de ses caractéristiques importantes par rapport aux autres laboratoires du domaine. Les approches mises en oeuvre combinent expérimentation en laboratoire, campagnes de terrain et modélisation.[1]

Ces activités de recherche s'articulent autour de six thèmes principaux :

- cycle de l'aérosol désertique;
- capacité oxydante de l'atmosphère;
- pollution oxydante de l'échelle locale à l'échelle continentale;
- impact des retombées atmosphériques sur les bâtiments et les écosystèmes;
- exo/astro-biologie, physicochimie organique d'environnements planétaires;
- spectroscopie et atmosphères.

Ces six thèmes sont gérés par huit équipes : modélisation, aérosols, mesures des photo-oxydants, spectroscopie, interactions matériaux et atmosphères, réactivités, chimie multiphasique et exobiologie.

Mon stage s'est déroulé au sein de l'équipe Multiphase. Ce groupe étudie les particules présentes dans la phase aqueuse et leur réactivité. L'objectif principal est de comprendre les processus de dissolution des métaux trace et leur implication dans la chimie de l'atmosphère. Pour cela, le processus de dissolution de métaux, la modélisation de la chimie des nuages et la spéciation du fer sont étudiés.

2. Matériel et méthodes

2.1. Le site d'étude

L'église Saint Eustache (Cf. figure 1) est située dans le premier arrondissement de Paris, dans le quartier piétonnier des Halles. La station de mesure se trouve au sommet de la tour Nord, haute de 45m. Le choix de ce site repose sur plusieurs critères :

- il est représentatif de la pollution urbaine de fond;
- il est localisé près de la station de mesure du réseau Airparif (réseau de surveillance de la qualité de l'air en Ile-de-France);
- il n'est pas accessible au public, et donc à l'abri d'actes de vandalisme;
- il fait partie depuis avril 2000 d'un réseau international d'exposition de matériaux à la pollution atmosphérique (PIC-Matériaux).[2]

Tour nord



Figure 1-Eglise Saint Eustache

La station de mesure est composée d'un pHmètre-conductimètre et d'une station météo. Ces deux appareils ont été placés dans une caisse hermétique (Cf. figure 2 et 3) pour les mettre à l'abri des intempéries. Les capteurs météo sont fixés sur un mât à l'extérieur. Un système de ventilation et de chauffage a été relié à une sonde de température : lorsqu'il fait trop chaud (supérieur à 25°C) la ventilation se met en marche, au contraire s'il fait trop froid (inférieur à 12°C) le chauffage fonctionne. Cela permet de garder les appareils de mesure dans les conditions appropriées à leur bon fonctionnement.



Figure 2-Caisse contenant les appareils de mesure



Figure 3-Le pHmètre-conductimètre et la station météo

2.2.Mesure du pH et de la conductivité

Lorsqu'il y a une averse, l'eau de pluie tombe dans un entonnoir (Cf. figure 4) puis est acheminée par un tuyau en silicone vers le pHmètre-conductimètre (Cf. figure 5) qui, toutes les dix minutes mesure le pH et la conductivité. Un système de siphon permet d'amener l'eau vers les électrodes de mesure et en assure le renouvellement tout en empêchant sa stagnation (Cf. figure 6 page suivante). Régulièrement, il faut rincer l'entonnoir avec de l'eau car des saletés s'y accumulent et peuvent le boucher.



Figure 4-Entonnoir



Figure 5-pHmètre-conductimètre

Le pHmètre-conductimètre utilisé est un analyseur multiparamètres C861 de la marque Fisher Scientific Bioblock. Une électrode combinée mesure le pH et une électrode de platine la conductivité. Régulièrement il faut étalonner le pHmètre avec des solutions tampons à pH=7 et 4 (de la marque Hanna) et étalonner le conductimètre avec une solution de KCl à 10^{-4} mol/L.

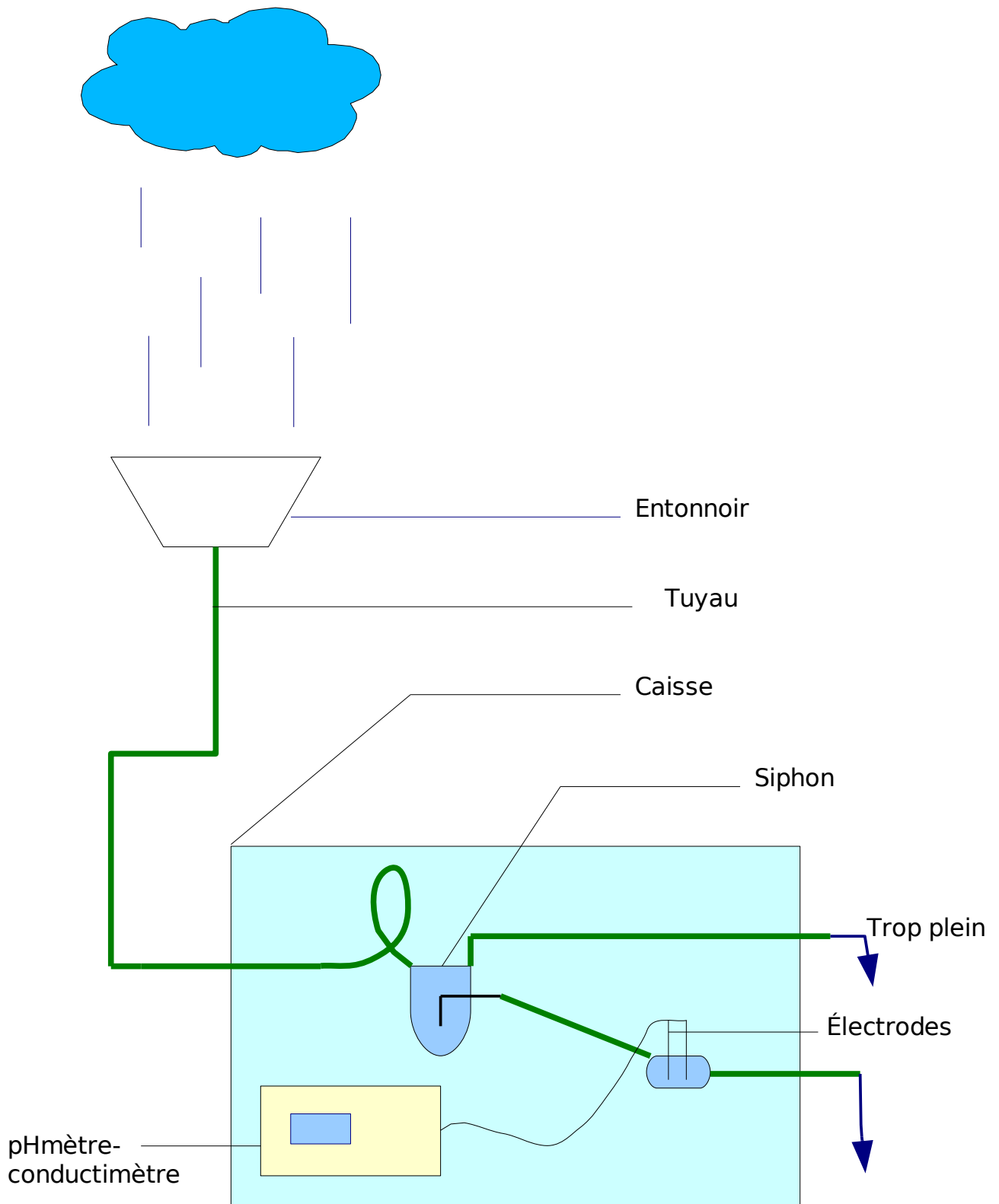


Figure 6-Schéma du système d'analyse du pH et de la conductivité de la pluie

2.2. Station météo

Les données météorologiques sont relevées à partir d'une station météo (Weather Monitor II) de la marque Davis Instruments comprenant :

- un pluviomètre à vidange automatique (capteur basculant auto vidant) avec un pas de mesure de 0,2 mm (Cf. figure 7);
- un capteur de température et d'hygrométrie;
- un anémomètre-girouette affichant la direction du vent avec une précision de 7° et sa vitesse avec une précision de 5% (Cf. figure 7);
- une base d'acquisition (Weatherlink) qui stocke toutes les données (Cf. figure 8).



Figure 7-Anémomètre-girouette et pluviomètre



Figure 8-Base d'acquisition

Toutes les trente minutes la station mesure la température à l'intérieur et à l'extérieur de la caisse, l'humidité relative intérieure et extérieure, la direction du vent et sa vitesse, la pression, le point de rosée et la quantité de pluie tombée.

Lors des visites de la station (entre une et deux semaines), les données du pHmètre-conductimètre et de la station météo sont téléchargées sur un ordinateur portable afin d'être traitées.

2.3. Etalonnage du conductimètre

Une solution de KCl à 10^{-4} M est préparée à partir d'une solution à 10^{-1} M. Pour préparer cette dernière solution il faut calculer la masse de KCl à peser :

$$m = CVM$$

Avec m : la masse à peser,

C : la concentration de la solution,

V : le volume de la solution,
M : la masse molaire de KCl.

$$m=10^{-1} \cdot 100 \cdot 10^{-3} \cdot 74,56$$
$$m=0,746 \text{ g}$$

La masse pesée est de 0,7461 g.

On dilue ensuite cette solution 1000 fois pour obtenir la solution à 10^{-4} .

2.4.Simulation d'une pluie

Le but de cette manipulation est d'étudier la réaction des appareils de mesure en présence de fausse pluie, deux solutions de HCl à pH respectivement égaux à 4 et 5.

Protocole

D'abord on prépare une solution de HCl à 10^{-2} mol/L à partir d'une solution de HCl à 37% Normapur de la marque Prolabo:

$$C_1 = d/M.p$$

Avec C_1 : la concentration de HCl à 37%

d : la densité,

M : la masse molaire,

p : le pourcentage d'acide.

$$C_1 = (1,183 \cdot 1000) / 36,46 \cdot 0,37$$

$$C_1 = 12 \text{ mol/L}$$

$$V_1 = C_2 \cdot V_2 / C_1$$

Avec V_1 : le volume de HCl à 37% à prélever,

C_2 : la concentration de la solution fille,

V_2 : le volume de solution fille à préparer,

C_1 : la concentration de HCl à 37%.

$$V_1 = (500 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2}) / 12$$

$$V_1 = 0,42 \text{ mL}$$

On utilise une micropipette Oxford de 0,2 à 1 mL pour prélever le volume de 0,4 mL que l'on introduit dans une fiole jaugée de 500 mL. On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau milliQ et on homogénéise la solution.

On va maintenant doser cette solution d'acide à 10^{-2} mol/L par une solution de soude à 10^{-2} mol/L :

On commence par préparer une solution de soude à 1 M. Pour cela on utilise une Normadose de la marque Prolabo : on verse la Normadose dans une fiole jaugée de 1 L et on complète au trait de jauge avec de l'eau osmosée. On homogénéise bien la solution. On dilue cette solution 100 fois : 1 mL dans une fiole de 100 mL, pour obtenir une solution à 10^{-2} mol/L.

On place la soude dans une burette et on prélève un volume d'acide de 5 mL. Le dosage est suivi par pH-métrie (Cf. figure 9). On utilise un pH-mètre HI 8424 de la marque Hanna instruments que l'on a au préalable étalonné avec des solutions tampons de pH=7 et 4.

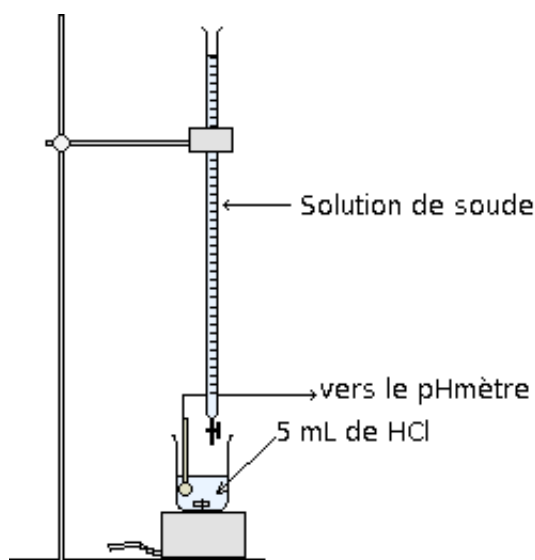


Figure 9-Schéma du dosage

Les valeurs obtenues sont données dans le tableau n°1 :

V (mL)	1	2	3	4	4,5	5	5,5	6	7	8	9	10
pH	3,11	3,27	3,66	8,56	9,80	10,23	10,36	10,50	10,65	10,77	10,86	10,93

Tableau n°1

On trace la courbe $\text{pH}=f(V)$ (Cf. annexe A) pour déterminer le volume équivalent.

On trouve un volume équivalent de 3,7 mL. A partir de cette valeur on calcule la

concentration réelle de la solution de HCl :

$$C_2 = [\text{NaOH}] \cdot V_{\text{éq}} / E$$

Avec C_2 : la concentration en acide,

[NaOH] : la concentration de la soude,

$V_{\text{éq}}$: le volume équivalent,

E : la prise d'essai.

$$C_2 = 10^{-2} \cdot 3,7 \cdot 10^{-3} / 5$$

$$C_2 = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

On peut maintenant calculer le volume d'acide à diluer pour préparer les solutions d'acide à 10^{-4} et 10^{-5} mol/L :

$$V_4 = 10^{-4} \cdot 500 \cdot 10^{-3} / (7,4 \cdot 10^{-3})$$

$$V_4 = 6,76 \text{ mL}$$

V_4 est le volume d'acide à prélever pour préparer la solution à pH=4. Le volume effectivement prélevé est de 7 mL.

$$V_5 = 10^{-5} \cdot 500 \cdot 10^{-3} / (7,4 \cdot 10^{-3})$$

$$V_5 = 0,68 \text{ mL}$$

V_5 est le volume d'acide à prélever pour préparer la solution à pH=5. Le volume effectivement prélevé est de 0,7 mL.

On contrôle le pH de ces deux solutions. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau n°2 :

Concentration (mol/L)	pH
10^{-4}	4,05
10^{-5}	5,16

Tableau n°2

Ces deux solutions sont apportées à Saint Eustache et versées directement dans l'entonnoir par fraction de 50 mL. On relève alors le pH et la conductivité pour chacune des fractions.

2.5.Vérification des électrodes

Comme les résultats obtenus ne sont pas concluants (Cf. 3.3), une vérification du bon fonctionnement de l'électrode du pH-mètre situé à Saint Eustache s'imposait. Pour cela, nous avons mesuré la tension aux bornes de l'électrode combinée de terrain lorsqu'elle est plongée dans diverses solutions. Nous appellerons cette électrode, électrode bleue, et l'électrode du pH-mètre du laboratoire, électrode verte. Les électrodes ont été traitées et nettoyées pour le transport du site de prélèvements au laboratoire. Le pH-mètre utilisé est le pH-mètre du laboratoire. Les solutions mesurées sont les suivantes : solution tampon pH=7 et pH=4, trois solutions d'acides (HCl, HNO₃, H₂SO₄) à pH=4, une solution de NaCl à 10⁻² mol/L et une à 10⁻³, trois solutions d'acides mélangées avec NaCl 10⁻² M et trois solutions d'acides mélangées avec NaCl 10⁻³ M.

Préparation des solutions

Les solutions tampons utilisées sont des solutions de la marque Hanna. Les solutions de HCl sont préparées à partir de la solution de HCl à 10⁻² M titrée précédemment.

Pour préparer la solution de H₂SO₄ à pH=4 (soit 5.10⁻⁵ M) on commence par préparer une solution de H₂SO₄ à 5.10⁻³ M à partir d'une solution H₂SO₄ à 95% Normapur de la marque Prolabo. On répète les calculs faits pour HCl et on trouve un volume à prélever de 28 µL que l'on dilue dans 100 mL.

On dose cette solution avec de la soude en suivant le même protocole que précédemment, sauf que la prise d'essai se compose de 10 mL d'acide et 10 mL d'eau. Les valeurs de pH obtenues sont données dans le tableau n°3 :

V (mL)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH	2,43	2,48	2,54	2,63	2,71	2,83	2,98	3,16	3,51	6,08	9,82	10,45

V (mL)	13	14	15	16	17	18	19	20
pH	10,69	10,81	10,91	10,97	11,02	11,06	11,09	11,16

Tableau n°3

Pour déterminer la concentration de H₂SO₄ on va utiliser la méthode de Gran (Cf. Annexe B). On obtient une valeur de 5,3.10⁻³ mol/L. Pour obtenir la solution à pH=4 il faut donc diluer 0,94 mL dans 100 mL.

Pour préparer la solution de HNO_3 à $\text{pH}=4$ (soit 10^{-4} M) on commence par préparer une solution de HNO_3 à 10^{-4} M à partir d'une solution HNO_3 à 69% Normapur de la marque Prolabo. On répète les calculs faits pour HCl et on trouve un volume à prélever de 64 μL que l'on dilue dans 100 mL.

On dose cette solution avec de la soude en suivant le même protocole que précédemment. Les valeurs de pH obtenues sont données dans le tableau n°4 :

V (mL)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH	2,39	2,46	2,54	2,62	2,73	2,87	3,07	3,36	5,13	9,68	10,31	10,68

V (mL)	13	14	15	16	17	18	19	20
pH	10,74	10,86	10,93	10,99	11,02	11,04	11,08	11,13

Tableau n°4

On détermine la concentration en HNO_3 de la même manière que précédemment (Cf. Annexe C). On obtient une valeur de $9,88 \cdot 10^{-3}$ M. On dilue donc cette solution au 100^{e} pour obtenir une solution à $\text{pH}=4$.

Pour préparer les solutions de NaCl, on commence par faire une solution de NaCl 1 M. On calcule la masse à peser de la même manière que pour le KCl. On trouve une masse de 2,92 g.

La masse pesée est de 2,92 g.

On dilue ensuite cette solution 100 fois pour obtenir la solution à 10^{-2} et 1000 fois pour obtenir la solution à 10^{-3} mol/L.

Le tableau n°5 récapitule les volumes d'acides et de NaCl introduits dans les différentes solutions (volumes donnés pour préparer 100 mL de solution) :

Solutions	Volume d'acide (mL)	Volume de NaCl (mL)
HCl 10^{-4} M	1,4	0
HNO ₃ 10^{-4} M	1	0
H ₂ SO ₄ $5 \cdot 10^{-5}$ M	0,94	0
NaCl 10^{-2} M	0	1
NaCl 10^{-3} M	0	0,1
HCl 10^{-4} M+NaCl 10^{-2} M	1,4	1
HNO ₃ 10^{-4} M+NaCl 10^{-2} M	1	1
H ₂ SO ₄ $5 \cdot 10^{-5}$ M+NaCl 10^{-2} M	0,94	1
HCl 10^{-4} M+NaCl 10^{-3} M	1,4	0,1
HNO ₃ 10^{-4} M+NaCl 10^{-3} M	1	0,1
H ₂ SO ₄ $5 \cdot 10^{-5}$ M+NaCl 10^{-3} M	0,94	0,1

Tableau n°5

Les résultats sont discutés au chapitre suivant.

3. Résultats et discussion

3.1. Traitement des données

Les données du pHmètre-conductimètre et de la station météo doivent être traitées car les mesures sont enregistrées en permanence même s'il ne pleut pas, avec un pas de dix minutes. Il faut donc enlever les données inutiles. On fait donc correspondre les données du pluviomètre avec les données du pHmètre-conductimètre. A partir de là on peut calculer le pH moyen journalier de la pluie (Cf. Annexe D).

On peut remarquer que certaines pluies ne font varier ni le pH ni la conductivité. Il faut que la hauteur de pluie soit supérieure à 0,4 mm pour noter une mesure qui semble réelle. On note aussi une très forte augmentation de la conductivité lorsqu'il ne pleut pas pendant très longtemps, ce qui est dû à la stagnation de l'eau dans le bécher de mesure.

Les données de la station météo sont traitées dans leur intégralité. On commence par calculer l'humidité relative extérieure corrigée de la dérive des capteurs : 96% correspond en fait à 100%. Donc on divise toutes les données par 0,96.

On compare ces humidités relatives à celles de plusieurs solutions salines saturées : $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$; NH_4NO_3 ; NaNO_3 ; NaCl ; Na_2SO_4 ; KCl ; $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$; KNO_3 ; K_2SO_4 ; NH_4Cl et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. On sait alors quels sels passent en solution et pendant combien de temps (Cf. Annexe E). On considère que les sels passant facilement en solution, le font à partir d'une humidité relative de 60%; et ceux qui passent difficilement en solution le font à partir d'une humidité relative de 75%. Donc en calculant le pourcentage de temps où l'humidité relative est supérieure à 60% et 75%, on connaît très rapidement le pourcentage de temps où ces sels passent en solution.

Enfin on va calculer la moyenne, le minimum et le maximum des températures extérieures sur la journée ainsi que la moyenne journalière de l'humidité relative extérieure corrigée (Cf. Annexe F).

Toutes ces données seront utilisées pour cerner le rôle des paramètres météorologiques dans l'altération des verres médiévaux.

3.2. Etalonnage du conductimètre

La valeur de la conductivité trouvée pour la solution de $\text{KCl } 10^{-4} \text{ M}$ est de $16,93 \mu\text{S/cm}$ à 20°C .

Il faut maintenant calculer la valeur théorique que l'on aurait du trouver :

$$\sigma = (\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot [\text{KCl}]$$

Avec σ : la conductivité en S/m ,

λ_i : la conductivité molaire ionique de l'ion i en $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$,

$[\text{KCl}]$: la concentration de KCl en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

$$\sigma = (7,35 \cdot 10^{-3} + 7,63 \cdot 10^{-3}) \cdot 1000 \cdot 10^{-4}$$

$$\sigma = 14,98 \mu\text{S/cm}$$

On en déduit la constante de cellule $K = 14,98/16,93 = 0,88 \text{ cm}$. On doit donc multiplier toutes les conductivités par cette valeur.

3.3. Simulation d'une pluie

Cette expérience a été réalisée plusieurs fois, à une semaine d'intervalle pour laisser au système le temps de se contaminer avec du dépôt naturel, car

plusieurs problèmes sont apparus. Les résultats de la première manipulation avec HCl 10^{-4} M sont donnés dans le tableau n°6 :

Siphonnage	Volume (mL)	pH	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1 ^{er}	100	6,4	733
Le tuyau est bouché	150	5,6	148
	100	5,4	167,7
2 ^{ème}	150	4,5	116
3 ^{ème}	50	4	103,3

Tableau n°6

Le tuyau conduisant vers la cellule de mesure était plein de saletés accumulées. Il a fallu les enlever et bien rincer tout le système avec de l'eau milliQ.

Les résultats de la deuxième manipulation avec HCl 10^{-4} M sont donnés dans le tableau n°7 :

Siphonnage	Volume (mL)	pH	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1 ^{er}	50	6,3	91,5
2 ^{ème}	50	3,6	49,4
3 ^{ème}	50	3,4	54,7
4 ^{ème}	50	3,3	56,4
5 ^{ème}	50	3,3	57,7
6 ^{ème}	50	3,3	58,5

Tableau n°7

Le pH obtenu est beaucoup plus faible que celui attendu.

Le pH-mètre a donc été étalonné mais les résultats obtenus étaient toujours trop faibles (pH=3,6 au lieu de 4). On a donc changé les électrodes des deux pH-mètres (celui du laboratoire et celui de Saint Eustache).

Les résultats de la troisième manipulation sont donnés dans le tableau n°8 :

HCl 10 ⁻⁴ M			HCl 10 ⁻⁵ M		
Siphonnage	Volume (mL)	pH	Siphonnage	Volume (mL)	pH
1 ^{er}	50	6,5	1 ^{er}	50	4,6
2 ^{ème}	50	4,1	2 ^{ème}	50	4,8
3 ^{ème}	50	4,0	3 ^{ème}	50	4,8
4 ^{ème}	50	4,0	4 ^{ème}	150	4,9

Tableau n°8

Les résultats obtenus nous ont amenés à penser qu'il y avait effectivement un problème avec la première électrode du pHmètre de Saint Eustache.

3.4.Vérification des électrodes

Pour éviter d'avoir à réétalonner le pHmètre lors des changements d'électrodes, j'ai enregistré les mesures en mV et procédé à l'étalonnage avec les solutions à pH 7 et 4. Pour les transformer en pH, on calcule le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine de la droite $E=f(\text{pH})$ à partir des résultats obtenus pour les solutions tampon 7 et 4.

Les résultats sont donnés dans le tableau n°9 :

Electrode bleue	pende	-57,4	
	ordonnée à l'origine	383,8	
solutions	E (mV)	pH	pH attendu
solution tampon 7	-18	7	7
solution tampon 4	154,2	4	4
NaCl 0.01 M	-0,3	6,69	
NaCl 0.001 M	-1,7	6,72	
HCl 0.0001 M	156,5	3,96	4
HNO3 0.0001 M	154,2	4	4
H2SO4 0.00005 M	157,2	3,95	4
HCl+NaCl 0.01 M	153,8	4,01	4
HNO3+NaCl 0.01 M	159,1	3,91	4
H2SO4+NaCl 0.01 M	161,4	3,87	4
HCl+NaCl 0.001 M	158,1	3,93	4
HNO3+NaCl 0.001 M	152,9	4,02	4
H2SO4+NaCl 0.001 M	160,2	3,9	4
solution tampon 7	-18,3	7,01	7
solution tampon 4	154,1	4	4

Electrode verte	pende	-56,8	
	ordonnée à l'origine	385,5	
solution	E (mV)	pH	pH attendu
solution tampon 7	-12,1	7	7
solution tampon 4	158,3	4	4
NaCl 0.01 M	9,8	6,61	
NaCl 0.001 M	3,9	6,72	
HCl 0.0001 M	155,7	4,05	4
HNO3 0.0001 M	158,5	4	4
H2SO4 0.00005 M	156,6	4,03	4
HCl+NaCl 0.01 M	159,3	3,98	4
HNO3+NaCl 0.01 M	162,5	3,93	4
H2SO4+NaCl 0.01 M	163,8	3,9	4
HCl+NaCl 0.001 M	157,4	4,02	4
HNO3+NaCl 0.001 M	153,4	4,09	4
H2SO4+NaCl 0.001 M	159,2	3,98	4
solution tampon 7	-11,6	6,99	7
solution tampon 4	156,7	4,03	4

Tableau n°9

On constate que les valeurs de pH correspondent bien pour les deux électrodes. On en conclut donc qu'elles sont toutes les deux utilisables au laboratoire.

Conclusion générale : il faut changer régulièrement les électrodes sur le site. En effet, la nouvelle électrode marche parfaitement, l'ancienne ne fonctionnant bien qu'au laboratoire. On peut supposer que, lorsque l'électrode est laissée trop longtemps sur le site, il se forme un dépôt de matières organiques faussant les résultats.

4.Valorisation du site par la création d'une page web

Le but de ce site internet (www.lisa.univ-paris12.fr/~nisson/pH) est d'expliquer les travaux réalisés à Saint Eustache et de vulgariser certaines notions scientifiques en relation avec les manipulations comme le pH et la conductivité.

Dans un premier temps il m'a fallu apprendre le langage html dans lequel sont rédigées toutes les pages web, les différentes balises, comment créer le design de la page et comment faire des liens pour relier les différentes pages ensemble.[3]

En effet le site est composé de quatre pages :

-la page de présentation qui situe le site de Saint Eustache et introduit les expériences réalisées,

-la deuxième page : "le protocole", qui décrit précisément l'analyse de l'eau de

pluie,

-la troisième page : "les appareils de mesure", qui donne toute une série de définitions : le pH, le fonctionnement du pHmètre [4], la conductivité, le fonctionnement du conductimètre [5] et les solutions tampon,

-la quatrième page : "la station météo", qui explique le fonctionnement de l'anémomètre-girouette et donne quelques définitions : la formation de la pluie, le point de rosée, l'hygrométrie.

Après avoir trouvé toutes ces définitions, j'ai essayé de les rendre accessibles à un large public.

Conclusion

Dans ce projet de recherche, l'analyse de l'eau de pluie permet d'apprécier la contribution des précipitations dans l'altération des verres.

On constate que ce système d'analyse de l'eau de pluie est très efficace mais qu'il faut se rendre régulièrement sur le site pour vérifier le bon fonctionnement des appareils, et notamment des électrodes de mesure. Elles doivent être régulièrement nettoyées et changées pour éviter que de la matière organique ne s'y dépose.

Un système de pompage et de réfrigération devrait être installé sur le pluviomètre pour pouvoir collecter des échantillons de pluie afin de les analyser en Chromatographie en phase liquide haute performance.

L'étude de toutes les données recueillies permettra de mieux comprendre les différents mécanismes d'altération encourue sur les verres modèles après exposition. Pour cela des fonctions dose-réponse seront déterminées : la réponse du verre sera reliée aux doses qui en sont responsables (hauteur, composition et pH des précipitations, température, humidité relative...). La comparaison entre les résultats relatifs aux deux verres modèles (à l'abri et exposé aux intempéries) ainsi que la corrélation avec les données atmosphériques permettront une première détermination du rôle joué par les différents paramètres atmosphériques et environnementaux.

Bibliographie

[1] Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, Activités de recherche [en ligne], Créteil, [consulté le 19 avril 2007].

<www.lisa.univ-paris12.fr>

[2] International Co-operative Programme on Effects on Materials, including Historic and Cultural Monuments, [consulté le 11 juin 2007].

<<http://www.corr-institute.se/ICP-Materials/>>

[3] Le site du zéro, Apprenez à créer votre site web !, [consulté le 23 avril 2007].

<www.siteduzero.com/tuto-3-6-0-apprenez-a-creer-votre-site-web.html>

[4] Wikipédia, article sur le pH-mètre [en ligne, consulté le 26 avril 2007].

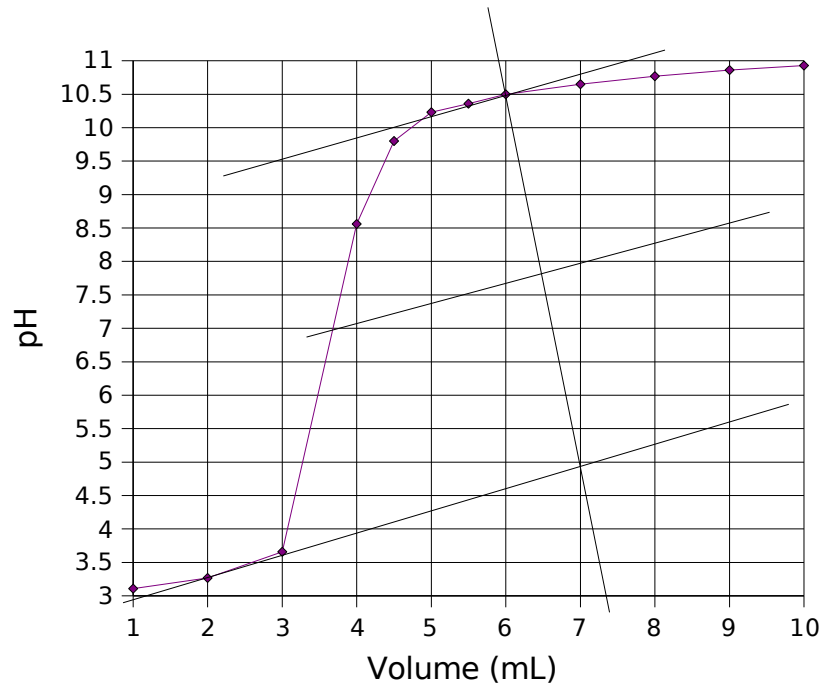
< <http://fr.wikipedia.org/wiki/PH-m%C3%A8tre>>

[5] Conductance et conductivité d'une solution aqueuse, [en ligne, consulté le 26 avril 2007].

<http://jf.chene.free.fr/cond_1/cond_1.htm#0>

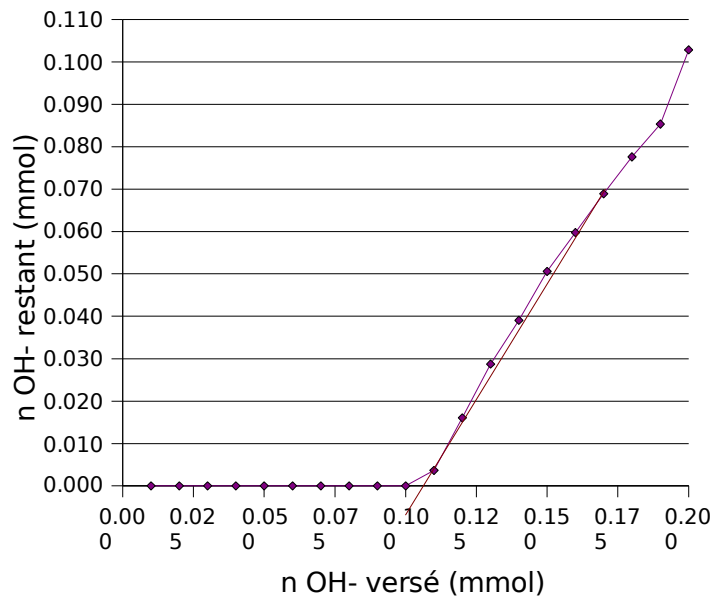
Annexes

Annexe A :
Courbe de titrage de HCl par NaOH 10⁻² mol/L



On détermine le volume équivalent par la méthode des tangentes : le volume équivalent est de 3,7 mL pour un pH de 7.

Annexe B : Courbe de titrage de H₂SO₄ par NaOH 10⁻² mol/L



Méthode de Gran

On trace la courbe $n_{\text{OH}^- \text{ restant}} = f(n_{\text{OH}^- \text{ versé}})$.

$$n_{\text{OH}^- \text{ restant}} = (V_1 + V_0) \cdot 10^{-(13,75 - \text{pH})}$$

Avec V_1 : le volume de soude versé,

V_0 : le volume de la prise d'essai (ici 20 mL),

13,75 : le pH corrigé de l'eau.

$$n_{\text{OH}^- \text{ versé}} = V_1 \cdot C_1$$

Avec C_1 : la concentration de la soude (ici 10⁻² M).

On obtient les résultats suivants

Volume (mL)	pH	n OH- versé (mmol)	n OH- restant (mmol)
1	2.43	0.010	0.000
2	2.48	0.020	0.000
3	2.54	0.030	0.000
4	2.63	0.040	0.000
5	2.71	0.050	0.000
6	2.83	0.060	0.000
7	2.98	0.070	0.000
8	3.16	0.080	0.000
9	3.51	0.090	0.000
10	6.08	0.100	0.000
11	9.82	0.110	0.004
12	10.45	0.120	0.016
13	10.69	0.130	0.029
14	10.81	0.140	0.039
15	10.91	0.150	0.051
16	10.97	0.160	0.060
17	11.02	0.170	0.069
18	11.06	0.180	0.078
19	11.09	0.190	0.085
20	11.16	0.200	0.103

On obtient une pente de 1,13 et une ordonnée à l'origine de -0,12. Cela nous permet de calculer la concentration de H₂SO₄ :

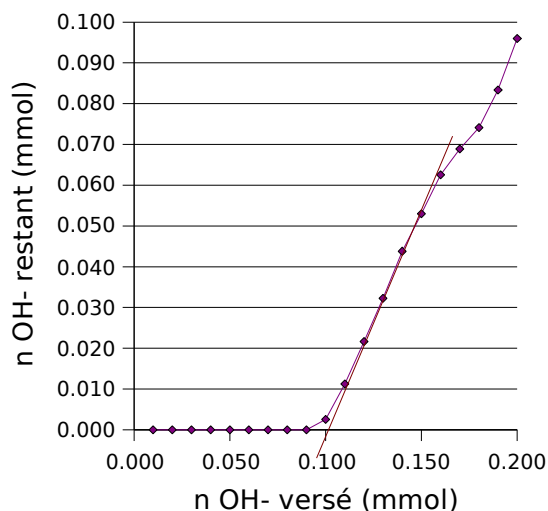
$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = -(\text{ordonnée à l'origine/pente})/V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

Avec $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$: le volume de H₂SO₄ dosé (ici 10 mL).

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = (0,12/1,13)/10$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Annexe C :
Courbe de titrage de HNO₃ par NaOH 10⁻² mol/L



Cette courbe a été obtenue à partir des résultats suivants :

Volume (mL)	pH	n OH- versé (mmol)	n OH- restant (mmol)
1	2.39	0.010	0.000
2	2.46	0.020	0.000
3	2.54	0.030	0.000
4	2.62	0.040	0.000
5	2.73	0.050	0.000
6	2.87	0.060	0.000
7	3.07	0.070	0.000
8	3.36	0.080	0.000
9	5.13	0.090	0.000
10	9.68	0.100	0.003
11	10.31	0.110	0.011
12	10.58	0.120	0.022
13	10.74	0.130	0.032
14	10.86	0.140	0.044
15	10.93	0.150	0.053
16	10.99	0.160	0.063
17	11.02	0.170	0.069
18	11.04	0.180	0.074
19	11.08	0.190	0.083
20	11.13	0.200	0.096

On obtient une pente de 1,03 et une ordonnée à l'origine de -0,1. Cela nous donne une concentration en HNO₃ de 9,88.10⁻³ mol/L.

Annexe D:
Tableau de traitement des données

Date	Pluie	Heure	pH	Conductivité (µS/cm)	Température (°C)	ph moyen	
21/02/07	0	07:51:04	7.5	401	19	7.5	
21/02/07	0.2	08:01:04	7.5	401	19		
		08:11:04	7.5	402	18.9		
		08:21:04	7.5	402	18.9		
21/02/07	0.2	09:01:04	7.5	403	18.7		
		09:11:04	7.5	402	18.3		
		09:21:04	7.5	403	18.3		
21/02/07	0.2	10:01:04	7.5	403	18.9		
		10:11:04	7.5	404	18.9		
		10:21:04	7.5	405	18.9		
22/02/07	0	17:51:04	6.9	151.9	17.7		7
22/02/07	0.2	18:01:09	7	147.8	18		
		18:11:04	7	145.4	18.3		
		18:21:04	7	145.2	18.4		
23/02/07	0	15:51:04	7.2	195.2	18.6	7.2	
23/02/07	0.2	16:01:04	7.2	196.1	18.7		
		16:11:04	7.2	196	18.6		
		16:21:04	7.2	196.7	18.4		
24/02/07	0	03:21:04	7.3	251	18.6	6.93	
24/02/07	0.4	03:31:04	7.3	219	18.6		
		03:41:04	7.3	219	18.7		
		03:51:04	7.3	220	18.7		
24/02/07	0.4	04:01:04	7.3	220	18.7		
		04:11:04	7.3	221	18.7		
		04:21:04	7.3	221	18.7		
24/02/07	0.2	05:31:04	7	89.1	17.2		
		05:41:04	6.8	39.8	14.9		
		05:51:04	6.6	40.6	15.9		
24/02/07	1.2	06:01:04	6.6	43.5	16.9		
		06:11:04	6.6	44	17.7		
		06:21:04	6.6	44.6	18.2		
24/02/07	0.2	08:01:09	6.7	50.8	18.9		
		08:11:04	6.7	51.6	18.9		
		08:21:04	6.7	52.6	19		
24/02/07	0.2	21:01:04	6.9	54.3	18.3		
		21:11:04	6.9	54.6	18.4		
		21:21:04	6.9	55.4	18.3		

Les lignes jaunes représentent les données avant que la pluie ne tombe. Elles servent de référence pour déterminer si la pluie a eu un impact sur le pH et la conductivité (cases bleues).

Annexe E :

Tableau présentant les sels passant en solution

numéro	Date	Heure	Température extérieure	Humidité extérieure	humidité corrigée	Sels passant en solution	
1	02/04/07	09:30:00	13.1	58	60.42	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
2	02/04/07	10:00:00	14.6	55	57.29	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
3	02/04/07	10:30:00	15.1	53	55.21	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
4	02/04/07	11:00:00	15.9	52	54.17	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
5	02/04/07	11:30:00	16.3	51	53.13	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
6	02/04/07	12:00:00	16.9	47	48.96	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
7	02/04/07	12:30:00	17.9	46	47.92	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
8	02/04/07	13:00:00	19.1	41	42.71	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
9	02/04/07	13:30:00	20.1	39	40.63	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
10	02/04/07	14:00:00	21.6	36	37.5	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
11	02/04/07	14:30:00	22.1	33	34.38	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
12	02/04/07	15:00:00	23	33	34.38	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
13	02/04/07	15:30:00	23.1	34	35.42	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
14	02/04/07	16:00:00	22.3	34	35.42	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
15	02/04/07	16:30:00	21.8	36	37.5	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
16	02/04/07	17:00:00	22.1	36	37.5	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
17	02/04/07	17:30:00	21.8	33	34.38	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
18	02/04/07	18:00:00	21.5	33	34.38	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
19	02/04/07	18:30:00	20.2	35	36.46	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
20	02/04/07	19:00:00	18.7	40	41.67	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
21	02/04/07	19:30:00	17.4	42	43.75	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
22	02/04/07	20:00:00	16.8	44	45.83	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
23	02/04/07	20:30:00	16.3	46	47.92	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
24	02/04/07	21:00:00	15.9	49	51.04	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
25	02/04/07	21:30:00	15.4	51	53.13	CaCl ₂ ·6H ₂ O	
26	02/04/07	22:00:00	14.9	52	54.17	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
27	02/04/07	22:30:00	14.4	52	54.17	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
28	02/04/07	23:00:00	13.9	53	55.21	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
29	02/04/07	23:30:00	13.6	55	57.29	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
30	03/04/07	00:00:00	13.1	57	59.38	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
31	03/04/07	00:30:00	12.6	60	62.5	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
32	03/04/07	01:00:00	12.1	61	63.54	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
33	03/04/07	01:30:00	11.7	63	65.63	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
34	03/04/07	02:00:00	11.3	64	66.67	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
35	03/04/07	02:30:00	11.1	63	65.63	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
36	03/04/07	03:00:00	10.8	65	67.71	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
37	03/04/07	03:30:00	10.4	66	68.75	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
38	03/04/07	04:00:00	10	66	68.75	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
39	03/04/07	04:30:00	9.7	65	67.71	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
40	03/04/07	05:00:00	9.7	65	67.71	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O

Seuls deux sels sont présentés ici. La température est donnée en °C et l'humidité en %.

Annexe F :

Tableau de traitement des données de la station météo

semaine	% temps humidité >60%	% temps humidité >75%
du 25/01 au 28/01	97.5	40
du 29/01 au 30/01	100	100
du 16/02 au 18/02	61.33	10.33
du 19/02 au 25/02	93.71	71.86
du 26/02 au 4/03	87	64.29
du 5/03 au 11/03	74.71	45.43
du 12/03 au 18/03	70.43	47.43
du 19/03 au 25/03	88.71	70.57
du 26/03 au 1/04	74	52.57
du 2/04 au 8/04	47.86	19.57
du 9/04 au 15/04	44.71	13.29
du 16/04 au 22/04	33.43	2.86
du 23/04 au 29/04	39	11.86
du 30/04 au 6/05	46.43	25.86
du 7/05 au 13/05	72.71	34.57
du 14/05 au 20/05	77.29	65.29
du 21/05 au 27/05	73.86	45.43
du 28/05 au 31/05	77.25	66

Résumé

En haut de la tour nord de l'église Saint Eustache, située dans le premier arrondissement de Paris, se trouve une station d'analyse en continu de l'eau de pluie. Cette étude s'inscrit dans le projet de recherche "Vitrail et environnement atmosphérique : simulation et modélisation de l'altération de verres médiévaux".

Lorsqu'il y a une averse, la pluie tombe dans un entonnoir puis est acheminée vers un appareil qui, toutes les dix minutes, mesure le pH et la conductivité de l'eau. Le pHmètre-conductimètre est placé dans une caisse hermétique et est associé à une station météo. Cette station est composée d'une sonde de température et d'hygrométrie, d'un anémomètre-girouette et d'un pluviomètre reliés à un boîtier électronique qui garde en mémoire toutes les mesures. Le site doit être régulièrement visité pour contrôler le fonctionnement des appareils de mesure, pour nettoyer l'entonnoir et pour télécharger les données.

Le suivi de ces paramètres météorologiques permettra d'approfondir les connaissances et de quantifier l'impact de l'environnement sur l'altération des verres de vitraux moyenâgeux.