

Annexes

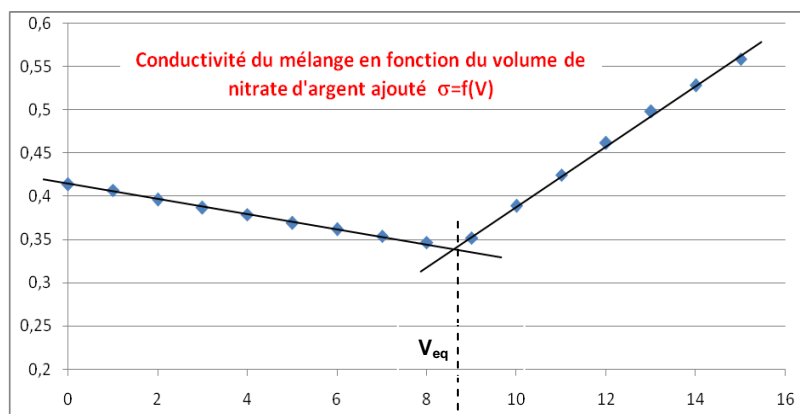
Annexe 1 : Comment déterminer la concentration en sel d'un sérum physiologique?

Annexe 2 : Quel récipient pour une goutte ? Complément

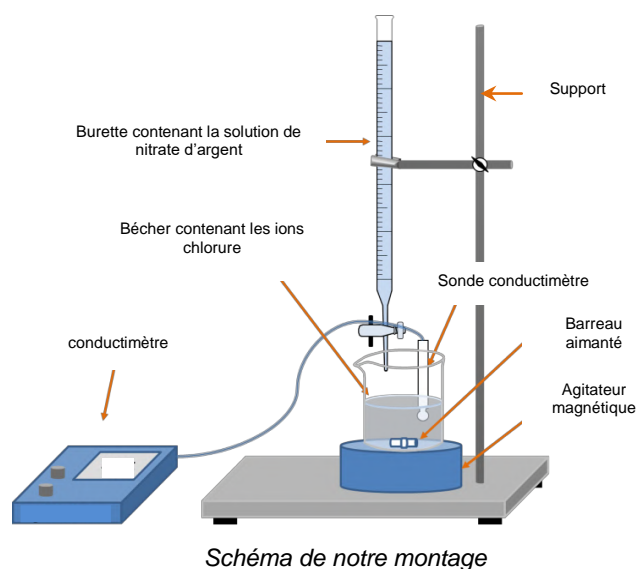
Annexe 3 : Comment préparons-nous une plaque de PDMS?

Annexe 1

Comment déterminer la concentration en sel d'un sérum physiologique?



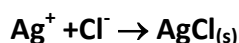
Courbe représentant la conductivité σ du mélange en fonction du volume de nitrate d'argent ajouté V_{AgNO_3} .



En analysant la courbe que nous avons tracée, et en procédant à quelques calculs, nous sommes capables de déterminer la concentration en chlorure de sodium du sérum physiologique.

Nous avons commencé par préparer une solution de sérum physiologique diluée 50 fois. Nous avons prélevé 50mL de cette solution diluée et l'avons placée dans le bécher. Nous avons rempli la burette d'une solution de nitrate d'Argent de concentration $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. A chaque ajout de cette solution, nous notons la valeur de la conductivité du mélange réactionnel.

Sur la courbe tracée, nous pouvons observer une rupture de pente qui caractérise l'équivalence du titrage. Les ions argent et les ions chlorures ont alors été ajoutés dans les proportions stœchiométriques selon la réaction de précipitation :



Avant l'équivalence les ions chlorures présents dans le bécher précipitent avec les ions argent ajoutés. Leur quantité dans le mélange réactionnel diminue jusqu'à l'annulation : l'équivalence est alors atteinte et la quantité d'ions argent $n(\text{Ag}^+)_{\text{aj,équi}}$ ajoutés est alors égale à la quantité d'ion chlorure initialement présents dans le bécher $n(\text{Cl}^-)_{\text{initial}}$.

$$n(\text{Cl}^-)_{\text{initial}} = n(\text{Ag}^+)_{\text{aj,équi}}$$

Avant l'équivalence la concentration d'ion chlorure diminue ce qui fait diminuer la conductivité du mélange. Après l'équivalence il n'y a plus d'ion chlorure et les ions argent ajoutés ne réagissent plus, leur présence qui augmente lors des ajouts successifs, justifie l'augmentation de la conductivité

On mesure alors sur notre courbe, la valeur du volume à l'équivalence, qui est égale à 8,6mL.

La quantité d'ion argents ajouté est égale à $n(\text{Ag}^+)_{\text{aj,équi}} = 0,018 \times 8,6 \cdot 10^{-3} = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

La quantité initiale en ions chlorure est donc égale à $n(\text{Cl}^-)_{\text{initial}} = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

Ces ions sont présents initialement dans 50mL solution de sérum dilué 50 fois.

La concentration en ions chlorure pour cette solution est donc $[\text{Cl}^-]_{\text{initial}} = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 0,05 \text{ L} = 3,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

La concentration en ions chlorure du sérum physiologique est donc égale à $50 \times 3,08 \cdot 10^{-3} = 0,155 \text{ mol.L}^{-1}$ et, sachant que la masse molaire du chlorure de sodium est $58,5 \text{ g.mol}^{-1}$, la concentration massique de la solution de sérum physiologique est $9,1 \text{ g/L}$.

Si on considère que la densité de ce sérum est proche de celle de l'eau soit 1, alors le pourcentage massique du sérum en chlorure de sodium est 0,91%, pourcentage tout à fait conforme à celui indiqué sur l'étiquette du flacon.

Nous avons réalisé cette expérience tous les quatre en à peu près 45 minutes avec l'aide de Lucie une ancienne élève de l'atelier scientifique, Finalement nous avons utilisé, si on tient compte des rinçages, d'environ 70-80mL de réactifs pour réaliser ce titrage.

Annexe 2

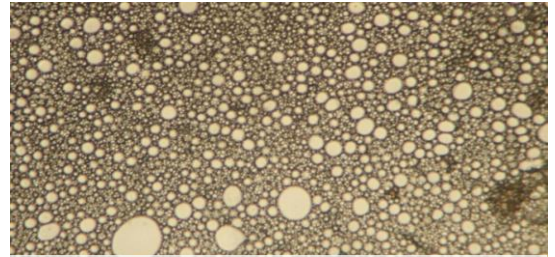
Quel récipient pour une goutte ? Complément

Notre premier défi a consisté à trouver un récipient pour notre goutte! En effet, au lycée, nous avons des erlenmeyers, des béchers, des burettes... mais quel récipient utiliser pour une petite goutte?

Nous avons assez vite pensé à utiliser de l'huile, car nos gouttes qui sont essentiellement formées d'eau n'y sont pas miscibles. Nous avons commencé par remplir un bécher d'huile de tournesol et à l'aide d'une pipette à doigts, nous y avons déposé des gouttes d'eau. L'eau étant plus dense que l'huile, elles tombent au fond du récipient et y coalescent plus ou moins rapidement.

On a alors spontanément agité le contenu du bécher, ce qui forme une émulsion (des gouttes d'eau dispersées dans de l'huile). Cette émulsion est très instable, et très rapidement, le mélange se décante. Il existe pourtant des émulsions stables telles que la mayonnaise, qui est une émulsion du quotidien.

Nous en avons réalisé une, en avons déposé une pointe de spatule sur une lame de microscope, l'avons pressée légèrement avec une lamelle, l'avons observée et photographiée. Sur la photographie ci-contre, on observe des gouttes d'eau dans de l'huile, c'est-à-dire des micelles. Mais on constate que leur taille est très aléatoire. La stabilité de celles-ci nous conviendrait car nous pouvons les observer longtemps au microscope. Nous avons appris que cette stabilité était due à la présence de tensioactifs (la lécithine) dans le jaune d'œuf, molécules qui permettent de faire le lien entre l'eau et l'huile. Nous avons au laboratoire des tensioactifs, tel que le SDS (Dodécylsulfate de Sodium), que nous pourrions utiliser pour stabiliser des gouttes dans de l'huile. Malgré tout, la diversité des tailles de micelles obtenues par agitation ne peut nous convenir. Notre but est d'obtenir des gouttes identiques et de tailles connues.



Notre mayonnaise au microscope

Comment procéder pour former des gouttes stables et identiques?

Nous avons repris notre première observation, à savoir la chute des gouttes d'eau dans de l'huile dans un tube à essais ou un bécher. Tant qu'elle tombe, la goutte semble stable et reste bien isolée, ce qui nous convient. Au lieu d'utiliser notre pipette à doigts, nous avons utilisé un pousse-seringue récupéré dans un hôpital et qui nous permet de bénéficier d'un débit constant et réglable (entre 0 et 100 mL par heure).

Mais, nos gouttes sont-elles toutes identiques et de même volume, comme cela semble être le cas à l'œil nu?

On remarque que nos gouttes nous apparaissent toutes elliptiques dans le tube à essais. Le phénomène de réfraction et la forme du tube en sont la cause. Pour éviter cette déformation optique, nous avons fabriqué une cuve à faces parallèles en bois et en plexiglas de 13 cm de largeur, 20 cm de hauteur et 3 cm d'épaisseur... Nous l'avons remplie d'huile.



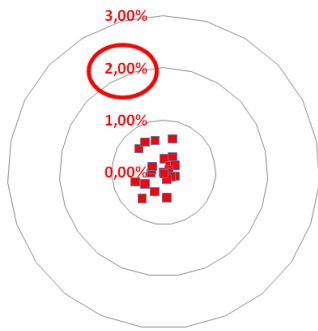
Notre bille de référence dans notre cuve à faces parallèles remplie d'huile

Gouttes "elliptiques" générées par un pousse-seringue, en mouvement dans un tube à essais rempli d'huile



Nous avons pris des photos de nos gouttes et les avons analysées afin de déterminer leurs rayons. Nous avons pour cela utilisé le logiciel Image J, aidés par sa notice [2]. Des précisions sur la méthode sont portées un peu plus loin.

Dans un premier temps et afin de vérifier la fiabilité de notre méthode, nous avons testé celle-ci avec une bille témoin. Nous l'avons prise une vingtaine de



Nos mesures de diamètre pour la bille test

fois en photo à différentes hauteurs. L'analyse numérique des photos nous permet d'obtenir le diamètre de notre bille, et d'en déduire son volume.

La moyenne des diamètres nous donne 0,990 cm. Nous avons cherché à visualiser la dispersion des mesures autour de cette moyenne en nous aidant notamment du livre de terminale [7] qui nous propose une représentation visuelle de cette dispersion. On considère une cible dont le centre correspond à la valeur moyenne et on place les mesures à une distance du centre qui correspond à l'écart relatif par rapport à la valeur moyenne.

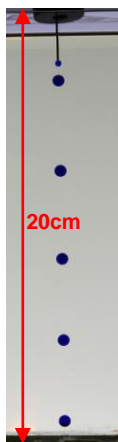
Par exemple si pour une mesure du diamètre, on trouve $D_1=0,985\text{cm}$ alors l'écart relatif est :

$$\frac{|D_1 - D_{\text{moy}}|}{D_{\text{moy}}} \times 100 = \frac{|0,985 - 0,990|}{0,990} \times 100 = 0,51\%$$

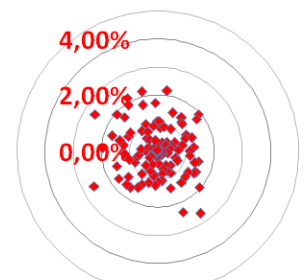
On remarque que toutes nos mesures sont très proches de la valeur moyenne (écarts tous inférieurs à 1%). Nous pensons à plusieurs erreurs possibles pour justifier ces écarts faibles mais non nuls ! Peut-être est-ce :

- ✓ Un manque de contraste entre le fond éclairé et la bille, ce qui est préjudiciable pour l'analyse numérique de l'image?
- ✓ Des erreurs de parallaxe malgré que nous nous intéressons à une sphère et que nous avons cherché à minimiser ces erreurs en plaçant l'appareil photographique à la même hauteur que celle de la bille?
- ✓ Des erreurs liées encore à la réfraction, erreurs que nous avons tenté de réduire en plaçant l'appareil bien perpendiculaire aux faces de notre cuve.

Malgré tout, la méthode nous semble tout à fait fiable et nous avons décidé de l'appliquer à nos gouttes générées par un pousse seringue et en chute dans l'huile.

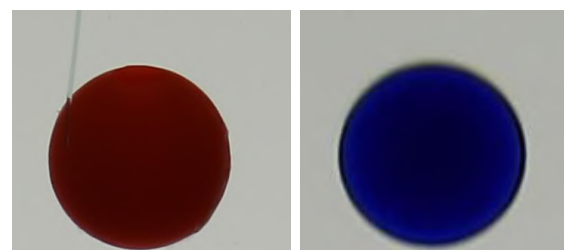


Nous avons pris une vingtaine de photos contenant 5-6 gouttes, ce qui au total représente une centaine de gouttes et donc de mesures. La répartition selon la même méthode que précédemment donne une dispersion des diamètres mesurés un peu plus grande qu'avec notre bille test, mais aucun des écarts n'excède les 2%.



Répartition des mesures de diamètre pour nos gouttes

Nous pensons pouvoir justifier la plus grande dispersion de nos mesures avec les gouttes. En effet, il est important pour notre méthode numérique qu'il y ait un très bon contraste entre les gouttes et le fond afin que les contours soient bien déterminés. Or contrairement à notre bille, la goutte n'est pas opaque. L'épaisseur de solution traversée par la lumière est maximale au centre de la goutte et diminue lorsqu'on s'éloigne du centre. Par ailleurs, la goutte d'eau est plus petite que la bille et en



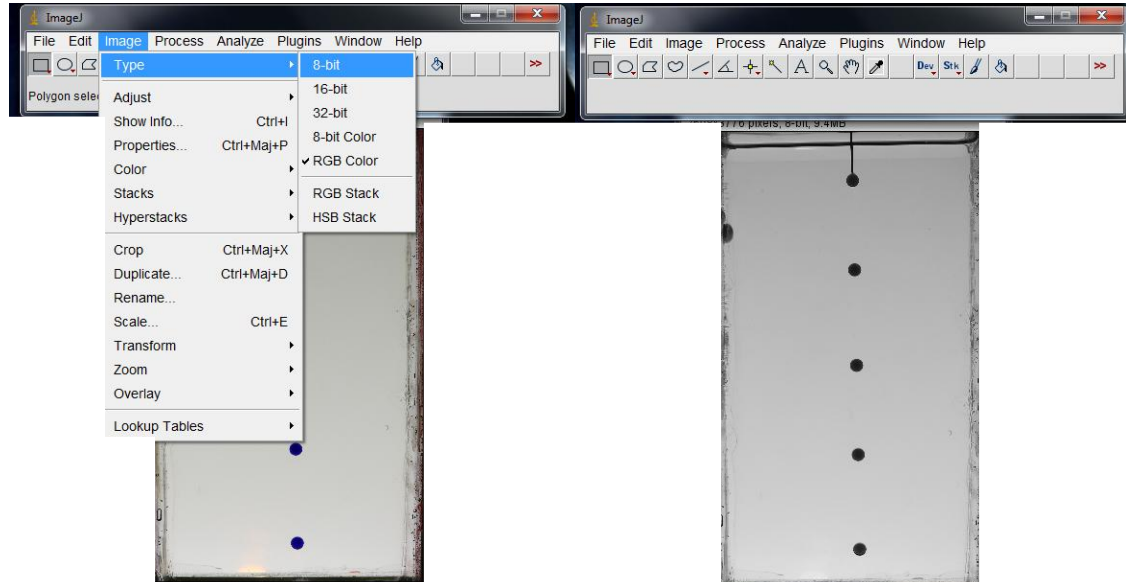
La bille de référence à gauche aux contours très contrastés et la goutte bleue dont les contours le sont moins.

mouvement, ce qui complique la prise d'image.

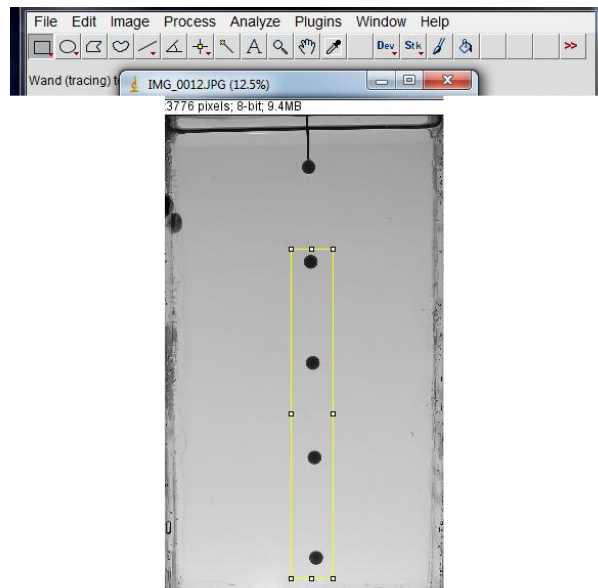
Malgré ces remarques, **nous pensons avoir trouvé le moyen de produire et d'isoler des milliréacteurs stables, de volume identique.**

Comment déterminer le diamètre d'une goutte avec « Image J » ?

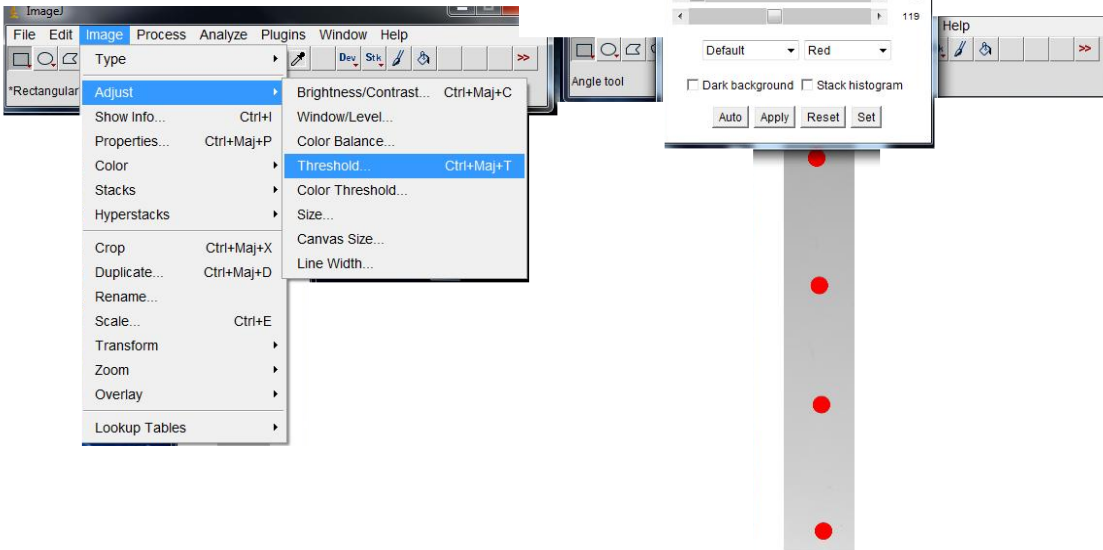
Première étape : Nous « passons » nos images au niveau de gris en 8 bits soit 2^8 nuances de gris pour chacun des pixels. C'est-à-dire que nos pixels peuvent avoir chacun 256 nuances de gris ; blanc et noir compris.



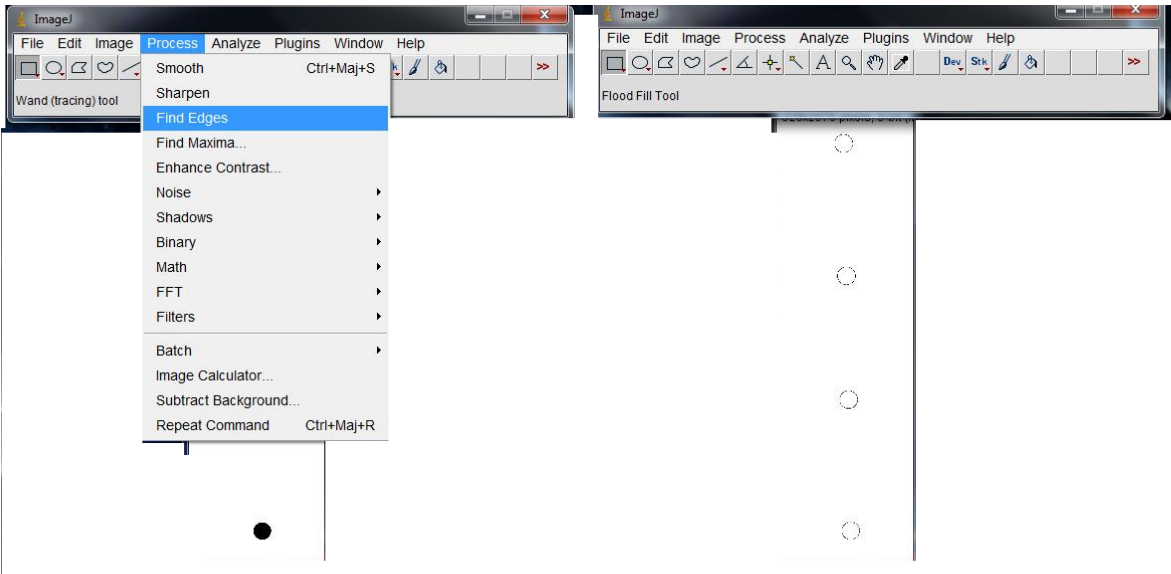
Deuxième étape : Nous « rognons » notre image afin de sélectionner seulement les gouttes qui nous intéressent. Ici, la goutte qui n'est pas totalement détachée de son « support » est inutilisable. En effet, l'aiguille nous gênera pour l'analyse de notre goutte puisqu'elle sera prise en compte par le logiciel avec la goutte ce qui fausserait les mesures.



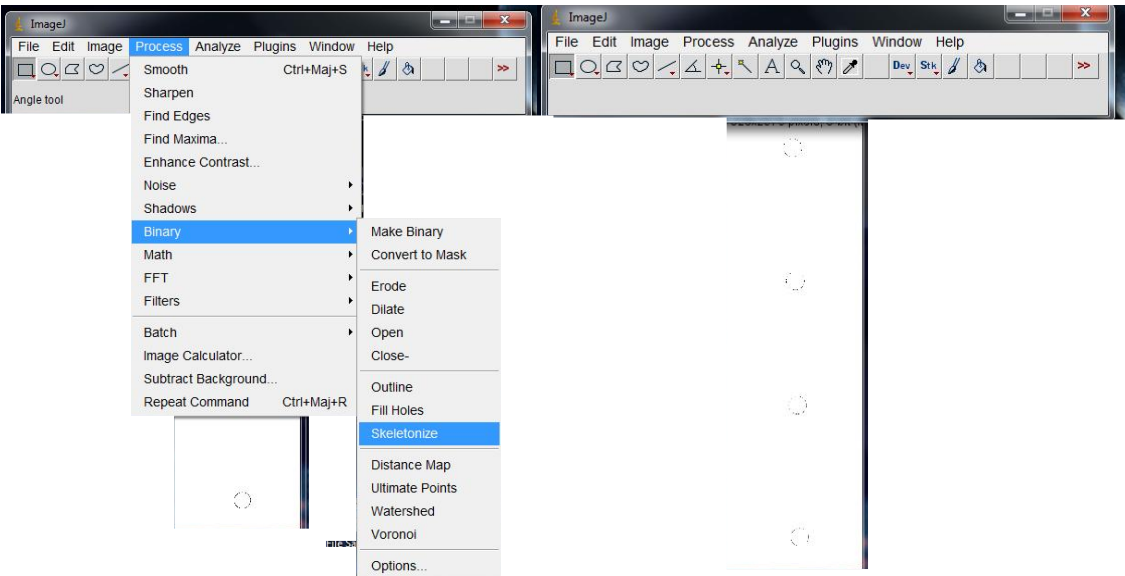
Troisième étape : Nous « binarisons » les images en ajustant le seuil de binarisation afin que nos



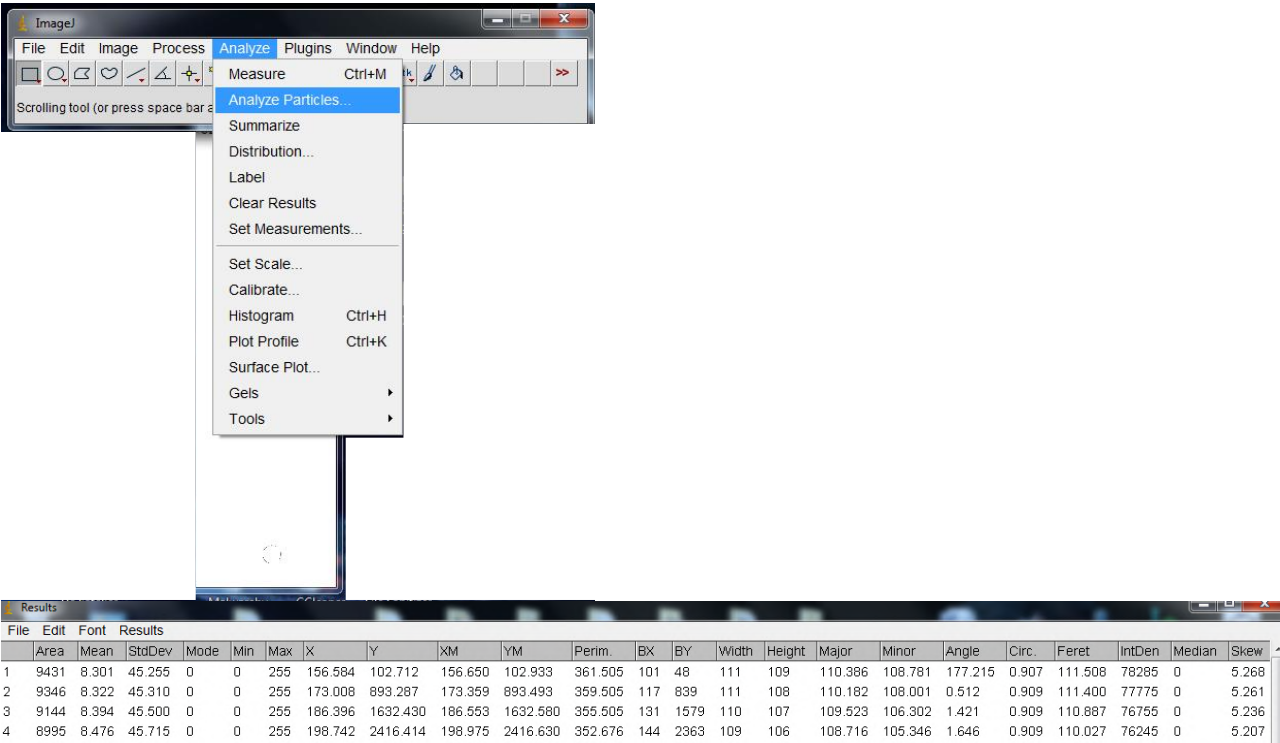
Quatrième étape : Nous détectons les contours de nos gouttes pour que le logiciel puisse les analyser. Cela lui permettra d'effectuer les mesures qui nous seront utiles.



Cinquième étape : Nous diminuons nos contours au minimum pour que leur épaisseur soit égale à 1 pixel. Les mesures seront plus précises, l'analyse de nos gouttes sera donc plus fiable.



Sixième étape : Le logiciel analyse le contour des gouttes et nous donne plusieurs mesures pour chaque goutte comme par exemple : l'aire, le périmètre et d'autres informations utiles à la comparaison de nos gouttes.

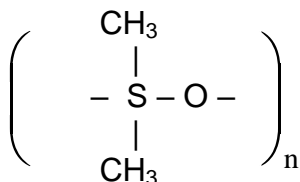


Annexe 3

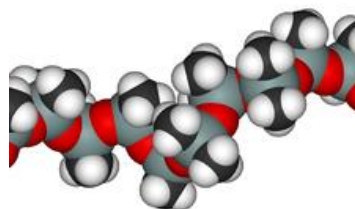
Comment préparons-nous une plaque de PDMS?

Comment réaliser une plaque de PDMS en dix étapes?

La formule développée du PDMS, ou PolyDiMéthylSiloxane, est la suivante :



Formule semi développée du PDMS

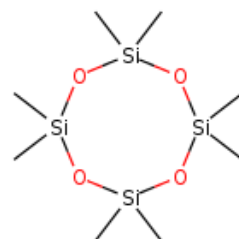
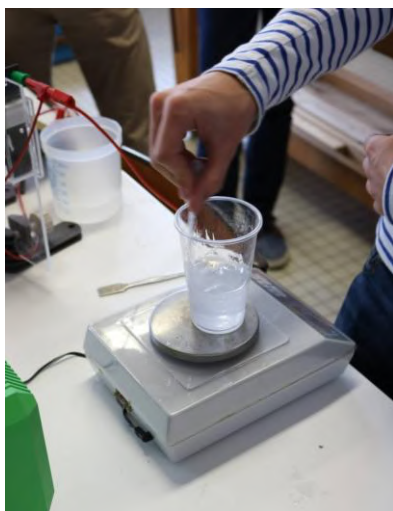


Modèle moléculaire d'une partie de la molécule de PDMS

Il faut garder à l'esprit que le PDMS étant un polymère, le motif entre parenthèses se répète un grand nombre de fois. Ce nombre noté n est appelé indice de polymérisation.

La viscosité du PDMS, selon les données du fabricant, est de 3,5 Pa.s environ, donc proche de celle du miel. Il s'agit donc bien d'un fluide très visqueux. Comment solidifier nous-mêmes ce matériau?

1. Nous estimons par calcul la masse de PDMS dont nous avons besoin en mesurant la surface du moule, puis en la multipliant par l'épaisseur que nous souhaitons (1cm en général, mais pas plus sinon nous avons par la suite des difficultés de perçage). La masse volumique du PDMS est de 958 kg.m^{-3} , donc proche de celle de l'eau. Nous arrondissons à 1000 kg.m^{-3} soit 1g.cm^{-3} . Nous négligeons aussi la quantité de réticulant à ajouter, bien qu'il représente 10% de la masse du PDMS en plus. Nous déterminons ainsi le volume V de PDMS souhaité en cm^3 et en déduisons facilement la masse à peser.
2. Nous pesons le PDMS versé dans un gobelet à l'aide d'une balance de précision. Nous préférons le gobelet en plastique, car le liquide étant très visqueux, il est très difficile de nettoyer le bécher par la suite.
3. Nous prélevons à l'aide d'une pipette à doigts le réticulant, dont le rôle est de réticuler les chaînes de PDMS et donc de les lier, de rendre solidaire les molécules. La masse à prélever est égale à 10% de celle du PDMS, proportion en effet conseillée par le fabricant.



Le cyclotetrasiloxane

4. Nous ajoutons le réticulant au PDMS, puis nous mélangeons énergiquement le tout pendant 5 minutes, afin d'homogénéiser le tout. Nous constatons l'apparition de nombreuses bulles d'air qui ne s'échappent pas, contrairement à ce qu'elles feraient dans une solution aqueuse, beaucoup moins visqueuse que le PDMS.
5. Le mélange est coulé dans le moule que nous avons conçu et fabriqué. Nous nous sommes assurés auparavant que le moule n'occasionnait pas de fuites en le remplissant d'eau.

6. Le moule est placé sous une cloche à vide afin de retirer les bulles d'air créées par les différentes étapes de préparation, notamment lors de l'agitation. De simples bulles pourraient nous gêner lors du perçage de du produit fini et nuirait à la transparence du matériau. Notre pompe à vide n'étant pas très performante, nous devons répéter la mise sous vide une dizaine de fois. Ceci peut nous prendre jusqu'à 30 minutes.

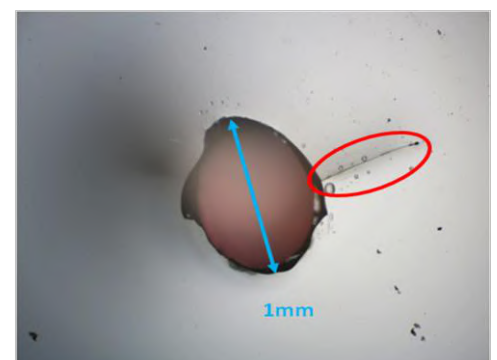


7. Une fois toutes les bulles retirées, le moule est placé à l'étuve à 80° pendant une heure afin d'accélérer la réticulation. Le fabricant recommande 24 heures à 23°C, 4 heures à 65°C, 1 heure à 100°C ou 15 minutes à 150°C. Il nous serait donc aussi possible de simplement le laisser à température ambiante ce que nous avons déjà fait, pour tester, en attendant pendant 24 heures environ. Les résultats étant similaires, nous préférons « étuver » pour pouvoir travailler la plaque dans la journée et poursuivre notre travail.



8. Quand la plaque de PDMS est prête, nous devons procéder au démoulage. Cette étape est très délicate car il est facile d'abîmer les bords de la plaque par mégarde. Nous essayons donc de décoller les bords en faisant passer précautionneusement une lame de cutter entre la plaque et le bord du moule. Ensuite, il faut soulever une partie de la plaque, puis introduire en dessous un objet capable de faire levier sans provoquer de dégâts. Cela peut être un tournevis, des ciseaux, ou tout ce qu'il y a à portée de main dans notre atelier!

9. On place la plaque de PDMS sur la plaque gravée de PMMA afin de repérer les endroits où il nous faut faire des trous. Pour les trous, nous utilisons un poinçon qui doit être au bon diamètre, très légèrement en-dessous de celle des tuyaux qui y passeront par la suite. Comme le PDMS possède une certaine élasticité, le trou s'adaptera parfaitement au tuyau. Cependant, un trou trop gros laissera « fuiter » le liquide, tandis qu'un trop petit se fissurera quand le tuyau sera inséré et la plaque sera à refaire entièrement depuis le début... Ce travail demande beaucoup de minutie et de patience.



Une microfissure invisible, sauf au microscope

10. La plaque est maintenant prête à être utilisée. Elle permet l'étanchéité de nos canaux, les entrées et les sorties des fluides.