



OLYMPIADES
DE PHYSIQUE FRANCE

Lancer un défi à une petite goutte... ...c'est physique !

ou

*Comment porter une expérience classique de notre lycée ...
à l'échelle d'une goutte ?*

David BARBIN

Arnaud GOUBIL

Florian LE BEGUEC

Maël MOLAS

Professeur encadrant: M.MICHEL

Lycée Douanier Rousseau-LAVAL

Résumé

Notre projet est de reproduire une expérience classique de chimie au lycée... mais à l'échelle d'une goutte. C'est beaucoup plus difficile que nous le pensions et nous devons relever de nombreux défis inattendus comme: Quel récipient offrir à notre goutte, pour remplacer le bécher que nous utilisons au lycée? Comment remplacer l'agitateur magnétique et assurer un mélange réactionnel homogène à une si petite échelle? Comment concevoir une sonde conductimétrique adaptée pour analyser le contenu d'une goutte? Comment mesurer l'absorbance d'une goutte colorée? Ces questions et bien d'autres ne trouvent pas réponses dans nos livres de lycée. Nous nous sommes donc inspirés des travaux de recherche universitaire en microfluidique pour, avec l'aide de nos partenaires, imaginer, mettre en œuvre, tester et améliorer progressivement un dispositif qui répond à nos attentes. Nous sommes heureux de le présenter, car il est pour nous le fruit d'un très long travail de recherche, avec de nombreuses galères mais aussi quelques belles satisfactions.



Dans «notre» atelier. De gauche à droite, Florian, David, Arnaud et Maël

Remerciements

Nous tenons à remercier nos partenaires, à commencer par le laboratoire Moltech d'Angers. Nous y avons été accueillis par M.Sourisseau et M.Ségut, qui nous ont consacré un après-midi entier à rechercher des solutions à nos problèmes. Nous remercions également l'école d'ingénieur ESIEA à Laval et tout particulièrement M.Crison et M.Lefas qui nous ont chaleureusement accueillis, aidés et qui ont accepté de nous prêter leur machine-outil, indispensable dans la réalisation de nos cellules millifluidiques. Nous remercions vivement M.Lebouquin, de l'hôpital de Vannes pour nous avoir fourni les indispensables pousse-seringues. Sans eux, notre projet n'aurait pas été aussi abouti qu'il l'est aujourd'hui. Nous remercions M.Dimitri Robin, rapporteur de notre projet lors de la sélection des olympiades ainsi que M.Jacques Leng, du Laboratoire de l'avenir de l'université de Bordeaux, que nous avons sollicité récemment et qui a accepté de nous aider.

Nous tenons également à remercier les « anciens de l'atelier » qui s'intéressent à nos travaux et nous encouragent. Nous remercions les préparateurs du Lycée, Alain Buttier et Sabrina Conan, toujours disponibles dès que nous avons une demande de matériel.

Enfin nous remercions M.Michel, sans qui rien de tout cela ne serait possible !

SOMMAIRE

Résumé-Remerciements

I. L'origine de notre projet

II. Quel récipient pour une goutte?

III. Comment s'inspirer des chercheurs « pros »?

IV. Comment réaliser un mélange réactionnel à l'échelle d'une goutte?

V. Comment mesurer la conductivité d'une goutte?

VI. Juin 2019 : un nouveau départ.

VII. Décembre 2019 : l'aventure continue...

Conclusion-Perspectives

Bibliographie-Webgraphie

I. L'origine de notre projet

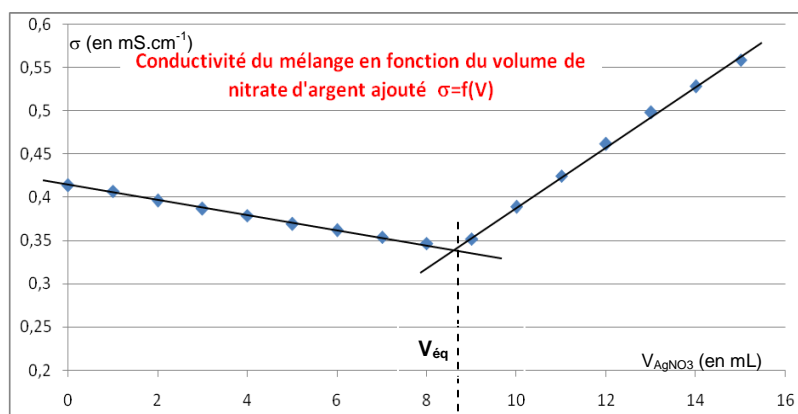
(septembre 2018)

A l'été 2018, nos anciens camarades de l'atelier scientifique, porteurs du projet: "Que peut nous apprendre une simple goutte?[1]", ont quitté le lycée non sans nous proposer un défi que nous avons fait nôtre depuis presque dix huit mois. Ce défi consiste à reproduire une expérience classique de lycée en chimie... mais à l'échelle d'une goutte! Dans notre lycée, une salle, réservée spécifiquement pour ces projets, nous est toujours ouverte. Nous y travaillons dès que nous avons un moment de libre dans la semaine, le soir et parfois pendant les vacances, encadré par notre professeur et aidés de nos partenaires. Naïvement, nous pensions que ce défi serait vite relevé... mais que de difficultés et de défis à surmonter depuis!

Nous avons demandé à notre professeur, M.Michel, de nous proposer une expérience classique de chimie au lycée que nous pouvons reproduire à l'échelle d'une goutte. Il nous a proposé le titrage d'une solution de sérum physiologique ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$), par une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) avec suivi conductimétrique. Le nitrate d'argent est ajouté progressivement dans le bécher contenant la solution salée et l'homogénéisation est assurée par un agitateur magnétique. A chaque ajout, nous mesurons la conductivité du mélange, à l'aide de la cellule conductimétrique et d'un conductimètre. Le relevé des valeurs de conductivité du mélange réactionnel et la rupture de pente de la courbe tracée (σ en fonction de V_{AgNO_3}) nous permettent d'en déduire la concentration en sel du sérum physiologique. Lucie, une "ancienne" de l'atelier, est venue nous prêter main forte pour réaliser avec nous ce dosage et bien exploiter la courbe, car nous n'étions alors qu'au début de notre année de première. L'exploitation de cette courbe et la détermination de la concentration en sel du sérum physiologique sont reportées en annexe 1.



Florian réalisant le titrage



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

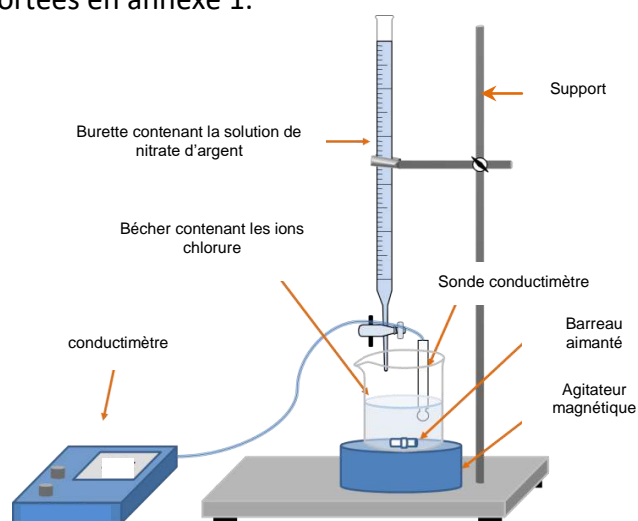


Schéma de notre montage

Pour réaliser ce titrage, nous avons consommé environ 20 mL de solution de nitrate d'argent et environ 20 mL de solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$).

Notre défi était alors de reproduire la même courbe mais en utilisant seulement quelques gouttes!

II. Quel récipient pour une goutte?

(de septembre à novembre 2018)

Notre premier défi a consisté à trouver un récipient pour notre goutte! En effet, la verrerie traditionnelle du lycée n'est pas adaptée à une si petite échelle. Nous avons vite pensé à utiliser de l'huile pour jouer le rôle de récipient, car nos gouttes, qui sont essentiellement formées d'eau n'y sont pas miscibles. Nous souhaitons générer des gouttes de tailles identiques et maîtrisées dans ce milieu. Cet

objectif nous a conduits à nous intéresser à la mayonnaise qui présente effectivement des gouttes d'émulsion, mais la dispersion des tailles dans cette émulsion nous a fait abandonner l'idée d'obtenir des gouttes par agitation. Après toute une démarche expérimentale, qui est trop longue à décrire ici et que nous avons donc reportée dans l'annexe 2, nous avons admis que la méthode suivante, est celle qui nous semble la plus adaptée : Nous générons, à l'aide de pousses-seringues que nous avons récupérés dans un hôpital, des gouttes que nous laissons tomber dans de l'huile. Une analyse d'images photographiques et une étude statistique nous ont convaincus que les gouttes peuvent être considérées de taille parfaitement identique. Nous pensons **avoir trouvé ainsi le moyen de produire et d'isoler des milliréacteurs stables et de volume identique**. Nous pouvons également à l'aide de la valeur affichée par les pousses-seringues, déterminer sans peine le volume d'une goutte en calculant le rapport :

$$\text{Volume de nos gouttes (en mL)} = \frac{\text{Débit du pousse seringue (en mL/h)}}{\text{Débit de gouttes (en gouttes/h)}}$$

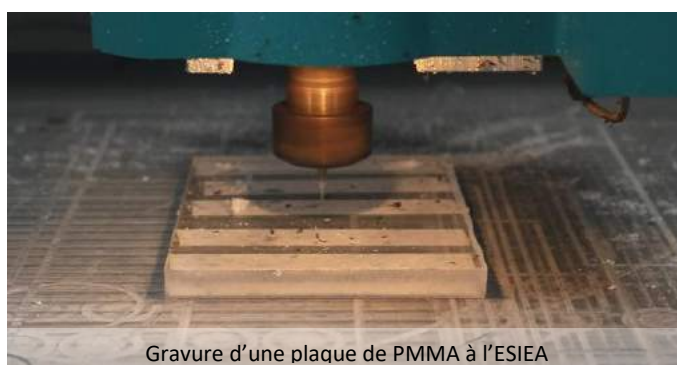
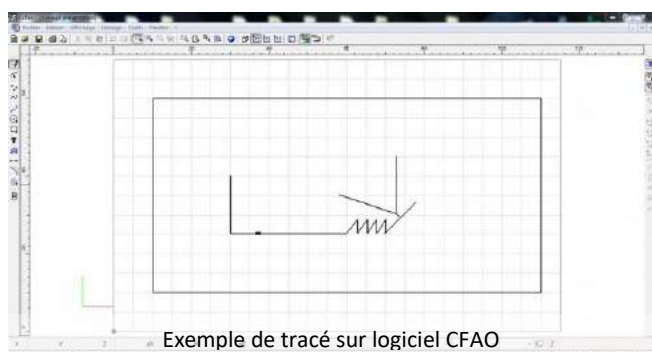
III. Comment s'inspirer des chercheurs « pros »?

(de octobre à novembre 2018)

Pour effectuer un mélange réactionnel à l'échelle d'une goutte et le faire circuler dans un fluide porteur tel qu'une huile végétale, nous nous sommes inspirés des méthodes utilisées en microfluidique. Un article notamment (« Mise en œuvre de microréacteurs à l'échelle de microgouttes : caractérisation du mélange » [3]) nous a beaucoup inspiré. Pour ce faire, nous devons créer un environnement stable et contrôlé. Evidemment, il nous est difficile de reproduire les dispositifs réalisés dans les laboratoires de recherche, où des canaux de largeur de 10 à 100 μm sont contre-moulés dans du silicone sur des moules en silicium (technique dite de la lithographie douce). Nous nous sommes modestement inspirés de ces travaux de chercheurs professionnels, pour, après bien des déboires, imaginer, réaliser et améliorer progressivement notre propre cellule millifluidique.

Actuellement, nous procédons ainsi: nous dessinons nous-mêmes nos circuits sur "Charlie Graal", un logiciel de CFAO (Conception et Fabrication Assistée par Ordinateur). C'est à cette étape, que nous nous concertons et choisissons les points d'entrée et de sortie des fluides, la longueur, largeur et la forme des canaux, ainsi que les angles des intersections entre canaux.

Toutes ces caractéristiques doivent être appliquées à une plaque de PMMA, (de l'Anglais PolyMethylMethAcrylate,) matériau choisi pour sa transparence, sa facilité d'usinage et son prix dérisoire. Pour ce faire, l'ESIEA, une école d'ingénieurs de Laval, nous met gracieusement à disposition une MOCN (Machine-Outil à Commandes Numériques). En utilisant directement nos plans préconçus depuis le logiciel de CFAO, les canaux sont gravés, et la plaque découpée. Les premières gravures ont été laborieuses, et alors que nous pensions n'y passer que quelques minutes, c'est à chaque fois un long après midi qu'il nous a fallu. Désormais, nous maîtrisons mieux le procédé, et en une heure, nous pouvons graver plusieurs petites cellules.



Ensuite, afin d'assurer l'étanchéité du système, nous recouvrons cette plaque de PMMA avec une plaque de PDMS (PolyDiMéthylSiloxane). C'est un polymère très utilisé depuis vingt ans dans le domaine de la recherche en microfluidique, car il permet d'obtenir un matériau très souple, très transparent et

peu onéreux. Le PDMS se présente initialement sous la forme d'un liquide très visqueux, et doit par conséquent être réticulé. Nous avons appris à préparer nous-mêmes ce matériau. En une heure et demie environ, nous pouvons réaliser une plaque par réticulation puis moulage, dégazage et étuvage à 60°C. Notre protocole est détaillé dans l'annexe 3.

Le PDMS est ensuite percé, afin d'introduire les fluides dans les points d'entrée et sortie des canaux. Dans le laboratoire de recherche, les plaques de PDMS sont collées sur du verre par un procédé physico-chimique, dans une chambre à plasma. Nous procédons bien sûr autrement.

En utilisant une autre plaque de PMMA au-dessus et en vissant les deux plaques de PMMA ensemble, le PDMS se retrouve coincé et ne bouge plus. L'étanchéité est donc assurée par un léger pressage.

Il ne nous reste plus qu'à enfoncer des tubes, passant par les trous de la première plaque de PMMA, ainsi que par les trous du PDMS, afin d'alimenter les canaux en fluides.

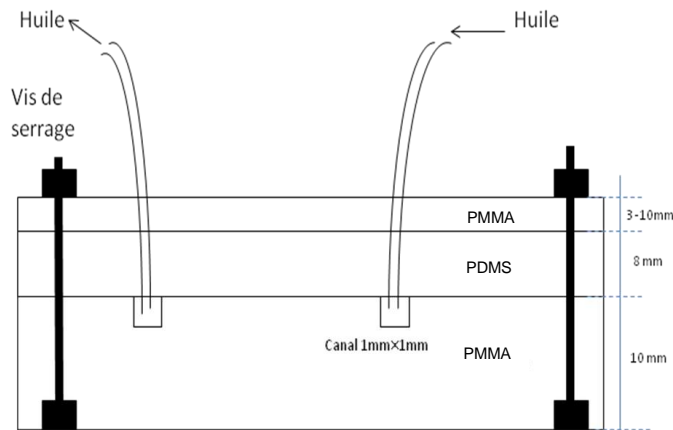
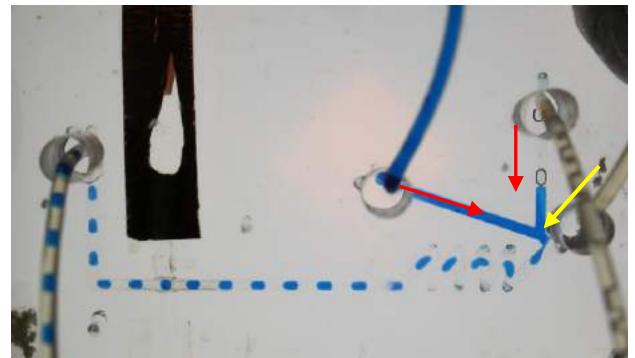


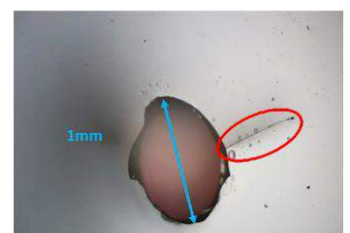
Schéma de coupe de notre cellule



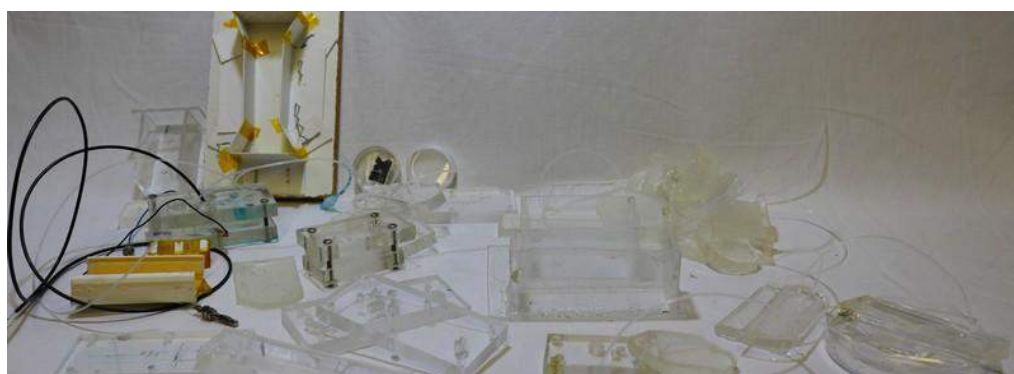
L'une de nos cellules (vue du dessus). Les deux flèches rouges indiquent l'arrivée des deux réactifs et la flèche jaune l'arrivée du milieu porteur : huile de Tournesol

Il nous a fallu beaucoup d'essais afin de parvenir à la réalisation actuelle, et notre "cimetière" à essais s'est beaucoup étendu pendant les mois durant lesquels nous avons mis au point ce procédé. Nous avons fait des essais de gravure dans du PDMS, de collage avec du verre, etc... avant de renoncer.

Parmi les nombreux problèmes que nous avons rencontré pour réaliser nos cellules actuelles, il y a les mauvais montages, les moules à PDMS qui fondent dans l'étuve, les plaques PDMS trop épaisses ou mal débullées, les tubes non alignés avec les canaux, et les fuites qu'il nous faut éviter. Par exemple, on s'est rendu compte que si les tubes semblaient bien adaptés, on voyait tout de même au microscope, des microfissures dans le PDMS qui étaient les causes de nos soucis. Dès lors, nous procédons à l'assemblage avec beaucoup de précautions et sous une lampe-loupe.



Trou dans du PDMS avec une fissure (entourée en rouge)



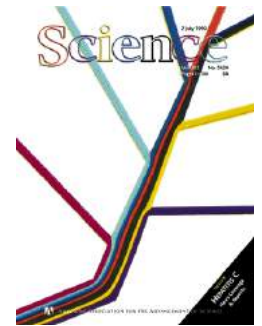
Notre « cimetière » à cellules, plaques de PDMS et moules...

IV. Comment réaliser un mélange réactionnel homogène à l'échelle d'une goutte?

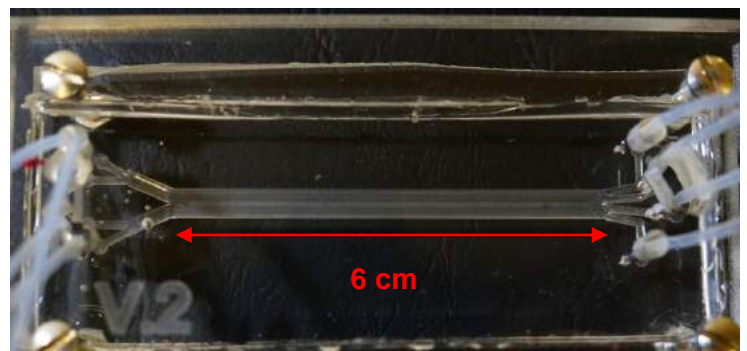
(De février 2019 à mars 2019)

Comme en séance de TP de chimie, il nous faut nous assurer d'une homogénéisation rapide du mélange réactionnel avant de pouvoir réaliser une mesure. Nous avons écarté rapidement l'idée d'une agitation mécanique (agitateur magnétique + turbulent par exemple), car notre volume de goutte est décidément trop petit. Comment faire alors? Encore une fois, nous nous sommes inspirés de l'article [3], écrit par des chercheurs du laboratoire de génie chimique de Toulouse.

Il existe deux régimes majeurs d'écoulement d'un fluide: le régime laminaire et le régime turbulent. Cet article nous apprend que le régime d'écoulement des fluides dans les canaux microfluidiques est laminaire, ce qui ne favorise pas l'homogénéisation des gouttes dans ces canaux. Quelques recherches sur Internet et la lecture d'un des articles du livre "Ce que disent les fluides" [4] nous ont permis de découvrir le travail de Reynolds et notamment le nombre qui porte son nom. Inspirés par la couverture du magazine "Science" (n°5424), nous avons voulu vérifier à la fois par l'expérience et par le calcul si le régime d'écoulement de nos fluides dans nos canaux, non pas micrométriques mais millimétriques, est lui aussi nécessairement laminaire.



Nous avons pour cela gravé dans du PMMA, de la même manière que pour les autres cellules, un canal large de 4,0 mm, de 1,0 mm de profondeur et de longueur 6 cm. Nous avons réalisé 4 entrées différentes et 4 sorties, ce qui nous permet de faire entrer et sortir 4 solutions aqueuses et donc miscibles, qui se distinguent uniquement par leur couleur. La mise en place de cette cellule dédiée à cette démonstration n'a, encore une fois, pas été aussi simple et rapide que prévu. Il faut notamment quatre débits bien identiques car les fluides se "font la guerre" à



Cellule «à vide» pour vérifier le régime d'écoulement dans nos canaux.

l'entrée, dans le canal principal. Certains liquides remontent dans des tubulures, et les pousses-seringues nous ont souvent alertés d'une occlusion par leurs «bips» très forts et assez aigus. Nous avons alors fait une deuxième version, en nous inspirant davantage de la couverture du magazine "Science", où l'on aperçoit les fluides injectés progressivement les uns après les autres, et non pas tous au même niveau.

Cette nouvelle version, que l'on appelle «V2», fonctionne bien mieux, même si elle est imparfaite par rapport à nos premières attentes. En effet, nous avons été contrariés par des bulles d'air qui s'invitent facilement et que nous avons longuement tenté de supprimer... Finalement, après réflexion et à force d'observations, nous avons admis qu'elles pouvaient être les bienvenues. En effet, on constate que les fluides contournent très bien ces obstacles, susceptibles de créer des perturbations. Lorsque nous tentons d'en créer nous mêmes en agitant les tubulures d'entrées, les fluides sont perturbés mais le régime redevient très vite laminaire, régime qui semble donc bien établi.



Des bulles d'air dans le canal principal...



...et sans bulles dans ce même canal

La détermination du nombre de Reynolds confirme nos observations.

Le nombre de Reynolds dépend de :

- ρ , la masse volumique du fluide (en Kg.m^{-3})
- V , la vitesse moyenne du fluide (en m.s^{-1})
- d , la dimension typique du canal (diamètre, largeur..en m)
- η , la viscosité du fluide qui s'écoule (en Pa.s), grandeur qui traduit la résistance du liquide au glissement des couches de fluides les unes par rapport aux autres et dont une grande valeur favorise le régime laminaire de l'écoulement.

Reynolds constate dans un canal rectiligne, les turbulences apparaissent lorsque le rapport $\mathfrak{R}_e = \frac{\rho V d}{\eta}$ dépasse une valeur seuil d'environ 3000.

Dans notre canal où " d "= 1.10^{-3} m avec des solutions aqueuses de masse volumique et de viscosité proches de celles de l'eau ($\rho= 10^3 \text{ Kg.m}^{-3}$; $\eta=10^{-3} \text{ Pa.s}$) et pour une vitesse d'écoulement d'environ $0,56\text{cm.s}^{-1}$;

$$\mathfrak{R}_e = \frac{\rho V d}{\eta} = \frac{1.10^3 \times 0,56.10^{-2} \times 1.10^{-3}}{10^{-3}} \approx 5$$

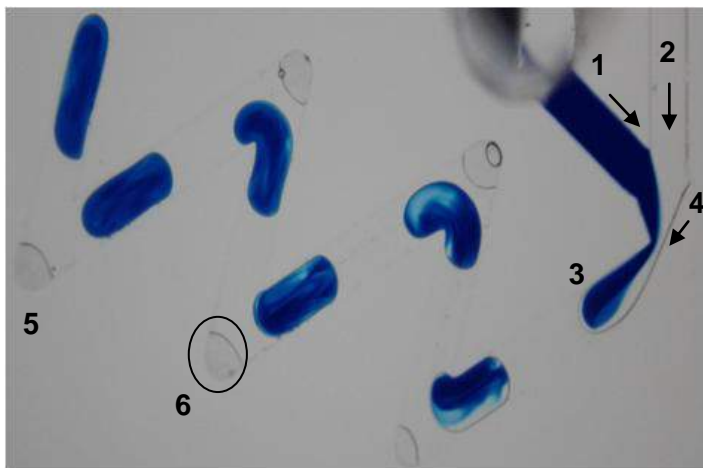
On calcule un rapport égal à 5 donc très inférieur à 3000.

Avec de l'huile de tournesol qui est l'huile que nous utilisons ($V=0,56.10^{-2}\text{m.s}^{-1}$; $\eta=0,1\text{Pa.s}$; $\rho=900\text{Kg.m}^{-3}$) et pour un canal plus fin d'un millimètre on trouve un rapport égal à :

$$\mathfrak{R}_e = \frac{\rho V d}{\eta} = \frac{900 \times 5,6.10^{-2} \times 1.10^{-3}}{0,1} \approx 0,05 \ll 3000$$

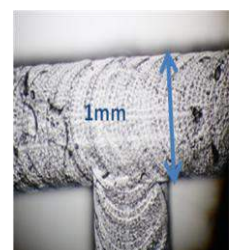
Avec les dispositifs de recherche utilisés en laboratoire et leurs canaux micrométriques, le nombre de Reynolds est encore plus faible. Le régime laminaire est omniprésent dans ces canaux. Très clairement, nous ne pouvons pas espérer des turbulences dans nos canaux afin de mélanger le contenu des gouttes.

Comment faire alors pour homogénéiser nos gouttes de mélange dans ces conditions?



On constate sur notre photo que coude après coude, la goutte s'homogénéise et forme à la sortie du cinquième coude (5) un mélange homogène. On peut expliquer cette homogénéisation en considérant que les couches de fluides sont « malaxées », tout comme l'est la pâte d'un boulanger qu'il plie et replie. Cela favorise la diffusion moléculaire et permet donc l'homogénéisation du mélange.

Lors de nos recherches, nous avons également pensé à regarder le fond de nos canaux au microscope et on s'est très vite rendu compte qu'il n'était pas lisse. On voit très bien les traces laissées par la fraiseuse dans le PMMA et nous pensons que ses imperfections facilitent également le mélange de nos petites gouttes en créant des courants de convection à l'intérieur des gouttes lors de leur passage.



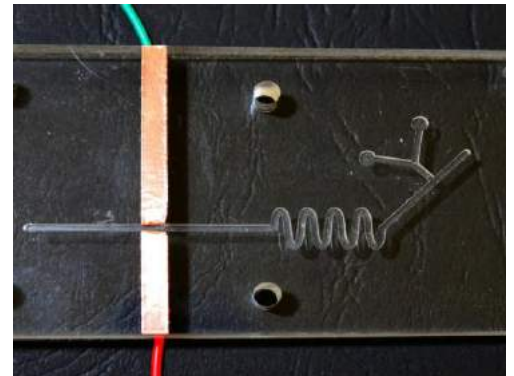
Le fond de notre canal au microscope

Pour finir, quand nous utilisons la cellule photographiée ci dessus, une partie de goutte peut se coincer lors des différentes mises en fonctionnement ou arrêts, au fond du coude (6). Ce « résidu » est très gênant par la suite, car des gouttes en passant par un coude peuvent être « accrochées » par ces résidus. Nous avons alors amélioré les coudes en arrondissant davantage les bords pour éviter ainsi ce désagrément.

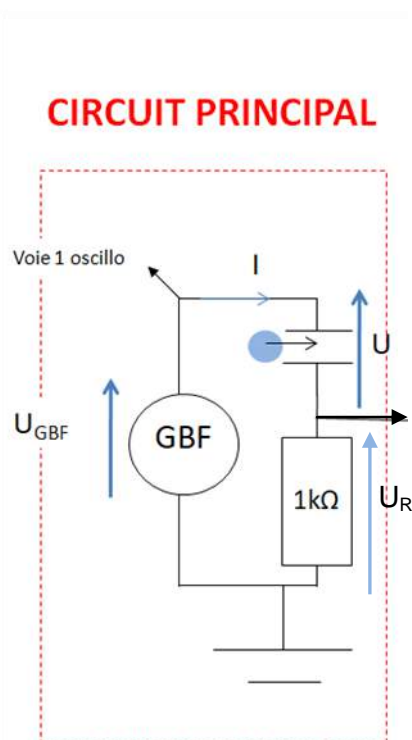
V. Comment mesurer la conductivité d'une goutte?

(de mars 2019 à juin 2019)

Au lycée, nous disposons d'une cellule conductimétrique constituée de deux plaques métalliques de surface 1 cm^2 et séparées d'une distance de 1 cm . Elles sont reliées directement à un conductimètre qui affiche la valeur de la conductivité de la solution dans laquelle est plongée la sonde. Comment faire de même avec une goutte et intégrer dans nos canaux de section 1 mm par 1 mm des plaques conductrices d'électricité? Nous avons commencé par coller des petites bandes, de $2-3 \text{ mm}$ de largeur, en papier d'aluminium sur les parois et sur le PMMA, mais nous avons dû renoncer à ce papier, car très fragile et difficile à coller sans être déchiré. Nous avons alors recherché un papier fin, conducteur d'électricité, capable d'être collé, et nous avons trouvé du papier cuivre métallisé plus solide. Découpé en languettes, nous avons pu les coller sur le PMMA et tapisser les bords des canaux. La surface des deux électrodes est alors de $2-3 \text{ mm}^2$. Nous avons soudé sur les extrémités des languettes des fils de connexion. Notre première cellule était prête et nous nous sommes interrogés sur le moyen d'accéder à la valeur de la conductance d'une goutte. Pour cela, il nous faut connaître la tension U aux bornes de la cellule ainsi que l'intensité du courant I la traversant afin d'en déduire $G=I/U$.



Une cellule conductimétrique et les deux fils de connexion, installée avant la pose du PDMS



Pour qu'un courant traverse nos gouttes lors de leur passage entre nos électrodes, il faut, à l'aide d'un générateur, créer une tension aux bornes de celles-ci. Nous avons vite abandonné le générateur de tension continu car nous avons vite constaté des réactions chimiques possibles au niveau des électrodes. M.Michel nous a conseillé d'utiliser un GBF afin d'inverser le sens du courant à intervalles de temps réguliers et « empêcher » ces réactions, ce que nous avons fait.

La tension U_{GBF} est fixée par le GBF et connue car nous pouvons la visualiser sur un oscilloscope ou une carte d'acquisition ; mais comment connaître l'intensité du courant traversant la cellule? Il faut en fait ajouter une résistance de valeur connue. Ainsi, en visualisant la tension aux bornes de la résistance, on peut en déduire, à chaque instant, en utilisant la loi d'Ohm, la valeur de l'intensité traversant la goutte et l'ensemble du circuit.

Pour déterminer U , il faut utiliser la loi d'additivité des tensions à savoir $U_{\text{GBF}}=U+U_{\text{R}}$

La plupart du temps, la tension U_{R} est très faible devant U_{GBF} et on peut écrire que la tension aux bornes de la cellule est assimilable à la tension aux bornes du générateur : $U \approx U_{\text{GBF}}$. Par ailleurs pour connaître facilement la valeur du courant, il suffit de choisir une valeur de R « facile » comme $1 \text{ k}\Omega$. Ainsi le courant traversant notre goutte est $I=U_{\text{R}}/1000$ avec U_{R} en Volt et I en Ampère. Si on exprime I en mA alors I et U_{R} on a la même valeur numérique.

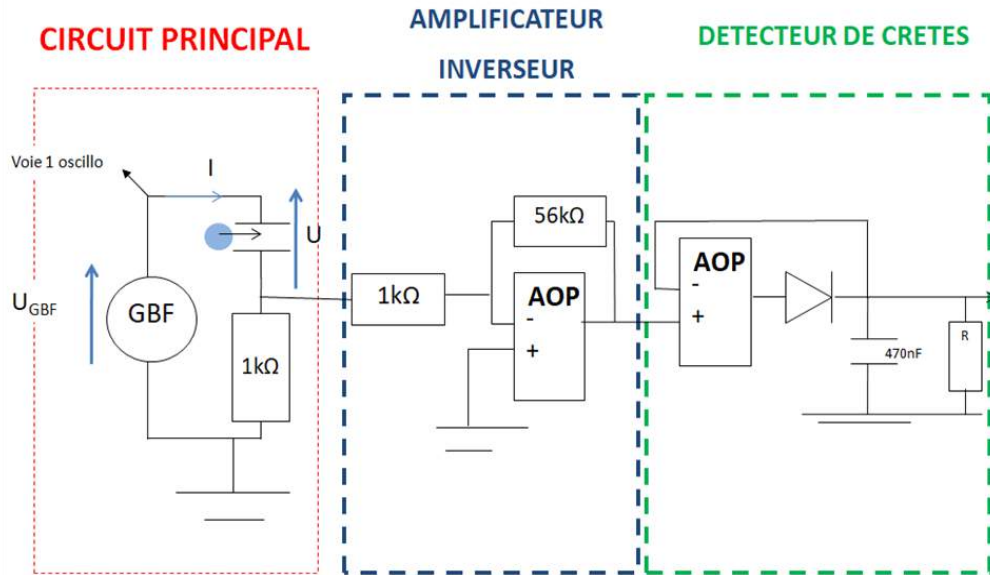
Pour déterminer la conductance G , il faut donc faire $G \text{ (en mS)} = U_{\text{GBF}} \text{ (en Volt)} / (\text{valeur de } U \text{ en V})$

Les valeurs de U_{GBF} et U étant sinusoïdales, quelles valeurs choisir pour déterminer G ?

Nous nous sommes concentrés sur les valeurs maximales des tensions et avons mis en place un détecteur de crête. Nous avons commencé par faire un montage amplificateur inverseur afin d'amplifier la tension assez faible aux bornes de la résistance ; puis un détecteur de crête comme décrit sur un site Internet.

Au final, nous avons une tension continue qui correspond à la tension maximale aux bornes de la résistance et donc à l'intensité maximale traversant la goutte (exprimé en mA).

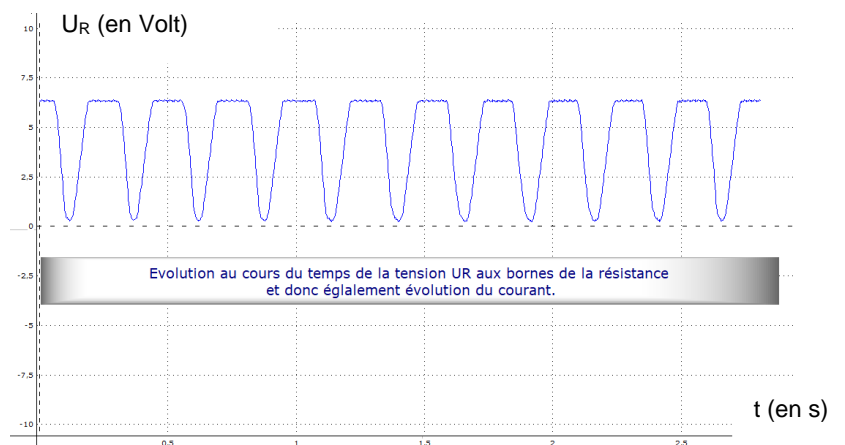
La valeur maximale U_{max} de U ($\approx U_{GBF}$) peut être déterminée à partir de la valeur affichée sur le GBF.



Nous avons recherché tous ces montages sur Internet [5] et nous nous sommes initiés à l'électronique. Nous avons appris à brancher un AOP, à le connecter, à souder etc... Nous ne sommes pas des « pros » de l'électronique mais nous avons appris assez vite, motivés par notre objectif.

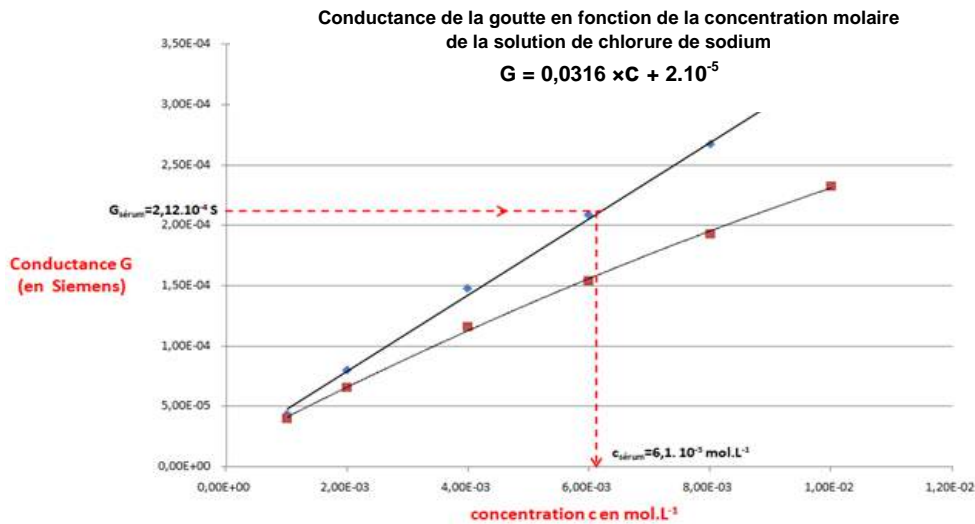
Nous sommes prêts à utiliser notre dispositif et donnons naissance à des gouttes salées et les faisons traverser dans notre cellule. Les vrais problèmes commencent ..!

Nos premiers enregistrements de U_R sont satisfaisants et nous observons le passage des gouttes salées, mais très rapidement des gouttes passent sans que notre millicellule semble détecter leur passage! ...et parfois la cellule ne détecte plus rien. De temps à autre, le signal est très étrangement déformé. Nous avons alors douté de notre circuit électronique. Le plus simple pour le vérifier est de court-circuiter la cellule conductimétrique, ce que nous avons fait. Le circuit fonctionnait bien. Nous avons regardé alors de plus près notre cellule à la grosse loupe et constaté que le papier en cuivre était légèrement décollé et qu'à chaque passage de goutte il s'agitait, occasionnant les déformations du signal. Il était, en fait, trop difficile de coller sur une aussi petite surface l'extrémité d'une languette de 2-3 mm de large. Nous avons alors réussi à bricoler des électrodes bien maintenues et non collées sur les parois du canal en utilisant des « pattes » d'AOP, soudées sur des languettes elles-mêmes collées sur du PMMA.



Les déformations se sont arrêtées mais les gouttes n'étaient toujours pas systématiquement détectées. Malgré tout, nous avons commencé des mesures en envoyant des gouttes de solutions de chlorure de sodium de différentes concentrations, obtenues par dissolution ou dilution.

Pour chaque solution, nous avons déterminé la valeur de la conductance G des gouttes traversant la cellule. Nous avons obtenu la courbe suivante (points rouges) :



Nous avons été surpris de cette courbe car nous nous attendions à une droite linéaire ou affine avec une ordonnée à l'origine faible.

En effet d'après la relation de Kohlrausch, pour les solutions modérément concentrées, la conductance doit s'exprimer ainsi:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{S}{\ell} \times (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) \times c$$

$G = K_{cell} \times \sigma$

Où λ_{Na^+} et λ_{Cl^-} sont les conductivités molaires ioniques des ions Na^+ et Cl^- . Leur valeur dépend de la température et de la nature des ions. c est la concentration molaire de la solution. Le terme entouré en rouge ne dépend que de la solution, il s'agit de la conductivité σ de la solution.

S est la surface des électrodes et ℓ la distance qui les sépare. Le rapport $\frac{S}{\ell}$, notée K_{cell} , ne dépend donc que de la cellule. Il est appelé « constante de la cellule ». Elle peut s'exprimer en cm, tandis que la valeur de σ peut s'exprimer en $S.cm^{-1}$. Lorsqu'on utilise toujours la même cellule et les mêmes ions on doit s'attendre à une relation de proportionnalité entre G et c ...

$$G = \frac{1}{R} = \frac{S}{\ell} \times (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) \times c$$

$G = \text{constante} \times c$

...mais ce n'est pas ce que nous obtenons !

C'est à ce stade que nous avons été reçus un après midi au laboratoire Moltech à l'Université d'Angers. Nous avons présenté à M. Sourisseau et M. Ségut notre dispositif et ils ont constaté nos problèmes : Il peut être déjà délicat de mesurer la conductivité d'une solution statique, à cause de la « pollution » des électrodes ; mais, concernant notre dispositif, notre solution dans la goutte est entourée d'huile et elle est en mouvement, ce qui complique forcément. Sans nous donner de solutions « miraculeuses », ils nous ont conseillé de rincer fréquemment nos électrodes avec une solution de soude, conseil que nous nous sommes empressés de suivre au retour dans notre lycée. Nous avons alors refait nos mesures et obtenu la courbe à l'allure attendue (points bleus). Sa pente correspond à $K_{cell} \times (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-})$ et est égale à $0,0316 S.mol^{-1}L$. Comme les valeurs des conductivités molaires ioniques

nous sont connues ($\lambda_{\text{Na}^+}=5,01 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{Cl}^-}=7,63 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ à 20°C), nous pouvons en déduire une valeur de la constante de la cellule égale à 2,5 mm. Or, cette valeur nous semble tout à fait conforme.

En effet, même s'il nous est difficile de déterminer la surface des électrodes, nous l'estimons à 2-3 mm² et la distance qui les sépare est très proche de 1 mm, soit un rapport S/ℓ compris entre 2 et 3 mm.

Notre courbe est tout à fait conforme à ce qui est attendu, mais elle a été obtenue pour des gouttes qui se succèdent, de concentration identique. Pour répondre à notre objectif évoqué au paragraphe 1, il nous faut créer et faire circuler, les unes à la suite des autres, une vingtaine de gouttes de mélange réactionnel (sel + nitrate d'argent) initialement différentes. Ainsi, les gouttes successives passant dans la cellule nous auraient donné la conductance de mélanges réactionnels différents, comme ce qui est fait dans la manipulation classique ! Nous sommes confrontés à deux difficultés majeures :

- Il faut à la naissance de nos gouttes, trouver une technique pour faire varier la quantité de l'un des deux réactifs.
- Il faut absolument que le dispositif soit très fiable. Aucune goutte ne doit échapper à la cellule !

Pendant des semaines, nous nous sommes efforcés de rendre le dispositif et la cellule plus fiables mais les « bugs » ont perduré et les absences de signal se sont répétés. Toujours à la recherche d'une huile qui pourrait enfin nous « sauver », nous avons eu l'idée d'utiliser un autre fluide porteur: un fluide très peu visqueux, pas cher, non miscible dans l'eau.... Nous vivons dedans ; il s'agit de l'air. La cellule conductimétrique a fonctionné alors parfaitement...mais plus notre cellule millifluidique !! Une fuite d'air est plus difficile à repérer qu'une fuite d'huile, mais cet inconvénient est mineur car lorsque les gouttes circulent, elles finissent très vite par s'accrocher par capillarité sur les parois de nos canaux, surtout au niveau des coudes, et là... c'est la catastrophe !!

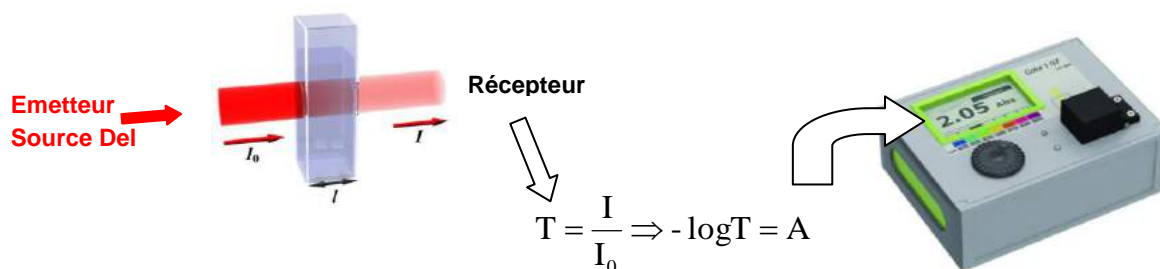
Au final, chaque problème, une fois résolu s'accompagnait de l'apparition d'autres problèmes. Nous en avons oubliés sans doute certains. C'était véritablement une chaîne sans fin. Nous nous sommes entêtés jusqu'au mois de juin 2019, et même si nous réfléchissons de temps en temps à trouver une solution... nous avons, pour l'instant, renoncé à adapter à notre cellule millifluidique, une millicellule conductimétrique. Nous avons donc demandé à M.Michel une autre expérience...

VI. Juin 2019 : un nouveau départ !

(de juin 2019 à décembre 2019)

1. Notre colorimètre au lycée

Au lycée, pour mesurer l'absorbance d'une solution colorée, nous utilisons le colorimètre ci-dessous. On peut tracer, grâce aux valeurs obtenues, des courbes d'étalonnage afin d'en déduire la valeur d'une concentration inconnue. Il permet également de suivre au cours du temps, l'évolution d'une réaction qui produit ou consomme une espèce colorée. Le principe d'un colorimètre peut être schématisé ainsi :



- « I_0 » est l'intensité lumineuse à une longueur d'onde donnée en présence du seul solvant
- « I » correspond à l'intensité lumineuse après traversée de la cuve.
- « T » désigne la transmittance, c'est le rapport I/I_0
- « A » désigne l'absorbance et mesure la capacité de l'échantillon à absorber la lumière qui le traverse.

$$A = -\log T$$

Ce colorimètre contient plusieurs diodes électroluminescentes de différentes longueurs d'ondes respectivement : 470 nm, 525 nm, 570 nm, 590 nm, 605 nm, 626 nm, 660 nm. Nous pouvons donc choisir la longueur d'onde la plus adaptée. La lumière sélectionnée est alors envoyée au travers d'une petite cuve de 1 cm de largeur remplie de la solution colorée. Un capteur reçoit, ensuite, la lumière traversant la solution. Il est relié à un circuit électronique intégré et l'appareil nous donne ainsi directement la valeur de l'absorbance de la solution, sous réserve de suivre le protocole suivant :

- Choisir la DEL la plus adaptée à l'espèce absorbante que l'on souhaite étudier.
- Remplir une cuve d'eau que l'on place dans le colorimètre, remettre le cache et faire le "0".
- Mettre la solution à étudier dans une cuve ; remettre le cache et relever la valeur de l'absorbance.

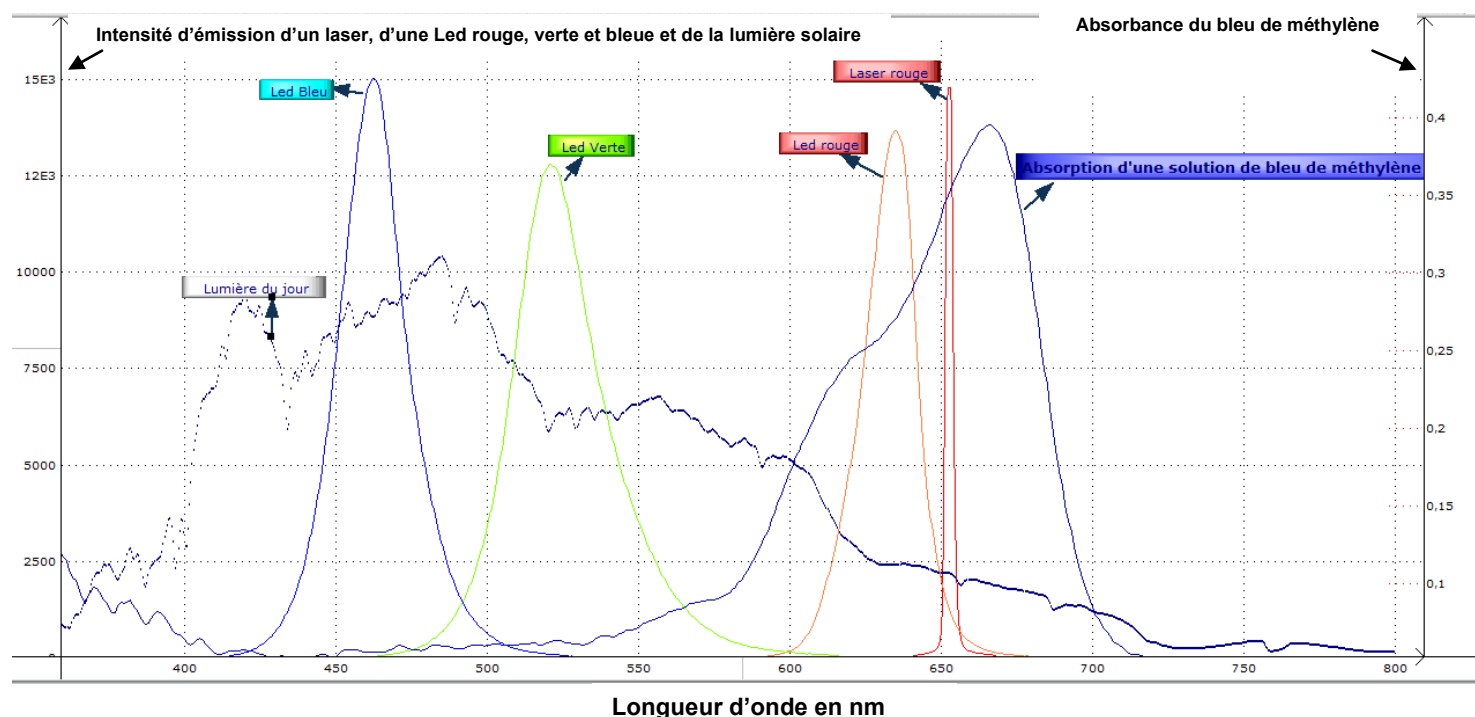
Pour l'adapter à notre dispositif, il nous faut désormais faire de même pour nos petites gouttes.

2. Quelle lumière et quel capteur?

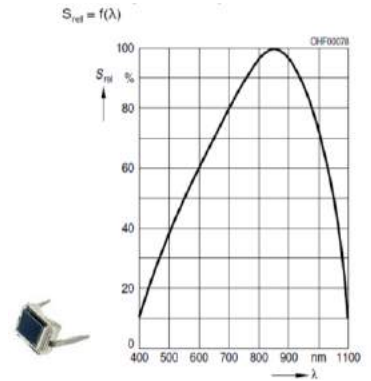
Profitant de la présence de colorant dans nos gouttes, nous voulons cette fois-ci avoir accès à leur absorbance plutôt qu'à leur conductivité. Comme nous le rappelle souvent M. Michel, en cours, en TP ou à l'atelier, pour être précis dans une mesure, il faut mesurer grand ! Or, la loi de Beer-Lambert exprime l'absorbance de la solution par $A = \epsilon \times \ell \times c$, avec ϵ pour le coefficient d'extinction molaire (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), ℓ est la largeur de la solution traversée par la lumière (en cm) et c la concentration en colorant (en $mol \cdot L^{-1}$). Pour avoir la plus grande valeur de A , il faut que chacune des grandeurs (ϵ , ℓ et c) soit la plus grande possible. Pour la largeur de notre goutte, nous sommes limités à 1 mm de par la taille de nos canaux et donc de nos gouttes. Il nous est aussi difficile d'augmenter la concentration car cela peut nous poser problème comme nous le verrons ensuite. Nous nous sommes donc concentrés sur la manière d'obtenir la valeur de ϵ la plus grande possible.

Comme ϵ dépend de la nature de la molécule colorante et de la longueur d'onde de la lumière reçue, il nous faut donc savoir quelle est la longueur d'onde la plus absorbée par notre espèce colorante. Ensuite, nous devons lui envoyer un maximum de radiations à cette longueur d'onde et s'assurer que le capteur y est sensible.

A l'aide du spectrophotomètre à fibre optique, nous avons tracé le spectre des "lumières" disponibles au lycée. On distingue les lumières polychromatiques (tube néon, lampe du rétroprojecteur, lampes halogènes) des lumières monochromatiques (ou considérées comme telles), comme les lasers ou les DEL.



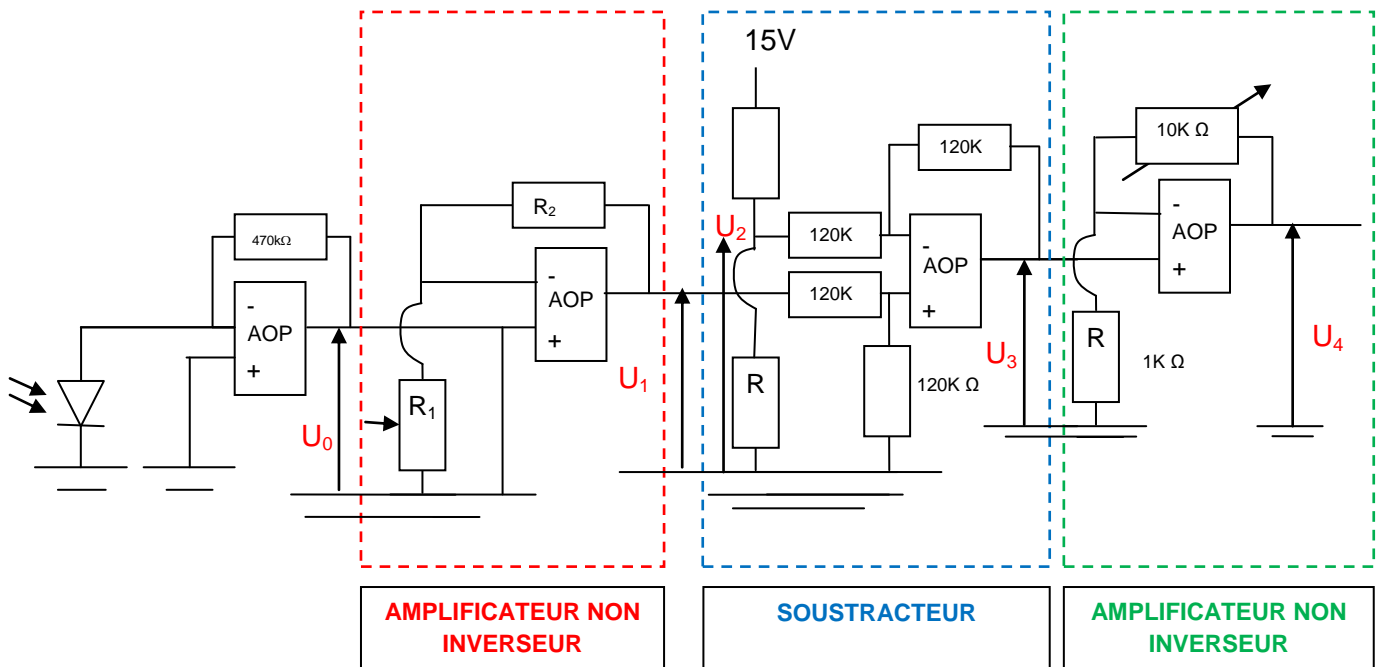
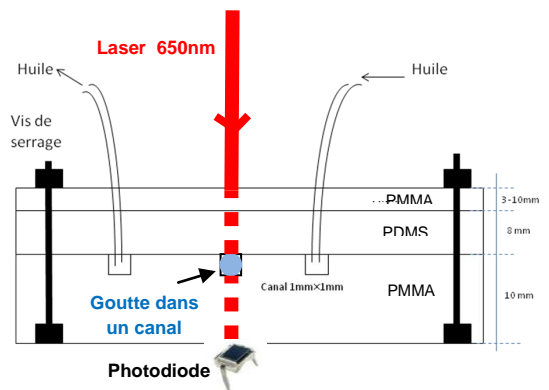
Par ailleurs, nous disposons, au lycée, des capteurs de lumières, telles que des photodiodes ou des photorésistances. M.Michel nous a conseillés de mettre en oeuvre la photodiode, beaucoup plus réactive que la photorésistance. Par ailleurs, le courant que laisse passer la photodiode, lorsqu'elle est éclairée, est proportionnel à l'éclairement. Ce choix de capteur nous a bien arrangés, car le modèle de photodiode que nous avons au lycée a une plus petite surface sensible que notre photorésistance (environ 7mm^2 d'après la notice [6]). Comme le capteur doit être placé derrière nos petites gouttes, ce critère est très important. Au lycée, nous avons le modèle de photodiode BPW 34 pour laquelle nous avons la courbe de sensibilité, grâce à sa notice [6]. Son maximum de sensibilité est atteint vers 850 nm. Ainsi, si on étudie par exemple une solution colorée en bleu de méthylène (espèce très absorbante), dont nous avons tracé le spectre d'absorption, on constate que son maximum est atteint pour 664 nm. La lumière la plus adaptée que nous possédons est un laser 650 nm. Notre photodiode n'est pas parfaitement adaptée à cette longueur d'onde mais, d'après la courbe, elle sera sensible à environ 70% de sa valeur maximale, ce qui conviendra.



La photodiode du lycée et sa courbe de sensibilité

3- Mise en oeuvre du capteur...

Notre cellule est éclairée par le dessus. Sous cette dernière au niveau d'un canal, nous avons collé notre photodiode. Mais comment peut-on déterminer la valeur de l'absorbance avec notre photodiode? Pour cela, nous avons repris nos recherches sur Internet afin d'exploiter le signal de la photodiode. On apprend qu'elle fournit un courant proportionnel à l'éclairement si elle est correctement branchée. Nous avons trouvé un montage permettant de récupérer ce courant. La photodiode y est quasiment en court-circuit et le courant électrique fourni lorsqu'elle est éclairée passe à travers la résistance de $R=470\text{ k}\Omega$. La tension de sortie de l'amplificateur opérationnel est alors égale à " $R \times I$ ". Le courant dans une photodiode branchée comme la nôtre, est normalement de l'ordre d'un microampère et à la sortie de notre AOP, la tension est donc d'environ 0,47 V au maximum. Pour que ce signal soit vraiment visible sur notre carte d'acquisition, qui peut visualiser des signaux entre -10 et +10V, on l'amplifie à l'aide d'un montage amplificateur non inverseur qui multiplie par $(1+R_2/R_1)$ la valeur de U_0 . Par exemple si $R_2=5\text{ k}\Omega$ et $R_1=1\text{ k}\Omega$, alors on amplifie la tension par 6 et la tension U_1 varie alors de 0 à $0,49 \times 6$ soit 2,9 V.

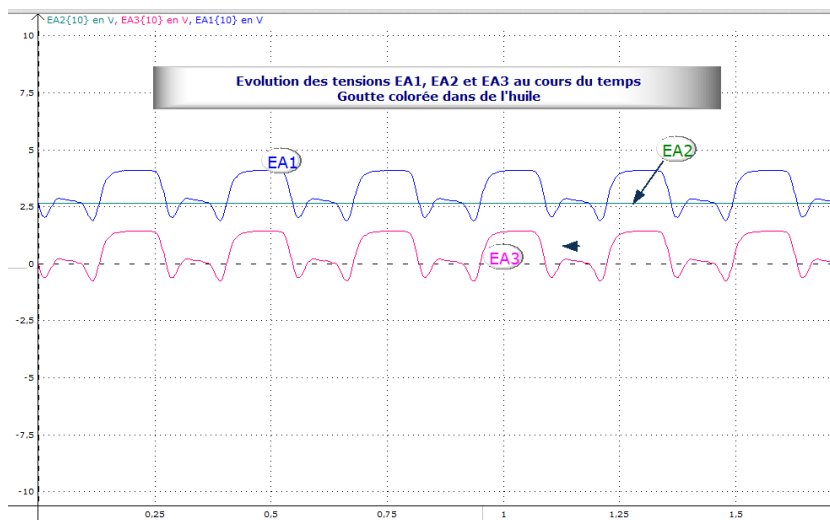


AMPLIFICATEUR NON INVERSEUR

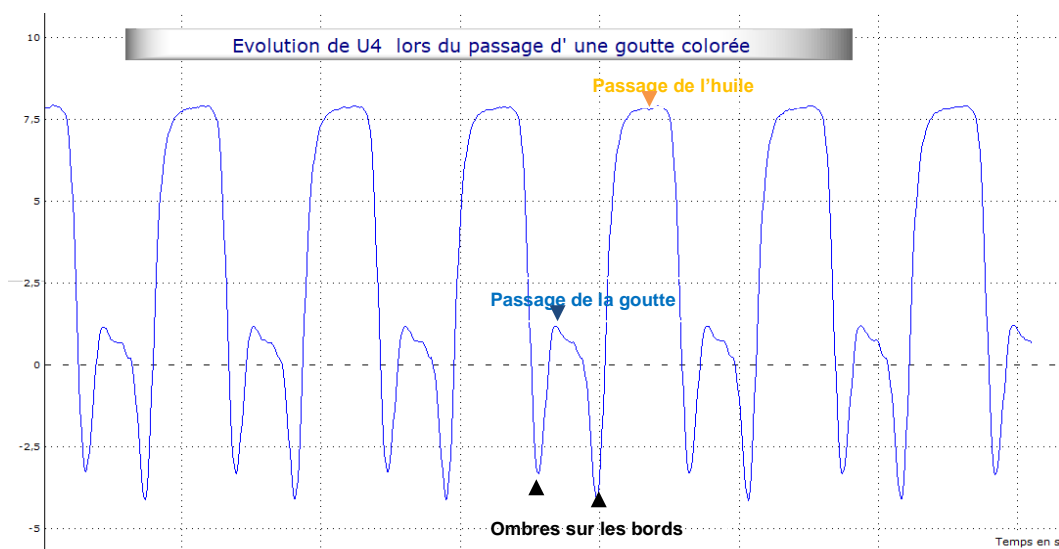
SOUSTRACTEUR

AMPLIFICATEUR NON INVERSEUR

Sur la courbe EA1 qui correspond à U_1 , on note bien le passage des gouttes. Pour faire de bonnes mesures, il nous faut mesurer des valeurs les plus grandes possibles. Or, si on amplifie davantage, très vite le maximum de 10 V autorisé par la carte d'acquisition est atteint. Notre idée est donc de « recentrer » la tension U_1 , avant de l'amplifier de nouveau. Pour ce faire nous réalisons un montage AOP soustracteur dont la tension à la sortie est $U_3 = U_1 - U_2$ avec U_2 (EA2), une tension continue que l'on peut ajuster à notre guise.

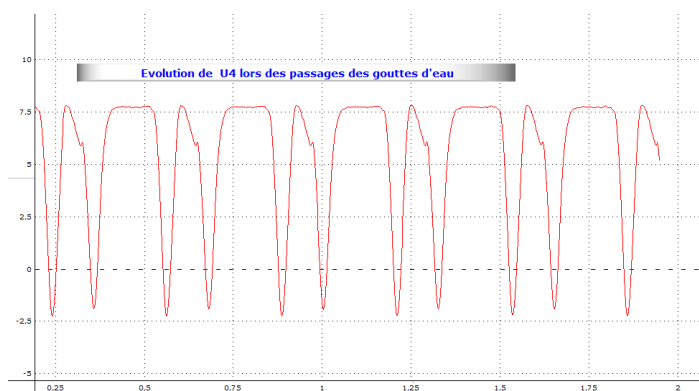


La courbe est alors recentrée et nous pouvons de nouveau l'amplifier à l'aide d'un dernier montage non inverseur. Nous obtenons alors la tension U_4 suivante :



Cette courbe est simple à interpréter. On repère facilement, le passage de l'huile et le passage de la goutte.

Evidemment, lorsqu'on fait passer des gouttes d'eau, ces deux points sont au même niveau comme le montre l'enregistrement ci-contre : On perçoit aussi les ombres de la goutte !



Mais, les courbes précédentes n'ont pas été tracées sans peine...et nous avons rencontré bien des difficultés avant de réussir à les obtenir.

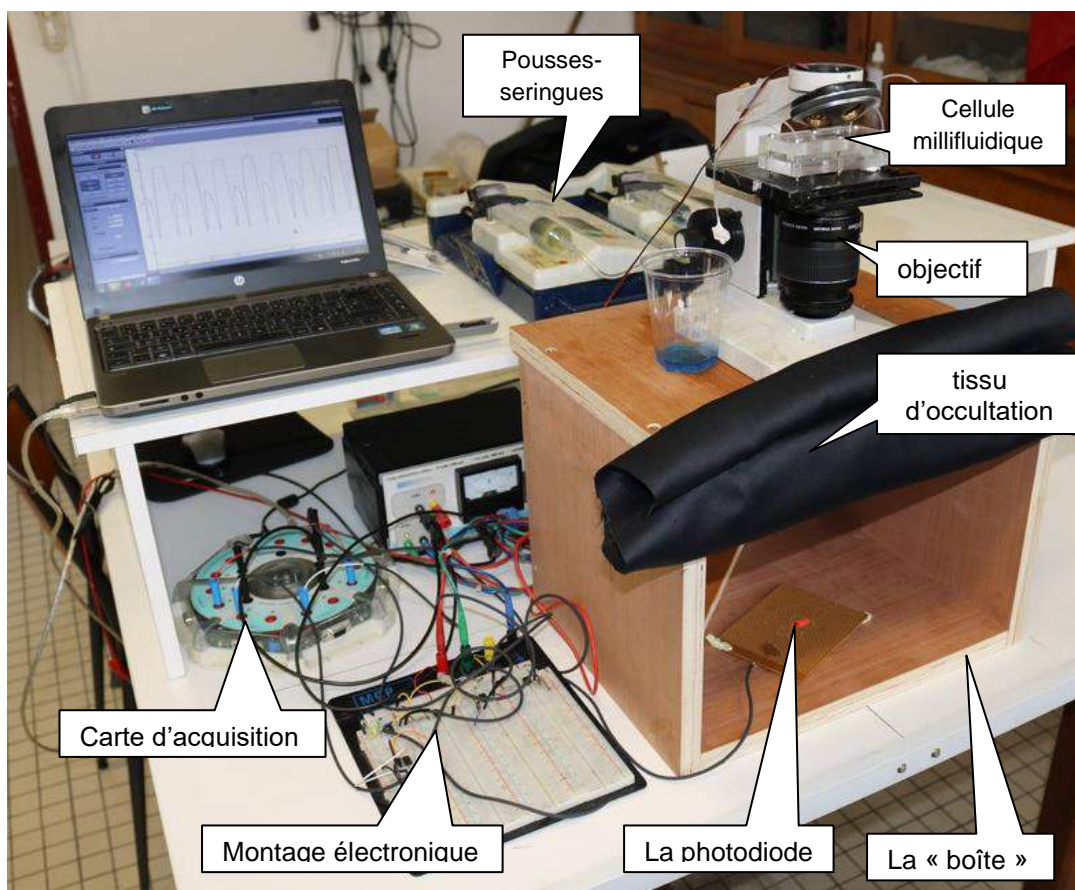
....et les problèmes ne nous ont pas abandonnés !

Lors de nos premiers essais, nous obtenions bien un signal mais ; à notre grande surprise, lorsque nous faisons passer des gouttes d'eau, le niveau correspondant au passage était très inférieur à celui de l'huile contrairement à ce que nous attendions (courbe ci-dessus). Après avoir douté une nouvelle fois de notre circuit électronique, nous avons regardé notre photodiode et nous nous sommes aperçus que sur celle-ci, c'était l'ombre des gouttes, bien davantage que de la lumière filtrée par celle-ci, qui défilait. Nous avons été surpris car, dans notre idée, une goutte est transparente !...mais avons du

admettre cette nouvelle difficulté. Comment la surmonter? Nous avons essayé d'envoyer la lumière au plus près de la goutte à l'aide d'une fibre optique, par exemple, ou réduire avec du scotch noir la surface sensible de la photodiode et bien d'autres essais encore. Finalement, notre difficulté était sans doute de ne pouvoir approcher la goutte, isolée entre des plaques de PDMS et PMMA. En cherchant la solution à notre problème et notamment en cherchant à comprendre comment éviter ce problème d' « ombres », nous avons utilisé des lentilles et avons eu alors l'idée d'intercaler une lentille convergente. Nous projetons l'image de la goutte à travers cette lentille sur un écran. Si l'image de la goutte est suffisamment grande, alors seuls les bords de la goutte présentent des « ombres », la partie centrale restant translucide. Nous avons commencé à utiliser un vidéoprojecteur en projetant l'image de nos gouttes à quelques mètres, avons placé sur l'écran vertical et sur l'image de nos gouttes défilantes, notre photodiode et avons obtenu nos premières courbes satisfaisantes. Malgré tout, le dispositif était sensible aux vibrations, encombrant et il était difficile de faire le noir dans notre atelier ; notre photodiode était autant sensible à la tombée du jour qu'au passage de nos gouttes ! Le constat fait, quelques jours avant la demi-finale des olympiades, nous avons réalisé un dispositif qui permet :

- De viser avec précision les gouttes avec un faisceau laser
- De permettre un noir complet sur la photodiode ou uniquement la lumière traversant la goutte.
- D'assurer une grande stabilité de l'ensemble.

Nous avons pu obtenir alors les courbes présentées précédemment qu'il reste à interpréter.



Notre dispositif actuel

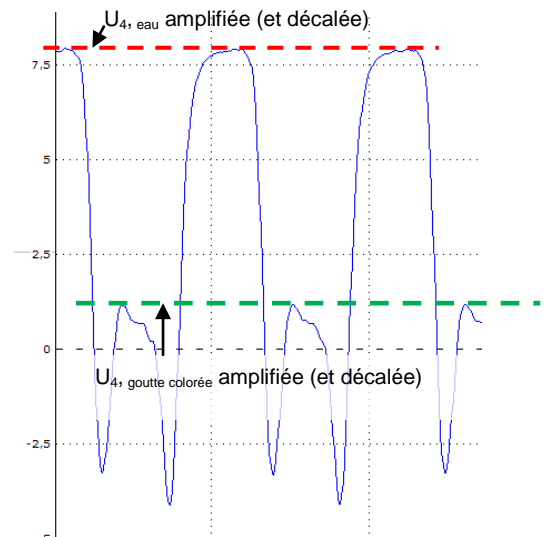
4. Comment exploiter nos courbes?

En fait, dans notre chaîne, tout est proportionnel ! La tension U_0 est proportionnelle à l'intensité du courant traversant la photodiode, elle-même proportionnelle à l'éclairement de la photodiode.

L'absorbance de la goutte est définie par $A = -\log T = -\log \frac{I}{I_{\text{eau}}}$ où I_{eau} est l'intensité lumineuse reçue par le capteur lorsque la goutte est uniquement constituée de solvant et I l'intensité lorsque la goutte contient

une espèce absorbante. On peut écrire $A = -\log \frac{U_4}{U_{4eau}}$ (1). Il faut

faire tout de même attention car il est nécessaire que ces intensités soient mesurées quand seule la lumière ayant traversée la goutte arrive sur la photodiode. Il faut donc qu'en l'absence de lumière laser, U_1 soit nulle. Comme nous avons décalé la courbe vers le bas afin de pouvoir amplifier davantage et obtenir U_4 , il faut tenir compte de ce décalage car la tension U_4 en l'absence de lumière peut être négative ! Nous pouvons mesurer facilement sa valeur en coupant le laser et en enregistrant sur « latispro » la valeur U_{4noir} . Si celle-ci est inférieure à -10 V, nous pouvons la mesurer à l'aide d'un voltmètre. Ensuite, il suffit de « remonter » les valeurs U_4 et U_{4eau} . Par exemple, si dans le noir on mesure -5 V, nous rehaussons les valeurs de U_4 et de U_{4eau} de la valeur 5 V avant d'utiliser l'expression (1).



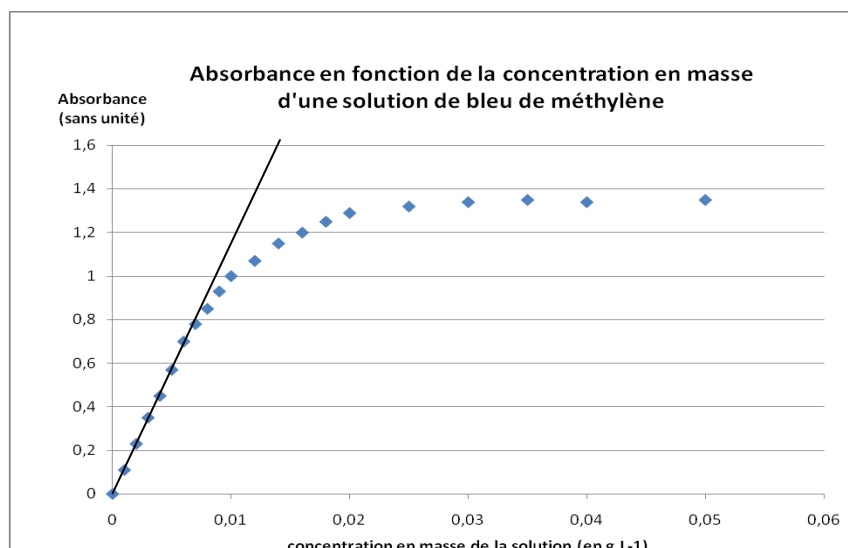
Pour notre premier calcul, nous parvenons à une absorbance inattendue. En effet nous pouvons avoir une idée de la valeur de l'absorbance que nous souhaitons mesurer.

D'après la loi de Beer Lambert $A = \epsilon \times \ell \times c$. Nous pouvons connaître c , la largeur de la goutte est $\ell = 1,0$ mm et ϵ peut être également évalué pour une longueur d'onde de 650nm en utilisant le spectre d'absorption du bleu de méthylène que nous avons tracé (paragraphe VI.2). Cette courbe a été tracée pour une cuve de $\ell = 1$ cm et pour une solution de concentration connue. Une simple lecture graphique de l'absorbance à 650nm, nous permet d'en déduire une valeur de ϵ à cette longueur d'onde soit $49\,975 \text{ mol}^{-1}\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Avec cette valeur de ϵ ainsi déterminée, l'absorbance attendue pour une goutte de concentration en colorant égale à $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est égale à $A_{\text{attendu}} = \epsilon \times \ell \times c = 49\,975 \times 0,1 \times 6,2 \cdot 10^{-5} = 0,31$

Or, en exploitant notre courbe et en calculant l'absorbance à l'aide de l'expression (1), nous trouvons 0,21, ce qui est bien inférieur à la valeur attendue. Nous avons longtemps recherché les causes de ce décalage mais les causes possibles d'erreurs nous paraissaient multiples : électronique, courbe mal interprétée. Nous avons fini par reprendre nos « bases » et refaire des mesures avec notre colorant et notre colorimètre « classique » du lycée. Nous avons, pendant les vacances d'octobre, préparés une vingtaine de solutions de bleu de méthylène par dissolution puis par dilution et mesurée l'absorbance de chacune d'entre elles dans une cuve de 1cm.

Grâce à nos mesures rassemblées dans un tableur, nous avons pu tracer la courbe suivante :



Notre erreur s'est révélée à nous rapidement. La relation $A = \epsilon \times \ell \times c$, qui traduit une proportionnalité entre A et c , n'est valable que pour des concentrations inférieures à $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Nous utilisons des solutions trop concentrées pour lesquelles la loi de Beer Lambert n'est pas valide !

Nous avons donc réalisé les mesures d'absorbance à l'aide de notre « colorimètre à goutte » et pour des concentrations inférieures à $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Les courbes et les mesures sont bonnes ! Il y a bien proportionnalité entre l'absorbance déterminée à l'aide de nos courbes et de l'expression (1) et la concentration en colorant. Notre « colorimètre à goutte » semble efficace et fiable et surtout, contrairement à notre « conductimètre à goutte », aucune goutte ne lui échappe!...ce qui nous permet de voir plus loin et de poursuivre notre défi.

Nous sommes le 3 décembre 2019.

VII. Décembre 2019 : l'aventure continue!

(du 5 décembre 2019 au 15 janvier 2020)

Au lendemain de la sélection à la finale des Olympiades le 4 décembre, pour laquelle nous sommes ravis d'avoir été sélectionnés, et de retour au lycée, nous nous sommes réunis afin de faire un point sur la journée de la veille. Nous avons discuté des conseils que nous avons pu recueillir auprès de notre jury à l'issue de notre présentation et avons commencé la rédaction d'un mail de remerciement au rapporteur de notre projet. M. Robin a accepté de nous faire part des erreurs qu'il avait repéré dans le mémoire et nous a encouragé à poursuivre notre projet. Nous nous sommes donc projetés vers l'avenir et avons fixé les objectifs à atteindre pour les prochaines semaines :

1. Amélioration de notre dispositif actuel.

Avant l'arrivée du jury lors de notre présentation à Marne-la Vallée, nous avons eu des difficultés pour nous installer pendant l'heure qui a précédé notre passage. Le dispositif, fragile, nécessite des réglages et de la précision, ce qui est très stressant pour être prêt à temps.

Parmi les points fragiles du dispositif, il y a notamment la lentille, qui permet l'agrandissement de l'image et sa projection au fond de notre boîte. Elle est à peine fixée sur un tube lui-même peu solide de la boîte. Il aurait suffi d'un léger dérèglement pour ternir notre présentation! Nous avons pu récupérer un objectif d'appareil photo dont le moteur « autofocus » était hors d'usage. Nous l'avons solidement fixé à notre dispositif, ce qui permet d'agrandir davantage l'image de la goutte et donc de faciliter le positionnement de la photodiode au fond de la boîte et sur celle-ci.

Malheureusement, la quantité de lumière reçue par la photodiode devient moins importante. Il nous faut alors amplifier davantage le signal... ce qui amplifie aussi les parasites (« 50Hz » principalement). Afin de régler ce énième problème, nous nous sommes rendus à l'ESIEA pour demander conseil quant à la réalisation d'un circuit imprimé. M. Crison nous a fortement conseillé de privilégier les TL082 aux TL081, et plus généralement de réduire la longueur des pistes au maximum. Il nous a proposé de séparer en deux notre montage électronique. La première partie est au plus proche de la photodiode dans la boîte et pré-amplifie le signal qui est ensuite « sorti de la boîte » pour être traité par un deuxième circuit imprimé. En tenant compte de ses conseils, nous sommes en train, de réaliser nos premiers circuits imprimés qui par ailleurs vont contribuer à rendre plus compact notre dispositif.

Un autre problème lié à notre forte amplification est également apparu. Nous avons été surpris en effet de voir au passage des gouttes le signal évoluer par moments. Nous avons alors constaté que cela se produisait lorsque nous nous approchions de la boîte. Notre photodiode étant très sensible aux infrarouges, nous avons alors pensé que nous étions la cause de ces variations. En fait, le tissu noir occultant qui permet l'obscurité dans la boîte, ne l'est pas autant que nous l'imaginions. Nous avons alors triplé l'épaisseur de tissu, ce qui a aussitôt résolu rapidement le problème.

2. Quelle nouvelle manipulation pour répondre à notre objectif ?

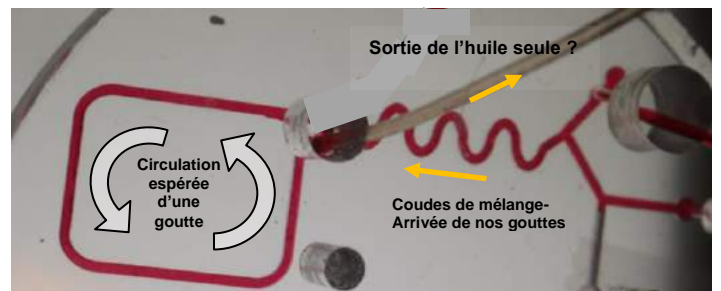
Nous avons renoncé, faute de pouvoir faire fonctionner une cellule millifluidique, à la manipulation évoquée au paragraphe I. Nous avons récemment étudié, en cours de physique-chimie, la cinétique chimique. Aussi avons nous eu l'idée d'utiliser notre dispositif pour étudier l'évolution dans le temps du contenu d'une goutte.

La transformation étudiée doit faire intervenir une espèce colorée, comme le bleu de méthylène. Par chance, il se trouve que ce colorant peut réagir avec une solution d'acide ascorbique. Cette transformation est rapide si les solutions sont suffisamment concentrées. On a donc envoyé nos deux réactifs et formé des gouttes de mélange réactionnel. Après l'homogénéisation dans les coudes, elles se déplacent dans notre canal, entraînées par l'huile. Comme la vitesse des gouttes est constante, leur position le long du canal peut nous permettre de déterminer la durée de la transformation depuis l'homogénéisation de la goutte. Si nous produisons des gouttes à intervalles de temps réguliers, nous observons un chapelet de gouttes, chacune d'entre elles correspondant à un stade d'évolution du mélange réactionnel. Si nous sommes capables de déterminer la composition de chaque goutte le long du chapelet, nous serons donc capables de suivre l'évolution au cours du temps de la transformation chimique. Malheureusement, notre dispositif n'est pas très adapté ici. Il faudrait en effet:

- Soit une dizaine de couples « laser-photodiode » réglés pour déterminer le contenu d'une goutte en diverses positions le long du canal, ce qui nous semble difficile à mettre en place.
- Soit se limiter à notre seul couple « laser-photodiode » actuel et déplacer notre cellule millifluidique à l'aide de la platine du microscope, afin de viser différents endroits du canal. Cette dernière méthode nous paraît encore difficile car il faudrait à chaque pointage procéder à des réglages, ce qui demanderait beaucoup de temps. Par ailleurs, La longueur du canal faisant entre 5 et 10 cm, nous serions limités avec cette méthode à l'étude cinétique de réactions rapides ou très rapides.

Une autre idée beaucoup plus séduisante nous motive actuellement.

Nous avons pensé graver un canal en forme de boucle dans laquelle une goutte (ou plusieurs) circulerait aussi longtemps que nous le souhaitons. Notre goutte serait transportée dans la boucle par de l'huile, notre milieu porteur. A la fin du tour, nous avons pensé à introduire un canal de sortie, qui serait exclusivement réservé à la sortie de l'huile. En effet, il ne faut pas que les gouttes remontent par ce canal, mais tournent sur la boucle. Avec des doutes sur la faisabilité de notre idée, nous sommes allés à l'ESIEA pour usiner notre circuit.

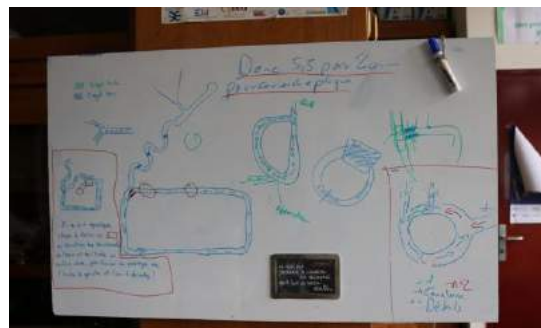


Notre essai de cellule. Pour visualiser les canaux, nous les avons remplis ici d'une solution colorée en rouge.

Revenus dans notre atelier, nous nous sommes empressés de tester cette nouvelle cellule. Nos craintes étaient fondées ; les fluides vont directement dans le canal sans même avoir fait le tour ! Nous avons appris, dans la douleur, ce qu'était une résistance hydrodynamique. Les fluides privilégient en effet le chemin le moins résistant et donc comme nos canaux ont tous la même section, le chemin le plus court. Nous nous sommes alors évertués et avons noirci le tableau blanc de notre atelier pour trouver une solution avant de nous rendre compte que ce projet était sans doute irréalisable. Nous avons appris en effet qu'il y a une forte similitude entre les circuits millifluidiques et électriques. Dans un circuit électrique, les électrons se déplacent dans le sens des potentiels croissant (le courant dans le sens des potentiels décroissants). Dans nos circuits millifluidiques, les fluides se déplacent dans le sens des pressions décroissantes. Espérer faire tourner la même goutte dans un circuit revenait à relier le tuyau d'arrivée du tuyau de sortie... bref l'équivalent d'un court-circuit en électricité !

Nous avons donc encore renoncé, mais tant qu'il y a de l'idée, il y a de l'espoir et nous avons encore des idées !

Autant il est impossible de faire circuler les mêmes électrons dans un circuit en boucle en électricité, autant les mêmes électrons peuvent osciller si l'on utilise un générateur alternatif. Nous voulons faire de même avec nos gouttes en faisant circuler alternativement nos gouttes dans le canal. Cette nouvelle idée nous semble très encourageante car si nous pouvons faire osciller la même goutte dans un canal avec une bonne périodicité et pendant une durée presque indéfinie, nous pouvons espérer mesurer à intervalle de temps régulier le contenu d'une goutte et étudier toute cinétique, qu'elle soit de courte durée ou très longue.



Nos idées sur notre tableau à l'atelier

Par ailleurs notre dispositif actuel avec un seul couple laser-photodiode préalablement réglé conviendrait parfaitement. Nous avons commandé un moteur péristaltique qui, nous l'espérons, va répondre à nos attentes...

Enfin, nous avons contacté M.Jacques Leng, directeur adjoint du laboratoire de l'Avenir à l'Université de Bordeaux. A notre grand plaisir, il a accepté d'échanger avec nous par « Skype » à propos de notre projet. Nous devons échanger avec lui, demain 16 janvier. Nous avons une foule de questions à poser à ce spécialiste de la microfluidique.

... Il est temps de rendre ce mémoire.

Conclusion

Nous avons pu constater depuis plus d'un an maintenant, la difficulté et le temps nécessaire afin de résoudre les problèmes inattendus qui se posent à nous. Nous cherchons, essayons, ratons, recommençons... Mais nous avons toujours gardé espoir car, comme on peut le lire sur une petite pancarte fixée au mur de l'atelier par une ancienne élève : « Ce n'est pas parce que la situation est désespérée qu'il faut se laisser abattre ! ».

Nous pensons avoir découvert ce qu'était au quotidien la recherche scientifique. Ce projet nous apporte de nouvelles compétences et connaissances. Nous nous perfectionnons en physique, en chimie, découvrons l'électronique, l'électricité... Nous sommes très satisfaits d'avoir enfin mis au point un moyen de mesure fiable de l'absorbance d'une goutte, ce qui va nous permettre d'étudier une réaction chimique faisant intervenir une espèce colorante... à l'échelle d'une goutte!

Si nous parvenons à notre objectif, nous aurons créé une cellule peu chère, peu encombrante, permettant de réduire les quantités de réactifs utilisées lors d'une manipulation au lycée. Nous aurons ainsi apporté notre petite contribution afin de permettre aux sciences d'être plus respectueuses de l'environnement.

Bibliographie-Webgraphie

- [1] [Mémoire des olympiades, que peut-nous apprendre une simple goutte?](#)
- [2] [Notice image J](#)
- [3] [Article de l'université de Toulouse](#)
- [4] "Ce que disent les fluides" Edition Belin-Pour la Science (pages 10 et 11)
- [5] [Wikipédia, montage avec amplificateur opérationnel](#)
- [6] [Notice de notre photodiode](#)
- [7] Nathan, Physique-Chimie, Terminale S, Tome 2, Annexe 1

Nous avons réalisé également un blog : atelier-scientifique-rousseau.blogspot.com

Annexes

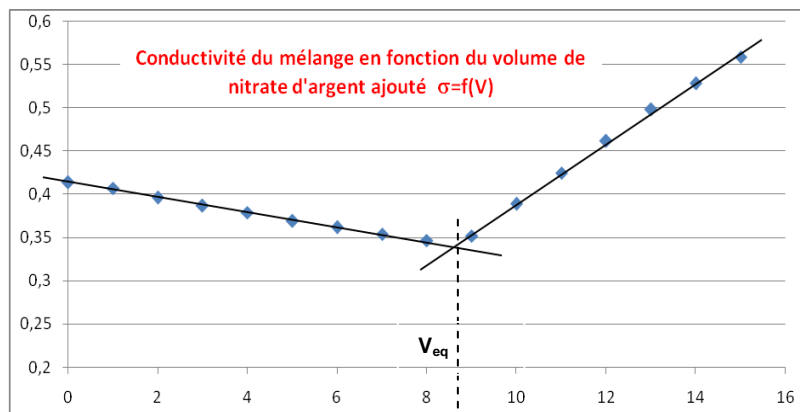
Annexe 1 : Comment déterminer la concentration en sel d'un sérum physiologique?

Annexe 2 : Quel récipient pour une goutte ? Complément

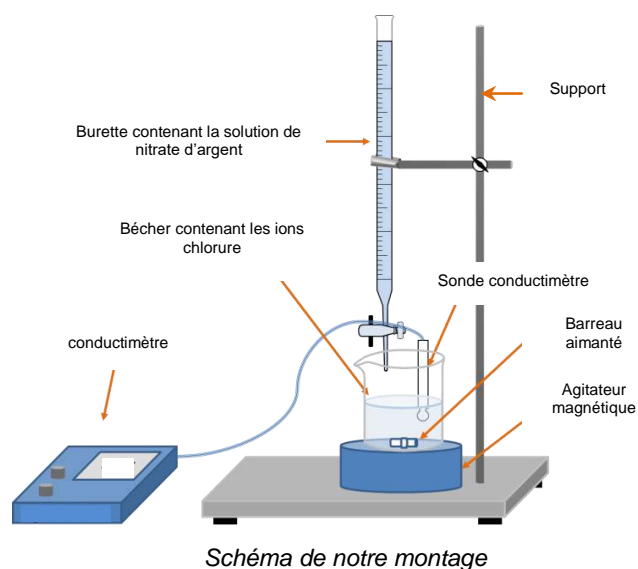
Annexe 3 : Comment préparons-nous une plaque de PDMS?

Annexe 1

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



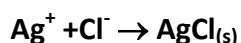
Courbe représentant la conductivité σ du mélange en fonction du volume de nitrate d'argent ajouté V_{AgNO_3} .



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 $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 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 argent ajoutés 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.

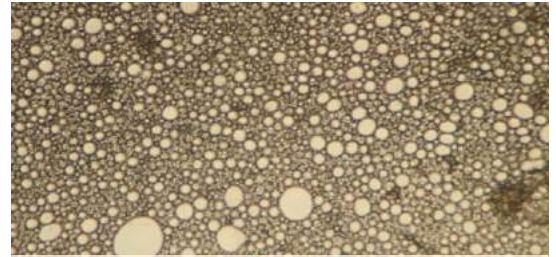
Annexe 2 Quel récipient pour une goutte ? Complément

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.



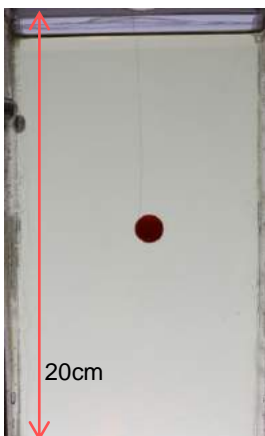
Notre mayonnaise au microscope

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.



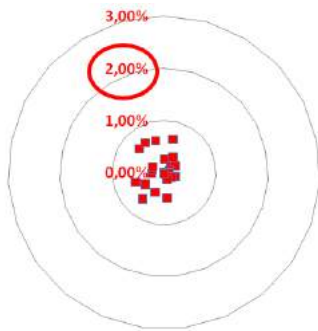
Notre bille de référence dans notre cuve à faces parallèles remplie d'huile

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.

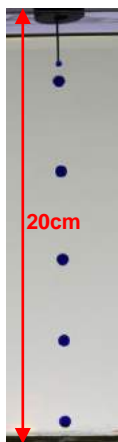
Par exemple si pour une mesure du diamètre, on trouve $D_1=0,985\text{cm}$ alors l'écart relatif est :

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

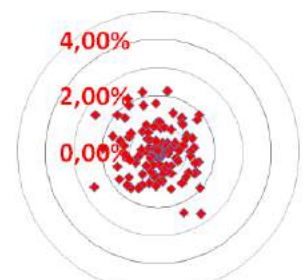
On remarque que toutes nos mesures sont très proches de la valeur moyenne (écarts tous inférieurs à 1%). Nous pensons à plusieurs erreurs possibles pour justifier ces écarts faibles mais non nuls ! Peut-être est-ce :

- ✓ 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.

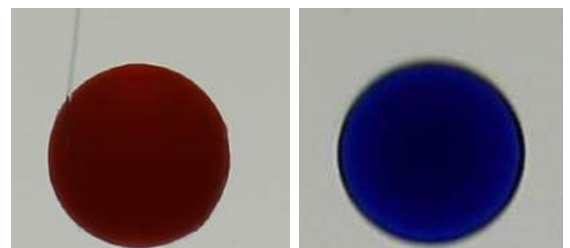


Nous avons pris une vingtaine de photos contenant 5-6 gouttes, ce qui au total représente une centaine de gouttes et donc de mesures. La répartition selon la même méthode que précédemment donne une dispersion des diamètres mesurés un peu plus grande qu'avec notre bille test, mais aucun des écarts n'excède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



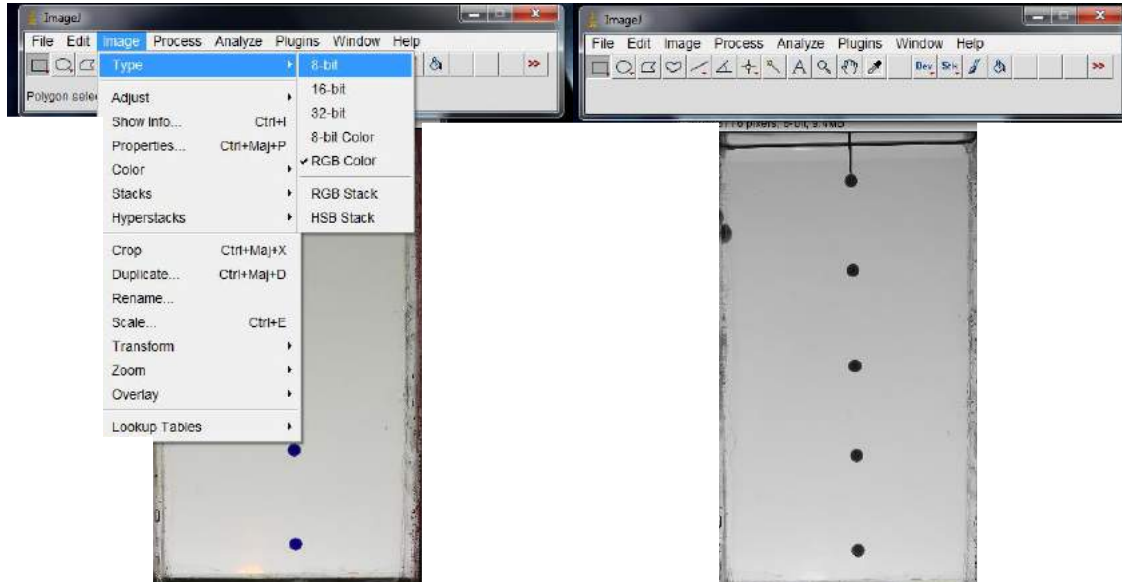
La bille de référence à gauche aux contours très contrastés et la goutte bleue dont les contours le sont moins.

mouvement, ce qui complique la prise d'image.

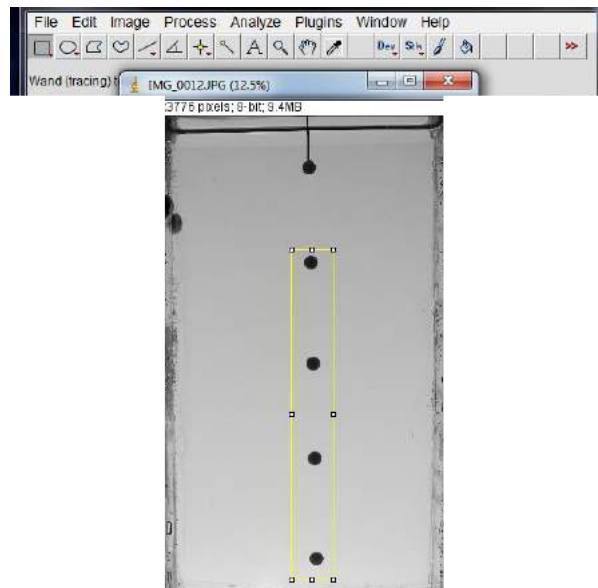
Malgré ces remarques, nous pensons avoir trouvé le moyen de produire et d'isoler des milliréacteurs stables, de volume identique.

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

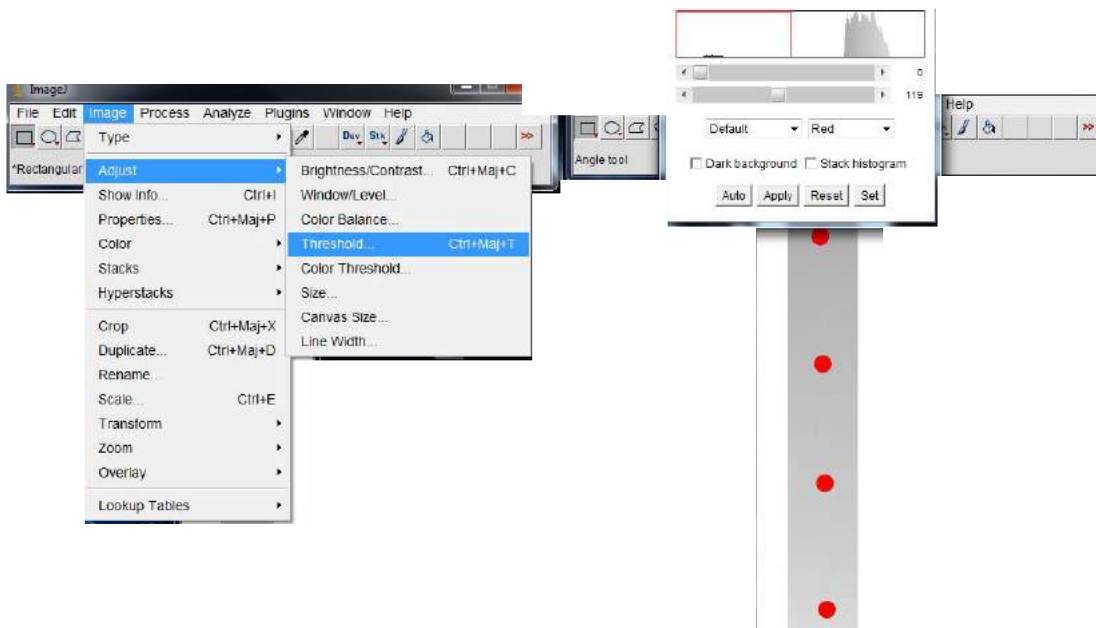
Première étape : Nous « passons » nos images au niveau de gris en 8 bits soit 2^8 nuances de gris pour chacun des pixels. C'est-à-dire que nos pixels peuvent avoir chacun 256 nuances de gris ; blanc et noir compris.



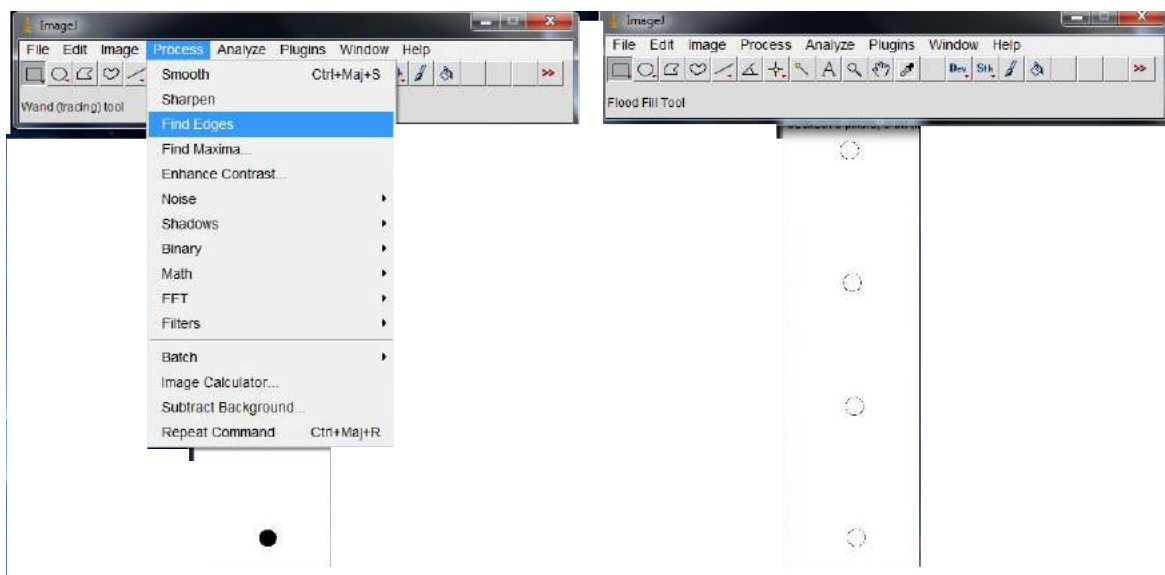
Deuxième étape : Nous « rognons » notre image afin de sélectionner seulement les gouttes qui nous intéressent. Ici, la goutte qui n'est pas totalement détachée de son « support » est inutilisable. En effet, l'aiguille nous gênera pour l'analyse de notre goutte puisqu'elle sera prise en compte par le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



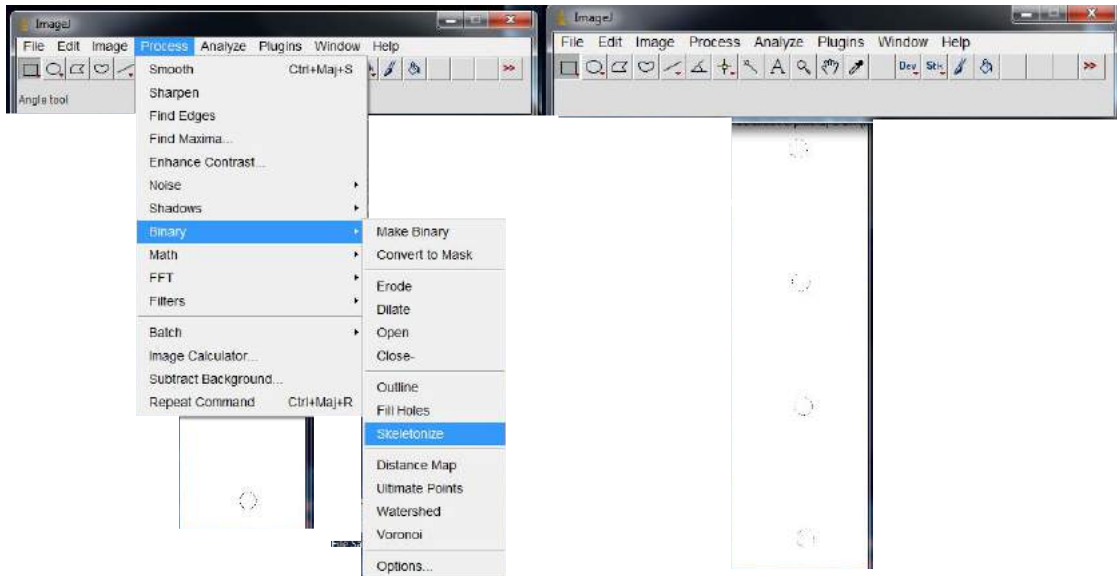
Troisième étape : Nous « binarisons » les images en ajustant le seuil de binarisation afin que nos images puissent être analysées. Cette étape est indispensable pour que le logiciel puisse analyser nos gouttes. Cela lui permet de séparer les particules entre elles (ici, les gouttes d'eau sont séparées de l'huile).



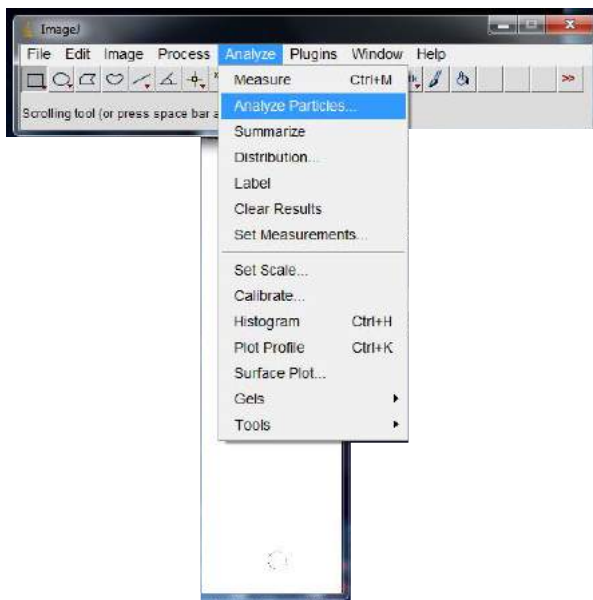
Quatrième étape : Nous détectons les contours de nos gouttes pour que le logiciel puisse les analyser. Cela lui permettra d'effectuer les mesures qui nous seront utiles.



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.



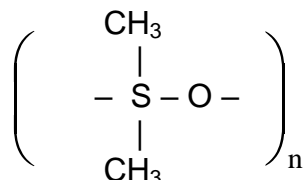
File	Edit	Font	Results																				
1	Area	Mean	StdDev	Mode	Min	Max	X	Y	XM	YM	Perim	BX	BY	Width	Height	Major	Minor	Angle	Circ	Feret	IntDen	Median	Skew
1	9431	8.301	45.256	0	0	265	156.584	102.712	156.650	102.933	361.505	101	48	111	109	110.386	109.781	177.215	0.907	111.503	79285	0	5.268
2	9346	8.322	45.310	0	0	265	173.008	893.287	173.359	893.493	359.505	117	839	111	108	110.192	109.001	0.612	0.909	111.400	77775	0	5.261
3	9144	8.394	45.500	0	0	265	186.396	1632.430	186.593	1632.580	355.505	131	1579	110	107	109.523	106.302	1.421	0.909	110.687	76755	0	5.296
4	8996	8.476	45.715	0	0	265	198.742	2416.414	199.975	2416.630	352.876	144	2363	109	106	106.716	105.348	1.648	0.909	110.027	78245	0	5.207

Annexe 3

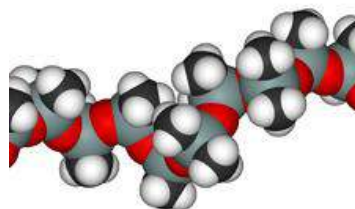
Comment préparons-nous une plaque de PDMS?

Comment réaliser une plaque de PDMS en dix étapes?

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



Formule semi développée du PDMS

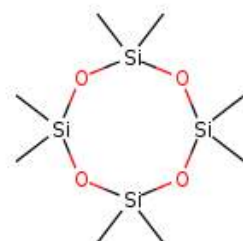


Modèle moléculaire d'une partie de la molécule de PDMS

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.

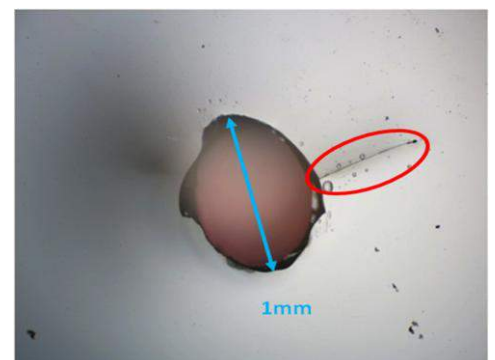


7. Une fois toutes les bulles retirées, le moule est placé à l'étuve à 80° pendant une heure afin d'accélérer la réticulation. Le fabricant recommande 24 heures à 23°C, 4 heures à 65°C, 1 heure à 100°C ou 15 minutes à 150°C. Il nous serait donc aussi possible de simplement le laisser à température ambiante 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.