

**Objectifs du TP**

- Mesurer une conductance et tracer une courbe d'étalonnage pour déterminer une concentration.
- Procéder à l'évaluation d'une incertitude-type par une autre approche que statistique (évaluation de type B).
- Simuler, à l'aide d'un langage de programmation, un processus aléatoire illustrant la détermination de la valeur d'une grandeur avec incertitudes-types composées

**I. Problématique**

Axel souffre d'une conjonctivite. Le médecin lui prescrit du sérum physiologique pour effectuer des lavages oculaires. En fouillant dans son armoire à pharmacie, Axel trouve un flacon de sérum physiologique sur lequel figure une date de péremption : 08/2019.

*Ce sérum est-il encore efficace ?*

**DOCUMENTS MIS A DISPOSITION**

**Document 1 : Le sérum physiologique**

Le sérum physiologique est une solution pharmaceutique utilisée pour nettoyer les yeux, le nez ... Elle contient de l'eau et du chlorure de sodium.

Le pourcentage en masse de chlorure de sodium ( $Na^+, Cl^-$ ) est indiqué sur chaque flacon : 0,9 % c'est-à-dire que 100 g de sérum physiologique contiennent 0,9 g de chlorure de sodium.

Données :  $M(NaCl) = 58,44 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $\rho_{\text{sérum}} = 1,00 \text{ g.mL}^{-1}$ .

**SERUM PHYSIOLOGIQUE**

*Hygiène nasale et ophtalmologique quotidienne*

Solution de chlorure de sodium à 0,9% fabriquée en conditions stériles

30 unidoses de 5 mL

**Document 2 : Concentrations massique et molaire d'un soluté dans un solvant**

La concentration massique  $C_m$  d'un soluté en solution (en  $\text{g.L}^{-1}$ ) est liée à sa concentration molaire  $C$  (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) et à sa masse molaire  $M$  (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ) par la relation :

$$C_m = M \times C$$

**Document 3 : Dosage par étalonnage conductimétrique**

Le **dosage par étalonnage** est une méthode qui repose sur l'utilisation de **solutions étalons** (de différentes concentrations connues) et d'un conductimètre. En reportant sur un graphique les valeurs mesurées de  $\sigma$  en fonction des valeurs de la concentration,  $\sigma = f(C)$  et en modélisant ces résultats par une relation mathématique adéquate on obtient **une courbe d'étalonnage**.

La courbe d'étalonnage ainsi obtenue permet de déterminer avec précision la **concentration inconnue** d'une solution à partir de la valeur de la conductivité mesurée pour cette solution.

#### Document 4 : Conductivité et loi de Kohlrausch

La conductivité  $\sigma$  d'une solution ionique traduit sa capacité à conduire le courant électrique. Elle s'exprime en Siemens par mètre ( $S \cdot m^{-1}$ ).  $\sigma$  dépend de la nature et de la concentration des ions présents.

#### Loi de Kohlrausch

Pour des solutions suffisamment diluées la conductivité  $\sigma$  d'une solution, s'écrit :  $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$   
 $[X_i]$  concentration en  $mol \cdot m^{-3}$  de chaque ion  $X_i$  et  $\lambda_i$  conductivité molaire de l'ion  $X_i$  en  $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ .

#### Exemple :



Dissolution de chlorure de sodium dans de l'eau :  $NaCl_{(s)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

$\sigma = \lambda_{Na^+} \cdot [Na^+] + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-] = C_{NaCl} \times (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-})$ , avec  $[Na^+] = [Cl^-] = C_{NaCl}$ . Cette expression fait apparaître une proportionnalité entre la conductivité  $\sigma$  et la concentration  $C_{NaCl}$  notée plus simplement :

$$\sigma = k \times C_{NaCl}$$

#### Document 5 : Utilisation d'un conductimètre

Lorsque l'on utilise un conductimètre, il faut respecter certaines règles :

-  Laver la cellule de conductimétrie avec de l'eau distillée et essuyer la cellule
-  Mesurer les conductivités des solutions par ordre croissant des concentrations

#### Document 6 : Matériel

- Bécher de 150 mL et fiole jaugée à 50 mL
- Pipettes jaugées à 5, 10 et 20 mL
- Solution mère  $S_0$  de chlorure de sodium de concentration  $C_0$
- Sonde conductimétrique et console CAMPUS
- Ordinateur équipé du logiciel LatisPro et de l'éditeur de script Edupython

1. Faire émerger la problématique. **APP**

.....

2. En vous appuyant sur les documents mis à disposition, élaborer un protocole expérimental pour répondre à la problématique. **ANA**

*Indication : La solution commerciale étant trop concentrée, le contrôle qualité sera réalisé sur une solution de sérum physiologique diluée 20 fois.*

.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....

## II. Etude de la variabilité des grandeurs mesurées et évaluation des incertitudes




### Document 7 : Méthode de Monte-Carlo

On dispose d'une solution mère  $S_0$  de chlorure de sodium préparée par dissolution d'une masse  $m = 584 \text{ mg}$  de  $\text{NaCl}_{(s)}$  ( $M = 58,44 \text{ g.mol}^{-1}$ ) dans une fiole jaugée de volume  $V_0 = 500,00 \text{ mL}$ .

$$C_0 = \frac{m}{M \times V_0}$$

On cherche à évaluer l'incertitude-type de  $C_0$ . La méthode de Monte-Carlo permet d'étudier la variabilité de  $C_0$  sans utiliser la relation de propagation des incertitudes. Cette variabilité est expliquée par différentes incertitudes qui s'accumulent tout au long du protocole : incertitudes de la pesée, de la masse molaire et de la fiole jaugée dans le cadre de la dissolution réalisée.

On prendra :

-  Pesée :  $u(m) = 1 \text{ mg}$
-  Masse molaire :  $u(M) = 0,01 \text{ g.mol}^{-1}$
-  Fiole jaugée :  $u(V_0) = 0,00025 \text{ L}$

Un jeu de données ( $m, M, V_0$ ) est tiré au sort (tirage avec écarts-types connus selon une loi normale) pour calculer  $C_0$ . La procédure est répétée 10000 fois. On calcule la moyenne et l'écart-types  $u(C_0)$ .

### Document 8 : Extrait du programme « Cf.py » à compléter

```
#-----Partie du script à compléter par Les élèves-----
numero=... # Solution fille i (i compris entre 1 et 5)

# Prélèvement du volume Vm de solution mère :
coef_5=... # nombre de prélèvements réalisés avec la pipette jaugée à 5mL (0, 1 ou 2)
coef_10=... # avec la pipette jaugée à 10mL (0, 1 ou 2)
coef_20=... # avec la pipette jaugée à 20mL (0, 1 ou 2)

#Volume de fiole utilisée (inscrire 1 pour la fiole utilisée, 0 pour l'autre)
Nfiole50=...
Nfiole100=...
```

3. Ouvrir qui permet de calculer la **valeur moyenne** et l'**incertitude-type** de la concentration molaire de  $S_0$  par la méthode de Monte-Carlo. Exécuter le notebook sur capytale 76c1-1893903. A partir de l'affichage de la console exprimer  $C_0$  et  $u(C_0)$  en conservant le bon nombre de décimales. **REA**
- .....
- .....

4. Selon la même méthode on peut déterminer la concentration moyenne et l'incertitude-type pour chaque solution de la gamme étalon. Ouvrir le le notebook sur Capytale f625-1886927 dont un extrait apparait dans le **document 8**. A l'aide du programme compléter le tableau ci-dessous (excepté la dernière ligne). **REA**

*Attention : Exécuter le programme autant de fois qu'il y a de solutions filles en prenant soin de compléter au préalable les pointillés (lignes 28, 31, 32, 33, 36 et 37 du script).*

<b>Solution étalon</b>	<b>S<sub>1</sub></b>	<b>S<sub>2</sub></b>	<b>S<sub>3</sub></b>	<b>S<sub>4</sub></b>	<b>S<sub>5</sub></b>
Facteur de dilution : $f = \frac{V_{\text{fille}}}{V_{\text{mère}}}$					
$V_{\text{mère}}$ (mL)	10	15	20	30	40
$V_{\text{fille}}$ (mL)	50	50	50	50	50
$C_{\text{fille}}$ (mol.L <sup>-1</sup> )					
$u(C_{\text{fille}})$ (mol.L <sup>-1</sup> )					
$\sigma$ (mS.cm <sup>-1</sup> )					

### III. Mise en œuvre du protocole expérimental

5. Mettre en œuvre le protocole expérimental. Compléter la dernière ligne du tableau et relever l'équation du modèle constituant la courbe d'étalonnage  $\sigma = f(C)$ . **REA**
- .....
- .....

La méthode de Monte-Carlo permet également de déterminer l'incertitude-type portant sur le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine de la droite modélisée et d'en déduire si « 0 » est compatible avec l'ordonnée à l'origine.

**Démarche :**

- 1) Evaluation des incertitudes-type (de type B) :  $u(m)$ ,  $u(M)$ ,  $u(V_0)$ ,  $u(V_{\text{fille}})$ ,  $u(V_{\text{mère}})$  et  $u(\sigma)$ .
- 2) Prise au hasard d'un jeu de données pour  $m$ ,  $M$ ,  $V_0$ ,  $V_{\text{fille}}$ ,  $V_{\text{mère}}$  et  $\sigma$ .
- 3) Régression linéaire liée à ce jeu de données.
- 4) Répétition de cette procédure 100 000 fois pour obtenir la moyenne et l'écart-type de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

6. Ouvrir le notebook sur Capytale 13a9-1887190. Compléter la **ligne 26** du script en indiquant les valeurs de  $\sigma$  mesurées pour la gamme de solutions étalons. Exécuter le programme. Exprimer la pente, l'ordonnée à l'origine et les incertitudes-types. La valeur « 0 » est-elle compatible avec l'ordonnée à l'origine ? La loi de Kohlrausch est-elle vérifiée ? **VAL**

.....

.....

.....

#### IV. Réponse à la problématique

7. Mesurer la conductivité de l'échantillon de sérum physiologique dilué,  $\sigma_{dilué}$ . Par report de point, déterminer graphiquement la concentration molaire de l'échantillon de sérum physiologique, celle-ci est notée  $C_{dilué}$ . **REA**

.....

*La méthode de Monte-Carlo nous permet à ce stade d'évaluer la moyenne et l'incertitude-type de la concentration massique en NaCl du sérum physiologique ( $C_{m,exp}$  et  $u(C_{m,exp})$ ).*

##### Démarche :

- 1) Pour chacune des 10 000 droites de régression issues de données aléatoires, il est possible d'effectuer un report de point : on obtient un jeu de 10 000 données pour  $C_{dilué}$ .
- 2) Prise au hasard d'un jeu de données pour  $M, V_{sérum}$  (volume de sérum contenu dans une dosette) et  $V_{fiolle}$  (volume de la fiole utilisée pour diluer 20x le sérum physiologique).
- 3) Détermination de la concentration massique en NaCl du sérum physiologique.
- 4) Répétition de cette procédure 10 000 fois pour obtenir la moyenne et l'écart-type de  $C_{m,exp}$ .

8. Ouvrir le programme notebook sur Capytale f1f5-1887316 Compléter les **lignes 27 et 30** du script en indiquant les valeurs de  $\sigma$  mesurées pour la gamme de solutions étalons ainsi que  $\sigma_{dilué}$  et  $u(\sigma_{dilué})$  déterminées pour l'échantillon. Exécuter le programme. Exprimer  $C_{m,exp}$  et  $u(C_{m,exp})$ . **VAL**

.....

.....

9. Exprimer la concentration massique  $C_{m,att}$  (en  $g.L^{-1}$ ) du sérum physiologique et répondre au questionnement initial. **APP, VAL**

.....

.....

## Compétences mis en oeuvre

		oui	bof	non
APP	<b>Je sais m'approprier les informations issues des documents</b>			
	Je sais formuler une problématique.			
	Je sais exprimer la concentration massique en $NaCl$ du sérum commercial.			
ANA	<b>Je sais élaborer un protocole expérimental</b>			
	Je sais élaborer un protocole expérimental pour répondre à une problématique.			
REA	<b>Je sais réaliser des mesures et évaluer des incertitudes</b>			
	Je sais exécuter un programme python et exprimer $C_0$ et $u(C_0)$ avec le bon nombre de décimales.			
	Je sais déterminer les valeurs de $C_f$ et de $u(C_f)$ pour chaque solution étalon par la méthode de Monte-Carlo.			
	Je sais préparer une gamme de solutions filles par dilution d'une solution mère de concentration connue.			
	Je sais construire une courbe d'étalonnage en modélisant des données expérimentales issues de mesures de conductivité.			
	Je sais déterminer graphiquement, la concentration molaire en $NaCl$ d'un échantillon.			
VAL	<b>Je sais valider des résultats expérimentaux</b>			
	Je sais vérifier si la valeur « 0 » est compatible avec l'ordonnée à l'origine en utilisant la méthode de Monte-Carlo.			
	Je sais utiliser la méthode de Monte-Carlo pour exprimer $C_{m,exp}$ et $u(C_{m,exp})$			
	Je sais répondre au questionnaire initial.			
COM	<b>Je sais communiquer à l'écrit</b>			
	Je sais rédiger de façon claire et utiliser un vocabulaire scientifique précis et adapté.			