

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION 2015

SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE LABORATOIRE

Épreuve expérimentale

Durée : 4 heures

Calculatrice autorisée

ETUDE D'UN GEL ECHOGRAPHIQUE

L'épreuve comporte deux parties :

Partie I. Physique

ETUDE DE LA VISCOSITE D'UN GEL ECHOGRAPHIQUE

Partie II. Chimie

ANALYSE DE LA COMPOSITION D'UN GEL ECHOGRAPHIQUE

Ce sujet comporte 16 pages, y compris celle-ci.

Les annexes nécessaires pour répondre aux différentes questions sont rassemblées dans un dossier à disposition du candidat.

Un **cahier de laboratoire** sera à remplir tout au long de l'épreuve. Le candidat y consignera les manipulations effectuées (à l'aide de schémas annotés par exemple), les observations ainsi que les calculs nécessaires à l'exploitation des résultats. Ce cahier sera un **support** lors des **appels obligatoires** inscrits dans l'énoncé et permettra au candidat de conclure sur les manipulations effectuées.

Il est rappelé que le candidat doit agir en autonomie et faire preuve d'initiative tout au long de l'épreuve. Toutefois, en cas de difficulté, le candidat peut, de lui-même, solliciter un examinateur. Celui-ci peut intervenir à tout moment s'il le juge utile.

Etude d'un gel échographique

L'échographie est une méthode d'imagerie médicale qui utilise des ultrasons pour visualiser de nombreux organes de l'abdomen (foie, rate, pancréas, reins, vessie), du cou (thyroïde), ainsi que les vaisseaux sanguins, les ligaments et le cœur. Elle est également utilisée pendant la grossesse, afin de s'assurer du bon développement du fœtus.

Du fait de son caractère non invasif, cette technique d'imagerie a connu un développement rapide et est devenue une technique privilégiée de diagnostic utilisée quotidiennement par les praticiens.

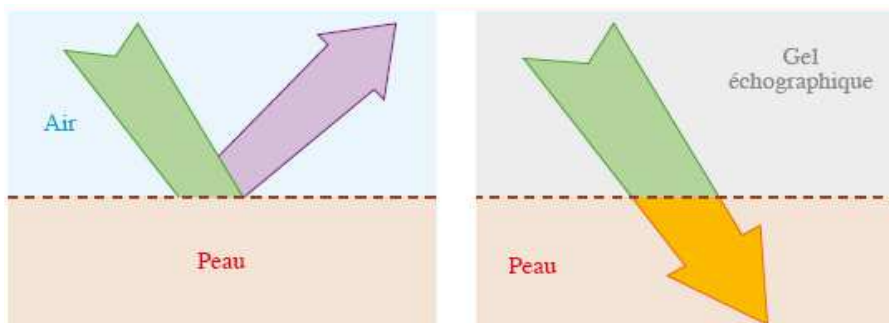


Pendant l'examen échographique, une sonde est appliquée contre la peau du patient, en face de l'organe à explorer. La sonde est constituée de plusieurs émetteurs-récepteurs à ultrasons disposés côte à côte. Les ultrasons émis pénètrent dans les tissus jusqu'à ce qu'ils soient réfléchis par une structure et renvoyés en direction de la sonde. L'écho qui en résulte permet de déterminer :

- la **position** de la structure, par une mesure du temps entre l'émission et la réception des ultrasons,
- la **densité** de la structure, par une mesure des amplitudes des ultrasons émis et réceptionnés.

Dans la pratique, pour éviter la présence d'une couche d'air entre la sonde et la peau du patient, on applique un gel échographique qui a deux buts :

- il permet d'assurer un **meilleur contact** entre la sonde et la peau.
- il permet de réaliser une **adaptation d'impédance**. En effet, la vitesse des ultrasons est beaucoup plus faible dans l'air que dans l'eau (constituant principal des tissus et du gel échographique). Ainsi, en l'absence de gel échographique, le coefficient de réflexion des ondes ultrasonores au niveau de la peau est très élevé et seule une faible portion du signal pénètre dans les tissus. Au contraire, en présence de gel échographique, la majorité du signal ultrasonore pénètre dans les tissus.



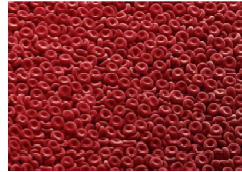
Durant cette épreuve, on se propose d'étudier la viscosité et la composition d'un gel échographique, dont les caractéristiques sont données en annexe 2.

Partie I. Physique

La **viscosité** η d'un fluide peut être définie comme la résistance d'un fluide à son écoulement : lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue et il « colle » à la surface sur lequel on le pose.



Eau



Sang



Huile



Miel

viscosité



$$\eta_{\text{eau}} < \eta_{\text{sang}} < \eta_{\text{huile}} < \eta_{\text{miel}}$$

Dans le cas de l'échographie, il faut que le gel adhère bien à la peau : la caractéristique essentielle selon les praticiens est donc une viscosité élevée ($\eta > 20 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) afin de garantir le confort d'utilisation.

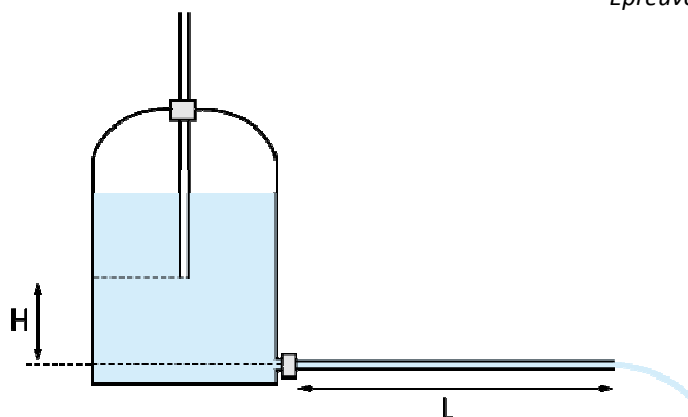
Toutefois, le prix du gel au kilogramme peut varier du simple au double (de 3 euros à 6 euros le litre); Les gels peu chers étant constitués d'une quantité moins importante de polymère gélifiant, ils peuvent donc être considérés comme « dilués ». Cette dilution, si elle n'affecte pas la qualité des images échographiques (puisque le coefficient de réflexion à l'interface gel-peau demeure sensiblement équivalent), diminue en revanche considérablement la viscosité du gel échographique et donc rend l'examen moins aisé.

Le but de cette partie est d'étudier l'effet de la dilution sur la viscosité d'un gel échographique et d'en déduire le « facteur de dilution » d'une solution simulant un gel à bas coût.

1. Détermination de la viscosité d'un fluide : expérience du vase de Mariotte

La mesure de viscosité est réalisée ici à l'aide d'un **vase de Mariotte**, dispositif constitué (cf. figure ci-dessous):

- d'un *réipient* percé d'un orifice dans sa partie inférieure et rempli avec un gel échographique de bas coût
- d'un *bouchon* percé, qui ferme hermétiquement la partie supérieure du récipient
- d'un *tube vertical*, qui passe dans le trou du bouchon, dont on peut régler le niveau H en le faisant coulisser, et à l'extrémité duquel se trouve un *robinet*
- d'un *tube horizontal*, de longueur L, placé dans l'orifice de la partie inférieure.



On peut montrer que si le gel est peu visqueux, le débit massique D_m en sortie du tube horizontal est constant et a pour expression littérale :

$$D_m = \frac{\pi d^4 \rho^2 g H}{128 \times \eta L} \quad \text{avec}$$

$d = 6,0$ mm diamètre du tube horizontal

$g = 9,8$ m.s⁻² accélération de la pesanteur terrestre

H niveau du bas du tube vertical

ρ masse volumique du gel échographique

$L = 50$ cm longueur du tube horizontal

η viscosité du gel échographique dilué

Le débit massique D_m est par ailleurs défini par la masse Δm de liquide qui s'écoule du tube horizontal pendant une durée Δt :

$$D_m = \frac{\Delta m}{\Delta t}$$

Appel P1. À partir du matériel mis à votre disposition, proposer un protocole permettant de vérifier que l'écoulement du vase de Mariotte se réalise bien à débit massique constant.

Mettre en œuvre le protocole.

Appel P2. Présenter, à partir de vos résultats expérimentaux, la détermination du débit massique caractérisant l'écoulement du gel échographique dilué dans le vase de Mariotte. Donner l'incertitude associée à cette mesure.

Appel P3. À partir du matériel mis à votre disposition, proposer un protocole permettant de mesurer la valeur de la masse volumique du gel échographique dilué.

Réaliser la mesure et déterminer cette valeur.

Évaluer l'incertitude associée à cette valeur. Commenter la valeur de la masse volumique du gel dilué en comparant avec les données du fabricant.

Appel P4. Déterminer à partir des résultats expérimentaux, la viscosité du gel échographique de bas coût.

2. Détermination du facteur de dilution du gel échographique bas coût

L'expérience précédente a été réalisée pour différentes dilutions du gel échographique. Une courbe d'étalonnage donnant la viscosité du gel en fonction de la concentration massique en gel a ainsi pu être réalisée à l'aide du logiciel Regressi. Elle est disponible sur le bureau de votre ordinateur dans le fichier :

CourbeEtalonnage.rw3

Appel P5. *Présenter comment, à partir de la courbe d'étalonnage, le facteur de dilution du gel échographique bas coût peut être déterminé. Commenter le résultat obtenu.*

Partie II. Chimie

Dans cette partie, on souhaite vérifier la composition du gel Heltis Line dont la composition est donnée dans l'annexe 2.

On se propose de vérifier le taux de triéthanolamine contenue dans le gel, puis d'identifier l'antiseptique présent dans le gel.

1. Dosage de la triéthanolamine contenue dans le gel

a. Dosage direct ou dosage en retour ?

Afin d'assurer sa neutralité, de la triéthanolamine est introduite dans la composition du gel. On souhaite vérifier le taux de triéthanolamine annoncé par le fabricant.

On donne, dans l'annexe 3, les courbes de titrage pH-métrique d'une solution de triéthanolamine par de l'acide chlorhydrique et d'une solution de chlorure de triéthanolammonium par de la soude.

Appel C1. En considérant l'espèce majoritaire prédominante au pH du gel, expliquer, en vous appuyant sur les courbes de titrage pH-métrique, pourquoi le titrage direct du gel n'est pas possible.

On se propose donc d'effectuer un dosage en retour.

b. Dosage en retour

Le principe général du dosage en retour est illustré par un exemple dans l'annexe 4. Pour réaliser le dosage en retour, on dispose de :

- 20 g de gel
- une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration molaire égale à $1,02 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- de l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration molaire égale à $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Appel C2. Proposer un protocole permettant de doser la triéthanolamine dans le gel. On raisonnera sur un volume équivalent attendu de 15 mL.

Mettre en œuvre ce protocole.

Appel C3. A partir des résultats expérimentaux, déterminer le pourcentage massique de triéthanolamine dans le gel et commenter le résultat.

c. Etude du conservateur présent dans le gel et de son influence sur le dosage de la triéthanolamine

Afin d'éviter le développement microbien, des conservateurs sont incorporés dans les produits à usage médical. Dans cette famille, on peut citer les parabènes mais aussi les isothiazolinones, qui sont les conservateurs utilisés ici.

Dans le produit fini, les isothiazolinones sont introduites le plus souvent sous forme d'une solution, le Kathon, dont les caractéristiques sont données en annexe.

Appel C4. *A l'aide des annexes et de toutes les solutions et matériel qui vous sembleront nécessaires, proposer comment mettre en évidence l'introduction de la solution de Kathon comme conservateur dans le gel.*

Mettre en œuvre le protocole.

Appel C5. *Expliquer en quoi la présence de Kathon dans le gel permet d'interpréter les résultats obtenus précédemment.*

2. Extraction et identification de l'antiseptique présent dans le gel

Dans la composition du gel, outre les conservateurs, on trouve également, pour des raisons sanitaires, un antiseptique. Dans les antiseptiques couramment utilisés, on trouve l'acide salicylique, l'alcool benzylique et l'eugénol.

On se propose dans cette partie d'extraire l'antiseptique présent dans un échantillon de 20 g de gel échographique.

Pour cela on dissout l'échantillon de gel dans 20 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. La solution obtenue est ensuite extraite à l'aide de 20 mL d'un solvant organique de votre choix.

Appel C6. *A l'aide des données, choisir le solvant le plus adapté pour réaliser cette extraction et détailler le protocole à mettre en œuvre.*

La phase organique obtenue est trop diluée pour pouvoir être analysée dans de bonnes conditions. L'évaporation du solvant réalisé par un examinateur permettra de concentrer suffisamment la solution obtenue en vue de l'analyse CCM.

On dispose de solutions de référence des différents antiseptiques couramment utilisés. Par ailleurs, différentes conditions opératoires ont été testées préalablement afin d'optimiser les rapports frontaux et ainsi faciliter l'identification (voir annexe 8).

Appel C7. *A l'aide des documents fournis, établir et mettre en œuvre le protocole permettant de réaliser cette CCM dans les meilleures conditions et conclure sur la nature de l'antiseptique présent dans le gel.*

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION 2015

SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE LABORATOIRE

Épreuve expérimentale

ANNEXES MISES A DISPOSITION DU CANDIDAT

<u>Annexe 1 : Formulaire pour l'estimation des incertitudes</u>	9
<u>Annexe 2 : Fiche technique du gel Heltis Line</u>	10
<u>Annexe 3 : Courbes de dosage pHmétrique</u>	11
<u>Annexe 4 : Principe du dosage en retour sur l'exemple de l'acide éthanoïque</u>	12
<u>Annexe 5 : Fiche technique du Kathon CG</u>	13
<u>Annexe 6 : Tests caractéristiques des différents ions</u>	13
<u>Annexe 7 : Données et sécurité</u>	14
<u>Annexe 8 : CCM des antiseptiques pour différents éluants</u>	16

Annexe 1: Formulaire pour l'estimation des incertitudes➤ **Méthode de calcul de l'incertitude dans le cas de mesures indépendantes**

x et y sont les grandeurs mesurées expérimentalement dont on connaît les incertitudes.

m est la grandeur à calculer dont on veut estimer l'incertitude.

relation	incertitude
$m = x \times y$	$\frac{U(m)}{m} = \sqrt{\left(\frac{U(x)}{x}\right)^2 + \left(\frac{U(y)}{y}\right)^2}$
$m = \frac{x}{y}$	$\frac{U(m)}{m} = \sqrt{\left(\frac{U(x)}{x}\right)^2 + \left(\frac{U(y)}{y}\right)^2}$

➤ **Estimation de l'incertitude sur le volume contenu dans une fiole**

$$U(V) = \frac{2 \times \text{tolérance}}{\sqrt{3}}$$

fioles jaugées		
capacité nominale (mL)	tolérance	
	classe A (mL)	classe B (mL)
50	± 0,06	± 0,12
100	± 0,10	± 0,20
250	± 0,15	± 0,30

➤ **Estimation de l'incertitude sur la masse mesurée avec la balance**

FICHE TECHNIQUE					
Capacité (g)	200	400	600	1200	6000
Lisibilité (g)	0,01	0,1	0,1	0,1	1
Modes de pesage	g, oz, oz t, dwt, pc			g, oz, ozt, dwt, lb, pc	
Répétabilité (écart type) (g)	0,01	0,1	0,1	0,1	1
Linéarité (g)	±0,01	±0,1	±0,1	±0,1	±1
Gamme de tare	Capacité totale par soustraction				
Capacité de surcharge	103%				
Temps de stabilisation (secondes)	3				

La lisibilité est égale à l'incertitude de lecture de la balance

Annexe 2 : Fiche technique du gel Heltis Line

Présentation extraite du site www.xraystore.fr

Le gel non stérile Heltis Line est utilisé pour l'échographie externe. Le gel Heltis Line est exempt de tout colorant et parfum. Il est hypoallergénique, non irritant et il ne corrode pas les sondes.

Caractéristiques :

- usage possible en échographie 2D et 3D
- sa viscosité permet de réaliser l'examen en condition de confort durable

Composition massique :

Eau déminéralisée : 98,25 %
Polymère vinylique : 0,6 %
Triéthanolamine : 0,55 %
Monopropylène glycol : 0,5 %
Antiseptique : 0,1 %



Autres données :

pH du gel : 6,2

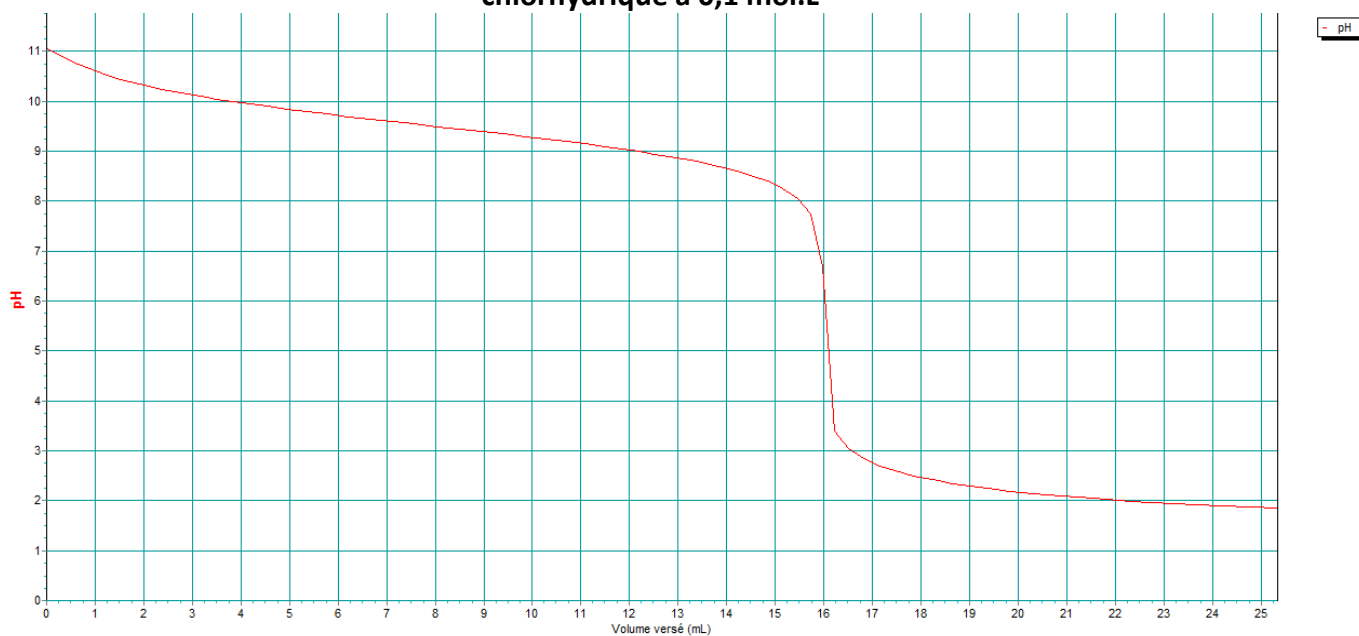
Densité du gel : 1,07

Viscosité du gel : 300 Pa.s

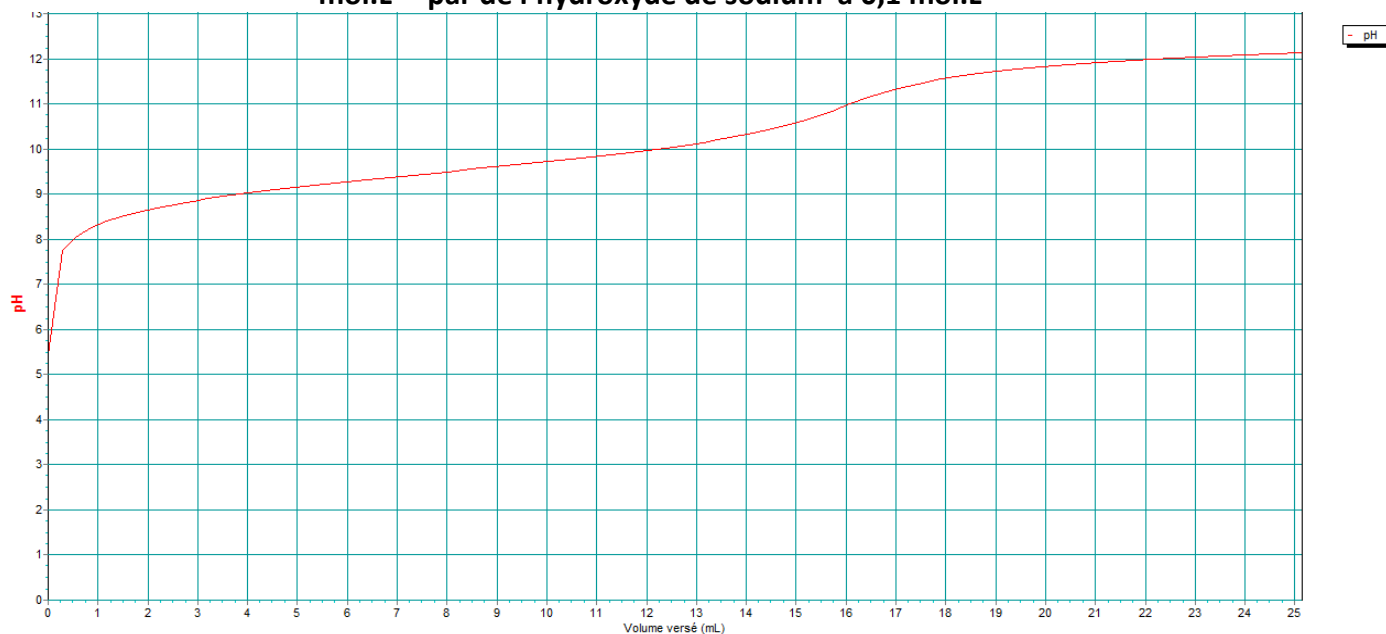
Dans la composition, il y a également présence de 5-chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one et de 2-méthyl-4-isothiazolin-3-one.

Annexe 3 : Courbes de dosage pHmétrique

Dosage pH-métrique de 40 mL de triéthanolamine à $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ par de l'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$



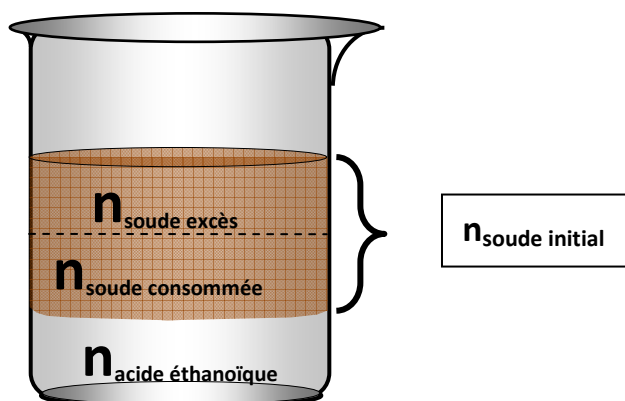
Dosage pH-métrique de 40 mL d'une solution de chlorure de triéthanolammonium à $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ par de l'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$



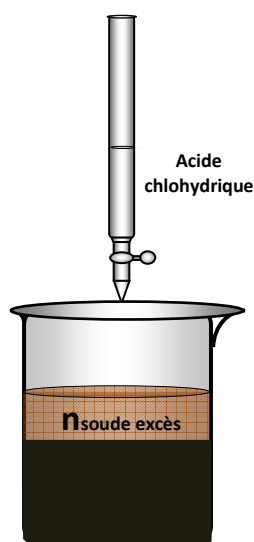
Annexe 4 : Principe du dosage en retour sur l'exemple de l'acide éthanoïque

Une quantité d'hydroxyde de sodium $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ (soude) introduite **en excès** réagit avec l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ que l'on souhaite doser.

La réaction est la suivante : $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$



L'**excès de soude** est dosé par une solution d'acide chlorhydrique.



Le titrage permet de calculer la valeur de $n_{\text{soude excès}}$

Or d'après la réaction entre l'acide éthanoïque et les ions hydroxyde :

$$n_{\text{acide éthanoïque}} = n_{\text{soude consommée}}$$

Par conservation de la matière, la quantité d'ions hydroxyde initiale étant connue précisément, on a la relation suivante :

$$n_{\text{acide éthanoïque}} = n_{\text{soude consommée}} = n_{\text{soude initiale}} - n_{\text{soude excès}}$$

Annexe 5 : Fiche technique du Kathon CG
(<http://www.dow.com/en-us/markets-and-solutions/products/kathonforpersonalcare/kathoncg/>)

Les caractéristiques de la solution sont :

Propriétés physico-chimiques :

pH : 1,7-3,7

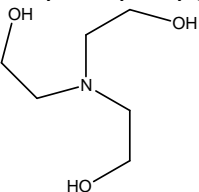
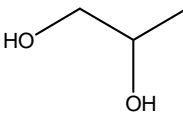
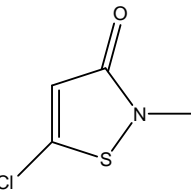
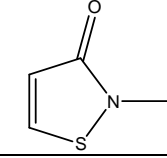
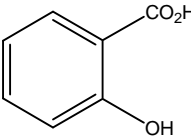
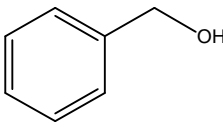

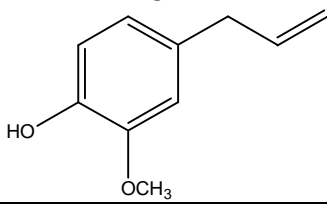


Composition de la solution :





Kathon CG	
Espèces actives	
5-chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one	1,13 %
2-méthyl-4-isothiazolin-3-one	0,37 %
Espèces inertes	
Sels de magnésium (chlorure et nitrate)	23%
eau	Jusqu'à 100 %

Annexe 6 : Tests caractéristiques des différents ions

<i>Ion testé</i>	<i>Réactif</i>	<i>Résultat attendu</i>
Ion magnésium Mg^{2+}	Indicateur NET à pH= 10	Solution rose framboise
Ion chlorure Cl^{-}	Nitrate d'argent Ag^{+}, NO_3^{-}	Formation d'un précipité blanc qui noircit à la lumière
Ion nitrate NO_3^{-}	1) Morceau de cuivre 2) Acide sulfurique $2 H_3O^{+}, SO_4^{2-}$	Dégagement d'un gaz roux (NO_2) toxique et bluissement de la solution

Annexe 7 : Données et sécurité

Nom et formule du composé	Données	Sécurité
Triéthanolamine ou tris(2-hydroxyéthyl)amine 	$M = 149,2 \text{ g.mol}^{-1}$ $pK_a = 9,5$	
Monopropylène glycol 	$M = 76,09 \text{ g.mol}^{-1}$ Aucune propriété acido-basique dans l'eau	
5-chloro-2-méthyl-4- isothiazolin-3-one 	$M = 149,6 \text{ g.mol}^{-1}$	Les concentrations de ces différents constituants étant faibles, seules les précautions d'usage seront prises
2-méthyl-4-isothiazolin-3-one 	$M = 115,2 \text{ g.mol}^{-1}$	
Acide salicylique 	$M = 138,12 \text{ g.mol}^{-1}$ Soluble dans les solvants organiques, peu soluble dans l'eau	
Alcool benzylique 	$M = 108,14 \text{ g.mol}^{-1}$ Soluble dans les solvants organiques, peu soluble dans l'eau	 H 302+332-319 P261-301+312+330-304+340+312- 305+351+338
Eugénol 	$M = 164,20 \text{ g.mol}^{-1}$ Soluble dans les solvants organiques, peu soluble dans l'eau	 H 317-319 P280-305+351+338
Ether diéthylique	$M = 74,1 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{éb}} = 35 \text{ °C}$ $d = 0,708$ Non miscible avec l'eau, miscible avec la majeure partie des produits organiques	 H 336-302-224 P261-233-301+312-210-240-243- 403+235

Dichlorométhane	$M = 84,93 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{éb}} = 40^{\circ}\text{C}$ $d = 1,32$ Non miscible avec l'eau, miscible avec la majeure partie des produits organiques	 H 315-319-335-336-351-373 P 281-201-202-261-305+351+338-309+311
Acétone	$M = 58,1 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{éb}} = 56^{\circ}\text{C}$ $d = 0,783$ Miscible avec l'eau et avec la majeure partie des produits organiques	 H 225-319-336 P 210-261-3058-351-338
Cyclohexane	$M = 84,16 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{éb}} = 80,7^{\circ}\text{C}$ $d = 0,779$ Non miscible avec l'eau, miscible avec la majeure partie des produits organiques	 H225-H304-H315-H306-H410 P210-P261-P273-P301+P310-P331-P501
Acétate d'éthyle	$M = 88,11 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{éb}} = 77^{\circ}\text{C}$ $d = 0,902$ Partiellement miscible avec l'eau, miscible avec la majeure partie des produits organiques	 H225-H319-H336 P210-P261-P305+P351+P338

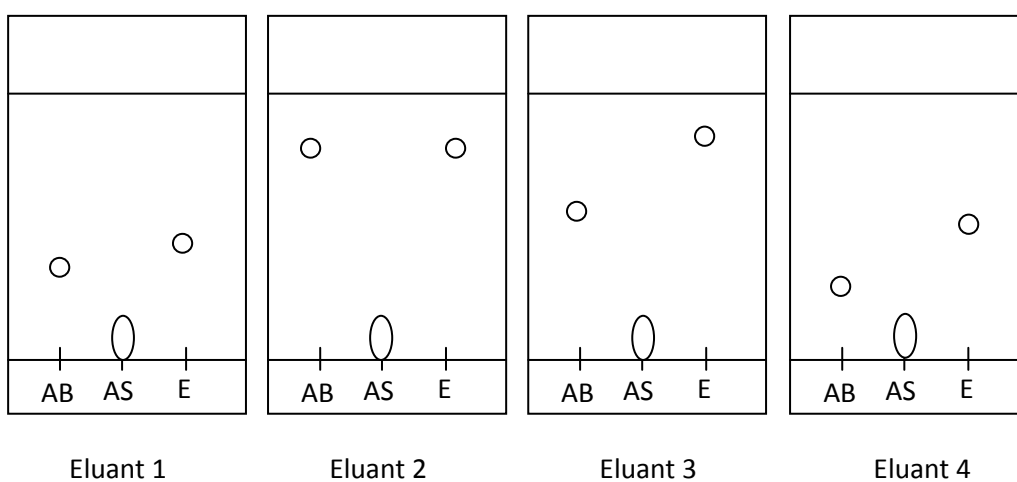
Annexe 8 : CCM des antiseptiques pour différents éluants

éluant 1 : mélange cyclohexane/acétone (3/1)

éluant 2 : mélange cyclohexane/acétone (1/1)

éluant 3 : mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (1/1)

éluant 4 : mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (3/1)



AB : alcool benzylique
AS : acide salicylique
E : eugénol