Travaux pratiques de Biophysique

Filière Sciences de la Vie –S3-

Dosage conductimétrique des ions chlorure dans un lait

Conductimétrie

La conductimétrie est une technique d'analyse quantitative, permettant d'accéder aux concentrations des ions en solution. Cette technique est fondée sur la connaissance de la conductivité **σ** de la solution, grandeur directement liée à la conductance **G** (l'inverse de la résistance **R**), mesurée avec un appareil appelé conductimètre.

Principe de la technique

Conductivité

Dans un métal ou en solution électrolytique (qui contient des ions), la conductivité électrique est la grandeur qui caractérise la facilité avec laquelle les porteurs de charge se déplacent sous l'effet d'une différence de potentiel.

La conductivité d'une solution σ s'écrit sous la forme :

$$\sigma = \sum_{\text{ions i}} c_i \lambda_i \quad \text{en siemens par mètre } (\mathrm{S \cdot m^{-1}} \text{ ou } \Omega^{-1} \cdot \mathrm{m^{-1}})$$

où c_i est la concentration de l'ion i (exprimée en $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$) et λ_i est sa **conductivité molaire ionique** (exprimée en $\mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$).

La conductivité molaire ionique λi rend compte de la capacité qu'a l'ion i en particulier à se déplacer lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel. λ_i dépend de la température et du solvant mais varie aussi avec la concentration de l'espèce i. Cependant, en solution diluée, la conductivité molaire ionique est généralement considérée comme peu différente de sa valeur extrapolée à dilution infinie. On note ainsi λ°_i la conductivité molaire ionique à dilution infinie de l'ion i ou la conductivité ionique molaire limite :

$$\sigma \approx \sum_{\text{ions i}} c_i \lambda_i^\circ$$

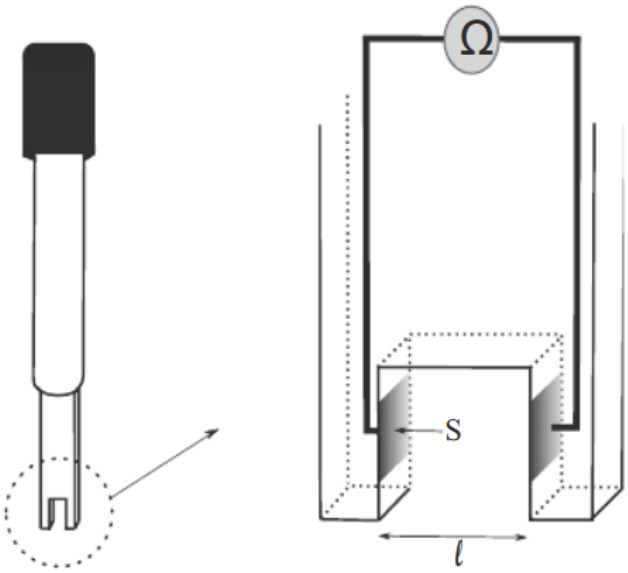
Ainsi, en déterminant la conductivité d'une solution, on accède aux concentrations des espèces ioniques qu'elle contient.

Dispositif expérimental

La conductivité et la conductance sont mesurées par une cellule conductimétrique reliée à un conductimètre.

Cellule conductimétrique

Une cellule conductimétrique est constituée de deux plaques parallèles recouvertes de noir de platine (ou platine platiné) qui est du platine métallique finement divisé afin d'augmenter la surface active des plaques. Ces deux plaques ont une surface **S** (d'environ 1 cm^2) et sont séparées par une distance ℓ (d'environ 1 cm) comme schématisé ci-dessous.



À gauche : schéma d'une cellule conductimétrique. *À droite :* zoom sur les plaques.

Figure : Schéma d'un conductimètre

Conductimètre

Un conductimètre est un ohmmètre modifié qui détermine la résistance R du volume de solution contenue entre les deux plaques. Pour cela, il impose une différence de potentiel U entre les plaques.

La conductivité est reliée à la conductance par les paramètres géométriques définissant le volume de solution contenue entre les plaques :

$$\sigma = \frac{\ell}{S} G$$

On relie aussi σ à G par une constante K appelée constante de cellule (exprimée en m^{-1})

$$\sigma = K G$$

Titrage des ions chlorure dans le lait par conductimétrie

Le lait est un mélange complexe, composé à 90 % d'eau et contenant tous les groupes de nutriments : les matières grasses ou lipides, les glucides (majoritairement représentés par le lactose), les protéines, les minéraux et les vitamines.

Le lait anormal peut être automatiquement rejeté par un contrôle systématique avant sa mise en vente sur le marché. C'est par la mesure conductimétrique de la concentration en ions chlorure dans le lait qui permet de vérifier la qualité de ce lait.

Dans certaines étables la conductivité du lait de vache est mesurée, lors de la traite, afin de détecter une possible inflammation des mamelles (mammites) qui rend impropre la consommation du lait. La conductivité du lait dépend essentiellement des concentrations en ions sodium Na^+, potassium K^+ et chlorure Cl^-. Les mammites, en provoquant une élévation des concentrations en ions Na^+ et Cl^-, augmentent la conductivité du lait. Dans le lait frais de vache, la concentration massique moyenne en ions chlorure se situe entre 0,8 $g.L^{-1}$ et 1,2 $g.L^{-1}$. Dans le cas de laits dits « mammiteux », la valeur moyenne est voisine de 1,4 $g.L^{-1}$.

But de la manipulation

Il s'agit d'un contrôle de la qualité par dosage des ions chlorures dans le lait afin de vérifier que la vache n'est pas atteinte d'une mammite.

Matériel et solutions

- Fioles jaugées.
- Eprouvette.
- Burette.
- Conductimètre.
- Lait de vache.
- Solution du nitrate d'argent à 0,08 M.
- Solution d'acide nitrique à 3 M.

Préparation des solutions

Masses molaires : M (Ag) = 107,9 g/mol ; M (N) = 14 g/mol ; M(O)= 16 g/mol et M(Cl) = 35,5 g/mol.

- **100 ml de la solution de nitrate d'argent à 0,08 M**

La quantité de matière de nitrate d'argent contenue dans le volume V = 0,1 L est :

n (AgNO3) = Cm . V = 0,08 x 0,1 = 0,008 mol

M ($AgNO_3$) = M(Ag) + M(N) + 3 M(O) = 107,9 + 14 + (3 * 16) = 169,9 g/mol

m ($AgNO_3$) = n($AgNO_3$) x M($AgNO_3$) = 0,008 x 169,9 = 1,36 g

- **100 ml de l'acide nitrique à 3 M**

La concentration molaire d'une solution commerciale concentrée est donnée par la formule suivante :

$$Cm = \frac{1000 \times d \times p}{M}$$

Densité de la solution concentrée de l'acide nitrique est d = 1,4 et pourcentage est de 65 %.

M (HNO_3) = M(H) + M(N) + 3 M(O) = 1 + 14 + (3 * 16) = 63 g/mol

Cm = 1000 x 1,4 x 0,65 / 63 = 14,44 mol/l

Pour préparer 100 ml de la solution d'acide nitrique à 3 M, on procède à une dilution :

Vi = 0,1 x 3 / 14,44 = 0,02 l.

Mode opératoire

On prélève, dans une bouteille de lait de vache, un volume V = 20,0 mL de lait frais que l'on introduit dans un bécher. On y ajoute 250 mL d'eau distillée et quelques gouttes d'acide nitrique concentré. L'acide nitrique concentré a pour fonction de précipiter les protéines du lait qui ne pourront plus réagir avec les ions argent : le dosage ne sera donc pas faussé. On introduit une sonde conductimétrique dans ce bécher et, tout en agitant la solution modérément, on note la conductivité initiale et après chaque ajout de la solution titrante de nitrate d'argent (0,08 M) à raison de 1 ml. Puis on corrige la conductivité σ obtenue par le conductimètre et on aura la conductivité corrigée σ'.

Selon la formule suivante :

$$\sigma' = \sigma \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

$\mathbf{V_1}$: volume de la solution qui contient 20 ml de lait + 250 ml de l'eau distillée.

$\mathbf{V_2}$: volume versé de la solution du nitrate d'argent.

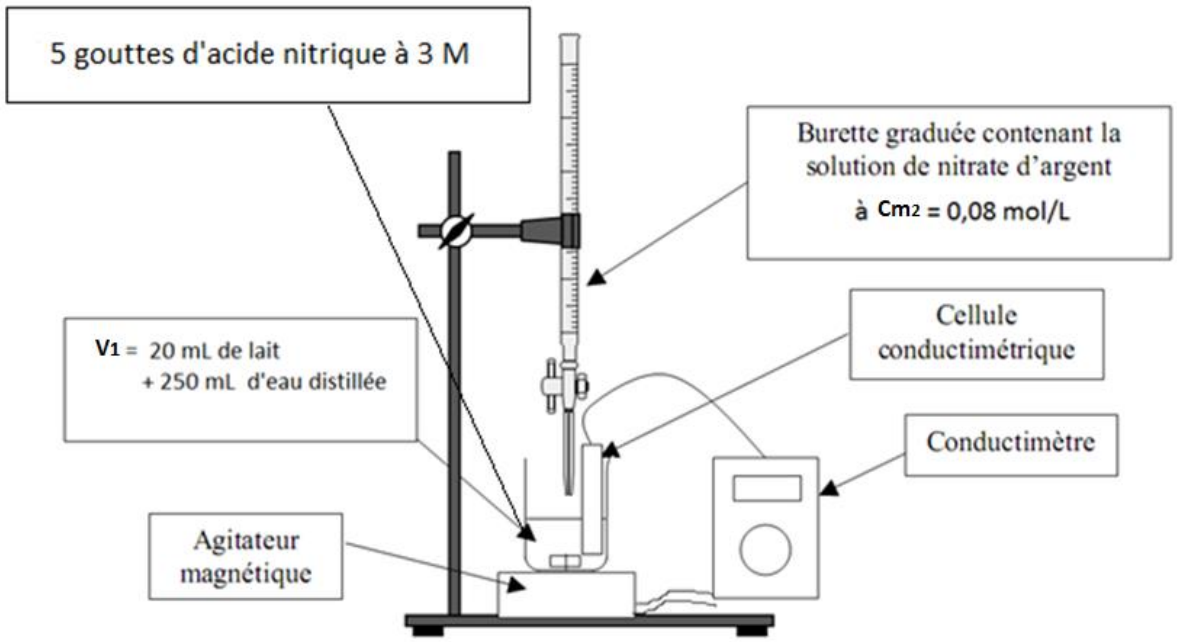


Figure : schéma descriptif du montage mis en place pour l'étude de la conductivité

Mesure de la conductivité

Les conductimètres modernes peuvent fournir, soit la valeur de la conductance G, soit la valeur de la conductivité σ.

La mesure de la conductivité nécessite de suivre les étapes suivantes :

1. Ôter délicatement le manchon de plastique protégeant la cellule conductimétrique.

2. Rincer la cellule à l'eau distillée.

3. À l'aide d'un morceau de papier absorbant, enlever au mieux l'eau contenue entre les deux plaques afin de ne pas polluer les autres solutions. Prendre garde à ne pas toucher les plaques avec le papier pour ne pas altérer le noir de platine.

4. Plonger la cellule conductimétrique dans la solution à analyser qui est laissée au repos sans agitation pour ne pas perturber les lignes de champ électrique par des mouvements de convection forcée. Placer la cellule au centre du récipient pour éviter la distorsion des lignes de champ près des parois. Veiller aussi à ce qu'aucune bulle d'air ne soit piégée entre les plaques.

5. Une fois la valeur affichée par le conductimètre stabilisée, la noter puis enlever la cellule de la solution, la rincer à l'eau distillée et remettre le manchon protecteur.

Données et interprétation des données

Les valeurs de la conductivité ionique molaire limite des ions utilisés :

Conductivités molaires ioniques		
$\lambda(Cl^-)$ = 7,63 mS.m².mol⁻¹	$\lambda(NO_3^-)$ = 7,14 mS.m².mol⁻¹	$\lambda(Ag^+)$ = 6,19 mS.m².mol⁻¹

La conductivité de la solution est due à tous les ions présents, en particulier les ions chlorure.

Les ions chlorure et les ions argent en solution aqueuse réagissent selon l'équation chimique :

$$Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)}$$

Les ions argent réagissent avec les ions chlorure pour former un précipité de chlorure d'argent AgCl(s). Cette réaction est rapide et totale. Le titrage est suivi par conductimétrie.

La réaction support du dosage fait intervenir des ions. Une cellule conductimétrique permet de relever la valeur de la conductivité σ de la solution pour différents volumes de solution titrante ajoutée. Si au cours du titrage la dilution est négligeable, le tracé du graphique σ en fonction du volume de solution titrante ajoutée est constitué de deux droites. Le point d'intersection de ces deux portions de droite permet de repérer l'équivalence du titrage.

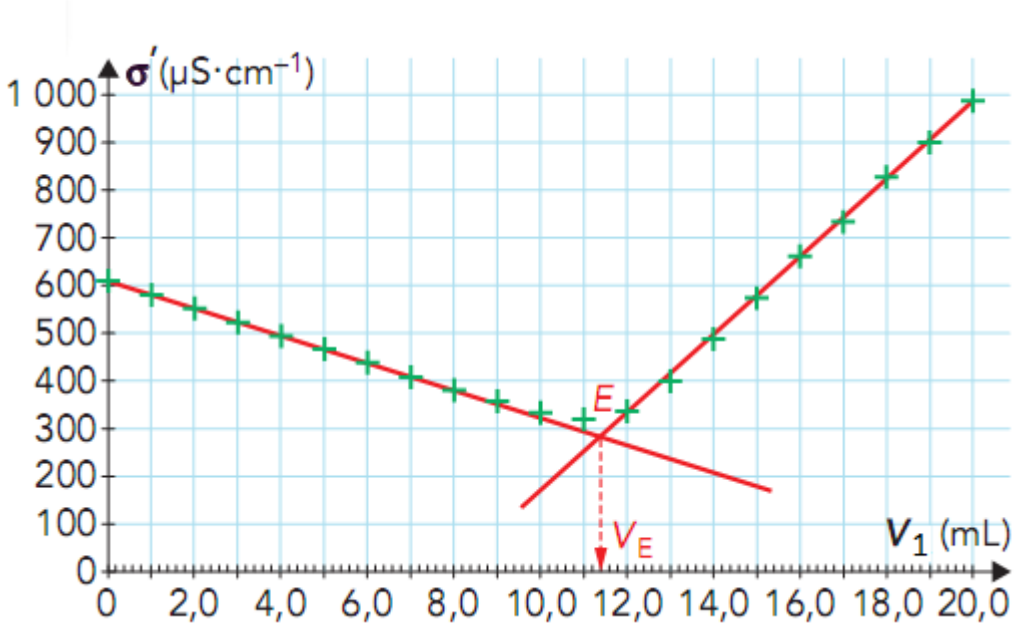


Figure : Courbe d'évolution de la conductivité de la solution de lait en fonction du volume, *V*, de la solution de nitrate d'argent(I) versé

L'évolution du système au cours de la transformation des ions chlorure avec les ions argent :

Sachant que :

λ_1 : conductivité ionique molaire de Cl^-

λ_2 : conductivité ionique molaire de NO_3^-

λ_3 : conductivité ionique molaire d'Ag^+

V_1 : volume de la solution qui contient 20 ml + 250 ml de l'eau distillée.

V_2 : volume versé de la solution du nitrate d'argent.

Cm_2 : concentration de la solution du nitrate d'argent (0,08M).

Cm_1 : concentration des ions chlorures dans le volume V_1.

- **Avant l'équivalence, la conductivité vaut : $\sigma = \sigma_0 + \lambda_1 [Cl^-] + \lambda_2 [NO_3^-]$**

Or, $[Cl^-] = [Cl^-]_{\text{initialement présent}} - [Cl^-]_{\text{qui a réagi avec Ag+}}$

$$[\mathrm{Cl}-] = \frac{Cm1.V1 - Cm2\,.V2}{Vtotal}$$

De plus

$$[\mathrm{NO3}-] = \frac{Cm2\,.V2}{Vtotal}$$

Donc

$$\sigma = \sigma_0 + \lambda_1 \frac{Cm1.V1 - Cm2\,.V2}{Vtotal} + \lambda_2 \frac{Cm2\,.V2}{Vtotal}$$

$$\sigma = \sigma_0 + \lambda_1 \cdot \frac{Cm1.V1}{Vtotal} + (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot \frac{Cm2\,.V2}{Vtotal}$$

Les deux premiers termes de l'expression précédente sont constants, alors que le troisième terme est variable : il est négatif (car $\lambda_2 < \lambda_1$) et V_2 augmente au fur et à mesure des ajouts. Ce dernier terme est responsable de la diminution de la conductivité globale de la solution.

- **Après l'équivalence la conductivité vaut : $\sigma = \sigma_0 + \lambda_3 [Ag^+] + \lambda_2 [NO_3^-]$**

$$\sigma = \sigma_0 + \lambda_3 \cdot \frac{Cm2\,.\,(V2 - V_E)}{Vtotal} + \lambda_2 \cdot \frac{Cm2\,.V2}{Vtotal}$$

Les deux derniers termes de cette expression augmentent avec V_2, ce qui explique l'augmentation de la conductivité globale de la solution après l'équivalence.

- A l'équivalence **n (Ag^+) = n (Cl^-)**

Compte rendu

- Donner l'équation du dosage.
- Expliquer pourquoi on doit éviter qu'il se produise une réaction entre les protéines du lait et les ions $Ag^+(aq)$ versés ?
- Que se passe-t-il lors de l'ajout progressif de solution de nitrate d'argent dans le lait dilué tant qu'il y a des ions chlorure ?
- Corriger les valeurs de la conductivité lue.
- Tracer la courbe de la conductivité corrigée en fonction du volume versé de la solution du nitrate d'argent.
- A partir de la courbe, déterminer le volume à l'équivalence.
- Déterminer la concentration molaire des ions chlorures dans le lait

Volume versé (nitrate d'argent)	Conductivité lue (µS/cm)	Conductivité corrigée (µS/cm)
0	742	
0,5	740	
1,5	738	
2,5	736	
3,5	734	
4,5	731	
5,5	729	
6,5	727	
7,5	726	
8,5	735	
9,5	753	
10,5	775	
11,5	797	
12,5	819	
13,5	841	
14,5	863	
15,5	884	
16,5	906	
17,5	927	
18,5	948	
19,5	970	
20,5	991	
21,5	1012	