

Ref: 144 Manipulations de chimie  
M. DeFranceski  
Ellipses p 34

## DETERMINATIONS QUANTITATIVES D'UN NOMBRE DE TRANSPORT

Dans l'électrolyse d'une solution, tous les ions se partagent le courant transporté et la fraction de courant total transportée par un ion particulier est appelée le nombre de transport de cet ion. La somme des nombres de transport de tous les ions dans une solution doit donc être égale à l'unité.

Le courant est transporté par la migration des ions entre les électrodes. Si le nombre d'équivalents d'un ion donné ayant migré pendant l'électrolyse peut être déterminé et exprimé par une fraction de la quantité totale d'électricité passée, le nombre de transport de cet ion sera la valeur de ce quotient (1).

Différentes manipulations sont proposées.

### I – CELLULE DE HITTORF

La manipulation est adaptée de (2).

#### Solutions

- Sulfate de cuivre  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ .
- Iodure de potassium  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ .
- Thiosulfate de sodium  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ .

#### Matériel

- Le schéma du montage de verrerie est représenté (figure 1). La cellule est constituée de deux tubes de verre ( $T_1$  et  $T_2$ ) de 2 cm de diamètre et de 8 cm de hauteur munis de robinets ( $R_1$  et  $R_2$ ) et reliés par un tube de verre en V ( $V$ ) de 8 mm de diamètre muni d'un robinet ( $R$ ).
- Deux électrodes de cuivre (Tacussel  $\text{Cu}_3$ ) installées sur des bouchons (à un trou) du diamètre de  $T_1$  et  $T_2$ .
- Milliampèremètre (10 mA).
- Boîte AOIP ( $I_{\text{max}} : 0,25 \text{ A}$ ).
- Potentiostat Tacussel PRT 20 - 2, ou bien alimentation stabilisée délivrant 120 V + rhéostat de  $4 \text{ k}\Omega$  supportant 20 mA.
- Ohmètre.

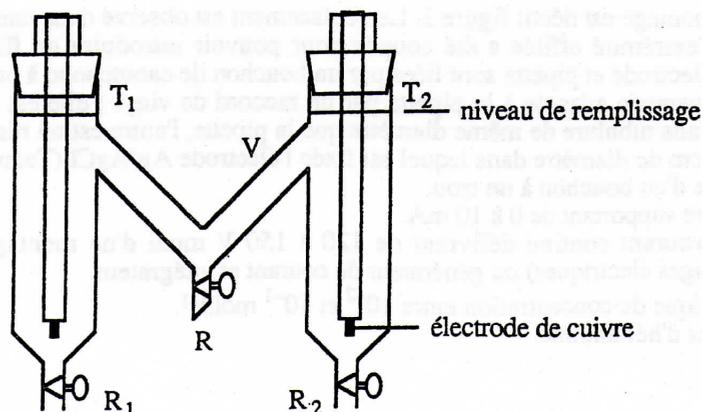


Fig. 1 – Cellule de Hittorf

## Manipulation

### 1. Remplissage de la cellule

Remplir la cellule de la solution de sulfate de cuivre en dépassant à peine dans les tubes T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> le niveau de la tubulure V.

Placer les bouchons et les électrodes de façon à ce que le cuivre des électrodes soit nettement placé plus bas que le niveau de la tubulure V.

Réaliser un montage intensiostatique (chap. IX - Montages électriques) délivrant 10 mA. Pour cela, mesurer la résistance de la cellule à l'ohmètre.

### 2. Expérience

Laisser passer le courant environ 3 heures. Immédiatement après l'arrêt du courant (pour éviter la diffusion ionique), ouvrir lentement R pour désamorcer le système de vases communicants ; recueillir la solution du compartiment central et celles des compartiments anodique et cathodique ; en mesurer les volumes.

Doser les solutions de cuivre des trois compartiments.

Un dosage en retour à l'iodure de potassium et au thiosulfate de sodium (3) peut être réalisé. Au cours du titrage, le contenu du bécher passe du bleu (empois d'amidon ou thiodène + I<sub>2</sub>) au blanc (précipité de Cu I). Il faut ajouter avant la fin du titrage du thiocyanate de potassium car I<sub>2</sub> est adsorbé sur Cu I mais en présence de KSCN, ce dernier est adsorbé préférentiellement et tout l'iode peut être dosé.

Un dosage à l'E.D.T.A. est aussi possible (4).

### 3. Interprétation

Le dosage du compartiment central donne le titre exact de la solution initiale C.

Dans le volume v<sub>0</sub> des deux autres solutions, il y avait au départ :

$$a = C \times 2 \times v_0$$

équivalents de Cu<sup>2+</sup>, après électrolyse il y a :

$$b = C' \times v_0$$

équivalents, où C' est la normalité déterminée par le titrage.

Si Q est le nombre d'équivalents ayant circulé par électrolyse, la variation du nombre d'équivalents par la seule électrolyse Δa serait égale à Q/F, or (b - a) (ou (a - b) selon le compartiment) est inférieur à Δa donc une partie des Cu<sup>2+</sup> a migré.

Il y a eu migration de Δa - |b - a| d'où :

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{\Delta a - |b - a|}{\Delta a} = 1 - \frac{|b - a|}{\Delta a}$$

La valeur donnée dans les tables (5) est : n<sub>Cu<sup>2+</sup></sub> théorique = 0,375.

## II - FRONTIERE MOBILE

On étudie la migration d'un ion sous l'influence d'un champ électrique en observant le mouvement d'une frontière entre la solution contenant l'ion et une solution indicatrice. La manipulation est aussi décrite dans la référence 6.

### Matériel et produits

- Le schéma du montage est décrit figure 2. Le déplacement est observé dans une pipette graduée de 10 ml (2) dont l'extrémité effilée a été coupée pour pouvoir introduire un fil de cuivre servant d'électrode (1) ; électrode et pipette sont liées par un bouchon de caoutchouc à un trou. La partie (3) est une pièce de verrerie adaptée à la pipette par un raccord de vinyl ; elle est constituée de deux parties : l'une est une tubulure de même diamètre que la pipette, l'autre est un réservoir de 15 cm de hauteur et de 2,5 cm de diamètre dans lequel est fixée l'électrode Ag/AgCl (Tacussel Ag/AgCl<sub>1</sub>) (4) par l'intermédiaire d'un bouchon à un trou.
- Milliampèremètre supportant de 0 à 10 mA.
- Générateur de courant continu délivrant de 120 à 150 V muni d'un montage intensiostatique (chap. IX - Montages électriques) ou générateur de courant et intégrateur.
- Acide chlorhydrique de concentration entre 10<sup>-2</sup> et 10<sup>-1</sup> mol.l<sup>-1</sup>.
- Quelques gouttes d'hélianthine.

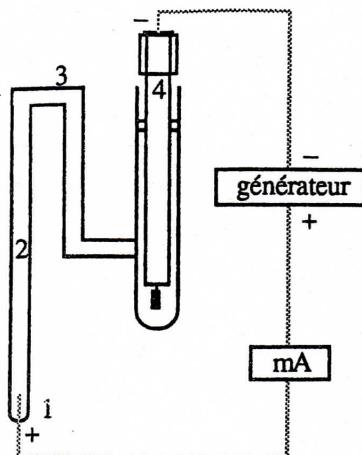


Fig. 2 - Frontière mobile

(1 : électrode de cuivre ; 2 : pipette graduée ; 3 : verrerie de raccordement ; 4 : électrode Ag/AgCl)

### Manipulation

Une solution d'acide chlorhydrique ( $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  mol.l<sup>-1</sup>) additionnée d'hélianthine est soumise à un courant de 5 mA pendant 40 minutes. Le courant circule entre deux électrodes : l'une de cuivre reliée au pôle positif du générateur, l'autre d'argent/chlorure d'argent reliée au pôle négatif selon le schéma de la figure 1.

Au cours de l'électrolyse, les ions H<sup>+</sup> migrent vers la cathode. La réaction :



se produit à l'anode. L'appauvrissement en ions H<sup>+</sup> à l'anode se traduit par une disparition de la coloration rose. Deux domaines apparaissent dans la pipette : une zone inférieure incolore et une zone supérieure rose ; la frontière entre ces deux zones monte au cours du temps.

On étudie le déplacement de cette frontière en fonction du temps de passage du courant. Pour diminuer l'erreur de lecture, il faut attendre que la frontière atteigne une graduation de la pipette pour commencer l'expérience (par exemple : 0,5 ml) ; on élimine ainsi l'erreur due à l'incertitude de volume de la pipette coupée. On arrête de faire passer le courant lorsque le volume balayé par la frontière est d'environ 0,2 ml.

### Remarque

La présence d'indicateur coloré introduit une erreur dans le résultat puisque l'indicateur conduit pour son propre compte. Deux manipulations proposées dans les références 7 et 8 évitent cet inconvénient.

### — BIBLIOGRAPHIE —

- (1) W.J. MOORE, *Chimie Physique*, Dunod, Paris, 1961, p. 546.
- (2) J.M. WILSON, R.J. NEWCOMBE, A.R. DENARO, R.M.W. RICKET, *Manipulations de Chimie Physique*, Gauthier-Villars, Paris, 1964, p. 104.
- (3) G. CHARLOT, *Chimie Analytique Quantitative. II - Méthodes Sélectionnées d'Analyse Chimique des Elements*, Masson, Paris, 1974, 6ème éd., p. 402 et 380.
- (4) H.A. FLASCHKA, *E.D.T.A. Titrations : An Introduction to Theory and Practice*, Pergamon Press, London, 1959, p. 78 et 81.
- (5) G. MILAZZO, *Electrochimie*, traduit de l'italien, Dunod, Paris, 1969, p. 365.
- (6) J.M. WILSON, R.J. NEWCOMBE, A.R. DENARO, R.M.W. RICKET, *Manipulations de Chimie Physique*, Gauthier-Villars, Paris, 1964, p. 230.
- (7) R.M. KALLO, *J. Chem. Ed.*, 43, 1966, p. 204.
- (8) G. BACA, R. DEAN HILL, *J. Chem. Ed.*, 47, 1970, p. 235.