

Visualisation de la migration d'ions incolores

par F. DENIZOT,
Lycée du Mont-Blanc, 74 Passy.

La migration des ions dans un champ électrique intervient assez souvent dans les programmes : nature du courant électrique dans les électrolytes, interprétation d'électrolyses, étude de solutions aqueuses par conductimétrie (degré d'ionisation, détermination du point d'équivalence lors d'une réaction acide-base).

Pour visualiser la migration, on s'en tient généralement aux ions colorés, alors que les ions incolores sont les plus nombreux et les plus importants dans nos programmes.

Les expériences suivantes permettent de visualiser :

1) La migration d'ions hydronium ou d'ions hydroxyde, par virage d'un indicateur coloré.

2) La rencontre d'ions incolores migrants, par formation d'un précipité coloré.

Il s'agit d'expériences qualitatives sur papier buvard, réalisables en T.P.

La migration s'effectuant dans des pores, la mobilité des ions est nettement plus faible que lorsque la solution est dans une cuve. Sur buvard, la diminution de la mobilité est de l'ordre de 70 %.

En outre, la progression du front des ions OH^- est nettement plus ralentie que celle des autres ions. Des expériences de conductimétrie confirment que, sur buvard, les OH^- subissent un handicap important. Il est certainement dû à une réaction chimique entre les ions hydroxyde et la cellulose, réaction faisant disparaître un important pourcentage d'ions OH^- .

1. LE DISPOSITIF ET SON UTILISATION.

Le dispositif, de réalisation facile et peu coûteuse, a été présenté dans le B.U.P. n° 629, p. 347.

Pour alléger la rédaction, nous appellerons :

Buvard-support : un rectangle de buvard blanc qu'on imbibe d'une solution conductrice (généralement KNO_3 0,5 M), au

fond d'une soucoupe, et qu'on pose sur une plaque isolante (plexiglas).

Rustine : un petit morceau de buvard, imbibé d'une solution contenant les ions à étudier et posé sur le buvard-support à l'aide d'une petite pince.

Dans certains cas, il y a intérêt à placer des rustines en parallèle ; il est donc souhaitable de disposer d'une plaque ayant une largeur de 5 cm et une dizaine de cm de long.

Nous avons utilisé du buvard Canson-Montgolfier 200 g/m², commercialisé en feuilles de 65 × 50 cm, et des électrodes de charbon de diamètre 6 mm et de 7 cm de longueur.

Nos expériences ont été mises au point en 24 V et avec 5,5 cm entre les axes des charbons ; cela fait environ 5 cm entre les points de contact les plus rapprochés et E est donc voisin de 500 V.m⁻¹. Pour chaque appareil, l'intensité est toujours inférieure à 50 mA.

La plupart des expériences ont été faites en T.P. (Secondes et Terminales). Il s'agit d'exercices manuels demandant propreté et précision, surtout lorsqu'il faut poser (sans les traîner...) plusieurs rustines qui doivent être convenablement séparées. Il faut pouvoir prendre son temps et, bien sûr, il vaut mieux ne pas avoir un « groupe » de T.P. dépassant 20 élèves !

On peut gagner du temps et faciliter la réussite en distribuant, le moment venu, les bandes de buvard convenablement imbibées (5 à 6 cm³ par dm²) et en faisant de même pour les rustines. Alors, chaque équipe n'a plus qu'à engager le buvard-support sous les électrodes et à bien poser la (les) rustine (s).

Parmi ces expériences et celles déjà présentées pour les ions colorés, il faut forcément choisir, pour une séance donnée de T.P. Naturellement, le choix dépendra des questions traitées en Cours.

II. LA MIGRATION DES IONS H₃O⁺.

1^{er} mode opératoire :

Imbiber le buvard-support d'une solution obtenue en faisant dissoudre 5 g de KNO₃ dans 100 cm³ de solution aqueuse d'hélianthine à 1 g/l.

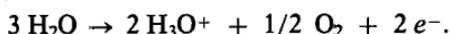
Imbiber une rustine 1,5 cm × 3 cm d'une solution HCl 0,1 M et la poser sur le buvard coloré en orange.

Abaisser l'interrupteur. Assez vite (20 s), un liseré rose apparaît sur le buvard, près de la rustine, côté cathode. La coloration rose s'étend rapidement vers la cathode : environ 4 mm en 1 mn, 8 mm en 2 mn.

Cette expérience, présentée après celle des ions bichromate, montre que la migration des ions hydronium est beaucoup plus rapide. En Terminale, on peut dire que les ions H_3O^+ sont beaucoup plus mobiles...

Avec ce mode opératoire, il y a une petite « complication » pédagogique. En effet, les élèves voient qu'une coloration rose apparaît aussi à partir de l'anode.

C'est l'oxydation anodique de la solution de KNO_3 qui se limite à l'oxydation de l'eau :



L'apparition des ions H_3O^+ fait virer l'hélianthine. Ces ions migrent comme ceux de la rustine imbibée de solution HCl .

2^e mode opératoire :

Il permet de visualiser uniquement la migration des H_3O^+ d'une rustine centrale. Mais la manipulation est plus délicate.

On utilise 3 rustines distantes d'environ 3 mm (fig. 1).

Buvard-support : KNO_3 0,5 M, incolore.

Rustine centrale : HCl 0,1 M, incolore.

Rustines latérales : solution aqueuse d'hélianthine (1 g/l), orange.

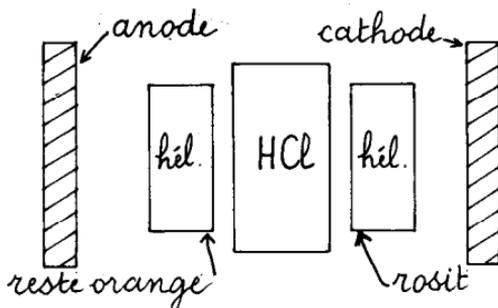


Fig. 1

Appliquer la tension 24 V. Au bout de 1 mn, la rustine située côté cathode commence à rosir. Au bout de 2 mn, elle est rose sur environ 4 mm (un rose qui contraste nettement avec l'orange). La rustine située côté anode est restée orange.

III. LA MIGRATION DES IONS OH^- .

On peut adapter les deux expériences présentées pour les H_3O^+ .

1. Avec une seule rustine :

Buvard-support : solution obtenue en faisant dissoudre dans 100 cm^3 d'eau distillée 1 dg de Bleu de Bromo Thymol et 5 g

de KNO_3 . Du fait de la légère acidité de l'eau distillée, on obtient une liqueur jaune.

Rustine : NaOH 0,1 M.

Appliquer les 24 V. Au bout de 30 s, un liseré bleu, contrastant bien avec le jaune, apparaît près de la rustine, côté anode. Au bout de 2 mn, la frange bleue a environ 3 mm de largeur.

Cette expérience montre que les ions OH^- se déplacent beaucoup plus lentement que les H_3O^+ . L'écart entre 8 mm et 3 mm est surprenant si l'on se réfère aux valeurs des mobilités données dans les manuels. Comme nous le préciserons plus loin, lorsque la migration a lieu sur buvard, la progression du front des OH^- est plus fortement diminuée que celle des autres ions.

Les élèves remarqueront qu'un bleuissement s'étend à partir de la cathode. En Seconde, il suffirait peut-être de leur dire que l'électrolyse de la solution KNO_3 qui fait apparaître des ions H_3O^+ à l'anode, fait aussi apparaître des ions OH^- à la cathode. Pour confirmation, le professeur pourrait présenter l'électrolyse d'une solution KNO_3 dans un tube en U avec, au départ, de l'hélianthine dispersée dans la branche anodique et de la phtaléine dans la branche cathodique. A la cathode, tout se passe comme avec la solution de chlorure de sodium.

2. Avec 3 rustines :

Buvard-support : KNO_3 0,5 M, incolore.

Rustine centrale : NaOH 0,1 M, incolore.

Rustines latérales : B.B.T. dans de l'eau distillée, jaune.

Laisser 2 à 3 mm entre les rustines. Appliquer les 24 V. Au bout de 2 mn, la rustine située côté anode commence à virer du jaune au bleu. Après 3 mn, on observe une frange bleue d'environ 2 mm. La rustine côté cathode est restée jaune.

IV. IONS IODURE I^- ET IONS PLOMBEUX Pb^{2+} .

La rencontre de ces ions va entraîner la formation d'un précipité d'iodure de plomb, jaune d'or, facilement observable sur fond blanc.

Pour montrer que la rencontre est due aux migrations de sens contraires et non à la diffusion (qui intervient tout de même...), on peut procéder de la façon suivante :

Buvard-support : KNO_3 0,5 M.

Utiliser 4 rustines de $1,5 \times 1,5$ cm, disposées comme l'indique la fig. 2.

R_1 et R'_1 : nitrate de plomb 0,1 M.

R_2 et R'_2 : KI 0,2 M.

Laisser de 4 à 5 mm entre les rustines.

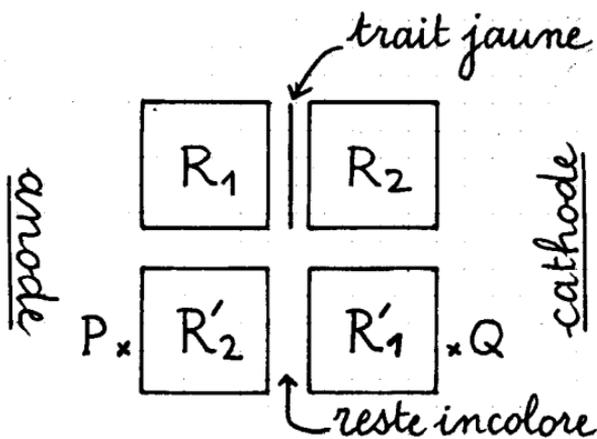


Fig. 2

Appliquer les 24 V. Après une attente de 2 mn environ (certain suspense ?), on voit se former un trait jaune entre R_1 et R_2 . Ce trait se renforce. Couper le courant au bout de 3 mn.

Le buvard-support est resté incolore entre R'_1 et R'_2 . A l'aide de tubes de verre effilés, on peut apporter des microgouttes de solutions de nitrate de plomb ou de KI. On peut ainsi déceler des ions I^- qui ont migré en P et des ions Pb^{2+} en Q.

V. QUELQUES RENCONTRES FACILES A VISUALISER.

Toujours avec un buvard-support KNO_3 0,5 M et en utilisant deux rustines distantes de 4 à 5 mm, on observe la formation d'un trait coloré en faisant se rencontrer des ions OH^- avec des ions Cu^{2+} ($\rightarrow Cu(OH)_2$ bleu) ou des Fe^{2+} ($\rightarrow Fe(OH)_2$ vert) ou des Fe^{3+} ($\rightarrow Fe(OH)_3$ rouille). La rencontre d'ions ferrocyanure et d'ions Fe^{3+} forme un trait bleu de Prusse.

Ayant adopté les proportions stoechiométriques, nous avons utilisé les solutions suivantes : NaOH 0,3 M, $CuSO_4$ 0,15 M, $FeCl_2$ 0,15 M, $FeCl_3$ 0,1 M, ferrocyanure de potassium 0,075 M. Il apparaît des traits nets, au bout de 2 à 3 minutes.

En plaçant des rustines en parallèle (exemple : des ions Cu^{2+} et Fe^{3+} face à des OH^-), ne pourrait-on pas classer les vitesses de migration, d'après la position des traits colorés ? Cela nous semble aléatoire et, de ce fait, peu recommandable en T.P., pour les raisons suivantes :

La position du trait coloré dépend évidemment du rapport des vitesses de migration sur buvard. Mais elle dépend aussi de la diffusion à partir des rustines, ainsi que des bavures.

La diffusion joue davantage en faveur des ions ayant la plus grande concentration molaire (par exemple : pour les OH^- , si on utilise NaOH 0,3 M ; ce qui tend d'ailleurs à compenser le handicap des OH^- en migration sur buvard...). En outre, l'effet de diffusion favorise les ions de la rustine posée la première.

Quant aux bavures, elles faussent le départ de la « course » ! Or, on ne peut se rendre compte de leur importance qu'avec des solutions très colorées, ce qui n'est pas le cas ici.

Enfin, signalons qu'une différence de vitesse de migration de l'ordre de 20 % (cas des ions Cu^{2+} et Fe^{3+}) n'intervient sur la position du trait coloré que pour quelques dixièmes de mm, du fait de l'étroitesse du « champ de courses ». Les effets de diffusion et de bavures peuvent donc facilement fausser la compétition par migration ; d'où la dispersion des résultats à laquelle on peut s'attendre en T.P.

VI. MIGRATIONS DES IONS DE L'ACIDE IODHYDRIQUE.

L'acide chlorhydrique étant l'acide qui sert de « tremplin » pédagogique, il serait intéressant de visualiser les migrations de ses deux espèces d'ions. Pour les H_3O^+ , on peut utiliser le virage de l'hélianthine (cf. II de cet article). Mais, pour les ions Cl^- , on ne peut compter sur la précipitation d'un chlorure coloré !

Il se trouve qu'avec l'acide iodhydrique, proche parent de l'acide chlorhydrique, il est facile de visualiser simultanément les deux migrations. Il suffit de reprendre la disposition de la fig. 1.

Buvard-support : KNO_3 0,5 M.

Rustine centrale : HI 0,2 M.

Rustine côté anode : nitrate de plomb 0,1 M.

Rustine côté cathode : hélianthine.

Lorsque le trait jaune d'iodure de plomb apparaît, à 2 mm environ de la rustine centrale, la coloration rose occupe déjà plusieurs mm sur la rustine à l'hélianthine ; cela fait une progression d'environ 8 mm pour les H_3O^+ contre seulement 2 mm pour les ions I^- .

VII. QUELLES INDICATIONS QUANTITATIVES ?

Nos déterminations de vitesses de migration ne peuvent être précises : évaluation avec une règle graduée de déplacements tou-

jours faibles et pas très bien définis (légères bavures ; manque de netteté du front de progression).

Il faut aussi tenir compte de la diffusion. Si on pose une rustine HCl 0,1 M sur un buvard KNO₃ 0,5 M + hélianthine (jaune), ceci en l'absence de champ électrique, on constate que : 2 mm plus tard, la rustine est entourée d'un liseré rose régulier ayant environ 1 mm de large. Avec une rustine NaOH 0,1 M posée sur un buvard KNO₃ 0,5 M + BBT (jaune), on observe un liseré bleu ayant, lui aussi, environ 1 mm de large.

Dans le cas où la tension 24 V est appliquée pendant 2 mn, nous pensons qu'il y a lieu de retrancher 1 mm au déplacement observé pour obtenir le déplacement dû à la migration.

Pour $E = 500 \text{ V.m}^{-1}$ et $t = 2 \text{ mn}$, le déplacement par migration est donc égal à $8 - 1 = 7 \text{ mm}$ pour les H₃O⁺, à $3 - 1 = 2 \text{ mm}$ pour les OH⁻. D'après les expériences de rencontre d'ions, il est de l'ordre de 1 à 1,5 mm pour les autres ions.

Ces valeurs sont peu précises. On est tout de même tenté de les comparer aux déplacements qu'on peut calculer en utilisant les mobilités limites. Rappelons les mobilités limites de quelques ions, en milieu aqueux, à 25° C, en les exprimant en $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$:

H ₃ O ⁺ : 363	OH ⁻ : 205	I ⁻ : 80	Pb ²⁺ : 72,5	Cu ²⁺ : 58,5
Fe ³⁺ : 70,5	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ : 115	Na ⁺ : 52.		

En utilisant ces valeurs et en prenant $E = 500 \text{ V.m}^{-1}$ et $t = 2 \text{ mn}$, le calcul conduit à un déplacement d'environ 22 mm pour les H₃O⁺, 12 mm pour les OH⁻, 4,5 mm pour les Pb²⁺,...

Or, sur buvard, pour les H₃O⁺, le déplacement dû à la migration n'est que de 7 mm. L'écart est donc énorme. Pour les ions OH⁻, avec 2 mm contre 12, l'écart relatif est encore plus grand !

Il est vrai que nos solutions ne peuvent être considérées comme très diluées et que l'on passe par exemple de 10^{-3} M à 10^{-1} M ; la mobilité des ions diminue notablement (de l'ordre de 10 %), mais cela ne peut expliquer des écarts aussi grands.

Il faut donc invoquer l'influence du « contenant ». La migration est considérablement ralentie lorsque la solution aqueuse est portée par un buvard au lieu d'être dans une cuve. Les forces de frottement s'exerçant sur les ions doivent être plus grandes quand le déplacement a lieu dans des pores.

En outre, avec seulement 2 mm contre 7 (pour 2 minutes), la vitesse de progression du virage au bleu du B.B.T. est nettement

inférieure aux $\frac{205}{363}$ de celle du virage au rose de l'hélianthine.

Les ions OH⁻ subissent donc un handicap important pour la

progression de leur front. L'étude suivante, par conductimétrie, confirme la singularité des ions OH^- sur buvard.

VIII. ETUDE PAR CONDUCTIMETRIE.

Nous avons travaillé, en courant 50 Hz, avec une tension efficace maintenue à 6 V; U et I étant mesurés avec des contrôleurs numériques. Chaque solution, toujours décimolaire, a été étudiée dans une cuve et sur un buvard.

1° Le conductimètre classique servant en T.P.

Un haut de bouteille en matière plastique, d'assez large goulot (Volvic, Bridel,...); un bouchon de caoutchouc traversé par deux charbons de pile dépassant, côté cuve, de 5 mm environ. Toujours 150 cm³ de solution 0,1 M. Appelons I l'intensité efficace.

2° Le buvard conductimètre.

Une bande de 7 cm × 3 cm à laquelle on fait absorber 1 cm³ de solution (volume mis au fond d'une coquille à l'aide d'une pipette de précision). On s'efforce de faire absorber tout le liquide et de façon uniforme. Des encoches pratiquées dans la plaque de plexiglas permettent d'obtenir une distance presque constante entre les électrodes de charbon plaquées sur le buvard à l'aide de bracelets élastiques.

L'intensité efficace *i* diminue notablement au cours du temps, surtout en début d'expérience. Nous avons retenu la valeur de *i* pour les premières secondes suivant l'application de la tension.

Ayant effectué 4 mesures pour chaque électrolyte, la valeur maximale obtenue pour *i* n'a jamais dépassé la valeur minimale de plus de 8%.

Dans le tableau ci-après, nous avons porté, pour chaque électrolyte, la moyenne des 4 valeurs de *i*. La deuxième colonne contient trois valeurs de la conductivité σ données dans le livre de Chimie. Hatier. Terminales C.D.E., p. 50.

Electrolyte 0,1 M	σ en S. m ⁻¹	I en mA	<i>i</i> en mA	$\frac{i}{I} \times 10^3$
HCl	3,62	320	4,01	12,5
Na OH	2,15	184	1,73	9,4
Na Cl	1,09	96	1,26	13,1
K NO ₃		103	1,38	13,4
Cu Cl ₂		150	1,89	12,6
Fe Cl ₃		215	2,87	13,3
K ₄ Fe (CN) ₆		305	3,83	12,6

L'intensité I est proportionnelle à la conductivité, ce qui est normal : notre cuve est un conductimètre classique.

Pour les électrolytes autres que la soude, les rapports $\frac{i}{I}$

ne sont pas très différents. Les incertitudes (surtout celle sur i) peuvent expliquer les écarts. Par contre, pour la soude, la valeur

de $\frac{i}{I}$ est très nettement inférieure. Ainsi, sur buvard, les

ions OH^- se singularisent de nouveau.

IX. COMMENT EXPLIQUER CELA ?

S'agit-il d'une « gêne circulatoire » spécifique, dans les pores du buvard ? Mais alors comment expliquer cette forte pénalisation subie seulement par les ions OH^- ?

Ne s'agit-il pas plutôt de conséquences d'une réaction chimique entre les ions OH^- et la cellulose, comme nous l'a écrit M. Ph. FLEURY à qui nous avons fait part de cette singularité des OH^- sur buvard ?

X. RECOURS A LA CHIMIE.

Au fond d'une cuve plate, on met en présence une masse connue de buvard ($1 \text{ dm}^2 \hat{=} 2 \text{ g}$) et un volume connu de solution NaOH de molarité connue. Après une minute de contact : essorage manuel, filtration du jus sur tissu de nylon pour éliminer les peluches, enfin dosage avec une solution HCl titrée.

On constate toujours une nette diminution de la concentration molaire $[\text{OH}^-]$.

Par exemple, en utilisant 21 dm^2 de buvard et 100 ml de solution NaOH $0,1 \text{ M}$ (mêmes proportions que pour le buvard-conductimètre du VIII), on constate que $[\text{OH}^-]$ diminue d'environ 35 %.

Mais de quelle façon les OH^- sont-ils consommés ? Quelle est la réaction chimique ? S'agit-il de la rupture d'un certain nombre de ponts oxygène de la cellulose ?

Je pense qu'il y a parmi les membres de l'U.d.P. des personnes qui pourront apporter des explications dans un prochain B.U.P.

Pour l'étude chimique, nous avons utilisé des buvards achetés à divers endroits. Les résultats peuvent varier notablement, certainement parce que tous les buvards n'ont pas subi les mêmes traitements chimiques.

En terminant, je voudrais faire remarquer que, dans nos établissements scolaires, les conditions actuelles (contraignant à l'utilisation maximale des salles et du matériel) font que des recherches expérimentales même limitées aggravent encore les conditions de travail du personnel. Aussi, je tiens à remercier les aides de laboratoire pour leur compréhension et leur précieuse coopération.
