

## La migration des ions en expérience de cours

par M<sup>lle</sup> Michelle GARNIER,  
Lycée Jules-Ferry, Coulommiers

et Marcel COLLIGNON,  
Technicien Lycée François-I<sup>er</sup>, Fontainebleau

avec le concours de l'équipe technique  
du Laboratoire de Physique du Lycée François-I<sup>er</sup>.

### I. RAPPEL DE NOTIONS ELEMENTAIRES.

La conductibilité des électrolytes s'interprète par le déplacement des charges ioniques. Les ions, plus ou moins hydratés, placés dans le champ électrique  $\vec{E}$  existant entre les électrodes ont un déplacement à travers les molécules de solvant rapidement uniforme. Le mouvement d'un ion dans le champ électrique se détermine en faisant intervenir d'une part une force électrostatique  $\vec{f} = q\vec{E}$  proportionnelle au champ, et d'autre part une force de freinage, force de frottement fluide opposée à la vitesse, que l'on peut représenter, en première approximation, par la formule de STOKES  $\vec{f} = -6\pi\eta r\vec{v}$  où  $\eta$  est le coefficient de viscosité,  $r$  le rayon de l'ion hydraté supposé sphérique, et  $\vec{v}$  sa vitesse. Lorsque la vitesse limite est atteinte :

$$qE = 6\pi\eta r v.$$

Par suite, la vitesse  $\vec{v}$  est proportionnelle à  $\vec{E}$  : on pose  $\vec{v} = k\vec{E}$ .

$k$  est la *mobilité* de l'ion, mesurée dans le S.I. en  $\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ .

$k$  dépend de la nature de l'ion et de la température. Les mobilités, comme on le verra dans le tableau ci-après, s'échelonnent entre  $20 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{V}^{-1}$  et  $80 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{V}^{-1}$  (à l'exception des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

**Tableau**  
**MOBILITE DES IONS EN SOLUTION AQUEUSE A 291 K**

$\times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$

(Réf. Aide-Mémoire Dunod)

CATIONS				ANIONS			
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	325	Al <sup>3+</sup>	41	OH <sup>-</sup>	176	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	71
Na <sup>+</sup>	45	Cr <sup>3+</sup>	47	F <sup>-</sup>	48	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	47
K <sup>+</sup>	67	Mn <sup>2+</sup>	46	Cl <sup>-</sup>	68	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	64
Ag <sup>+</sup>	56	Fe <sup>2+</sup>	47	Br <sup>-</sup>	70	PbO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	49
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	68	Fe <sup>3+</sup>	63	I <sup>-</sup>	69	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	72
Cu <sup>2+</sup>	44	Co <sup>2+</sup>	45	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	55		
Zn <sup>2+</sup>	48	Ni <sup>2+</sup>	46	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	74		

A titre indicatif et par commodité, on notera que pour obtenir la vitesse en  $\text{cm. h}^{-1}$  d'un ion se déplaçant dans un champ électrique de  $100 \text{ V. m}^{-1}$  (ce qui est l'ordre de grandeur du champ utilisé dans l'expérience décrite ci-après), il suffit de multiplier les nombres entiers du tableau par  $36 \times 10^{-3}$ , ce qui donne :

pour : Cu<sup>2+</sup> :  $v = 44 \times 36 \times 10^{-3} \simeq 1,6 \text{ cm. h}^{-1}$   
           Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> :  $v = 47 \times 36 \times 10^{-3} \simeq 1,7 \text{ cm. h}^{-1}$  (à 14 °C)

## II. MISE AU POINT DE L'EXPERIENCE.

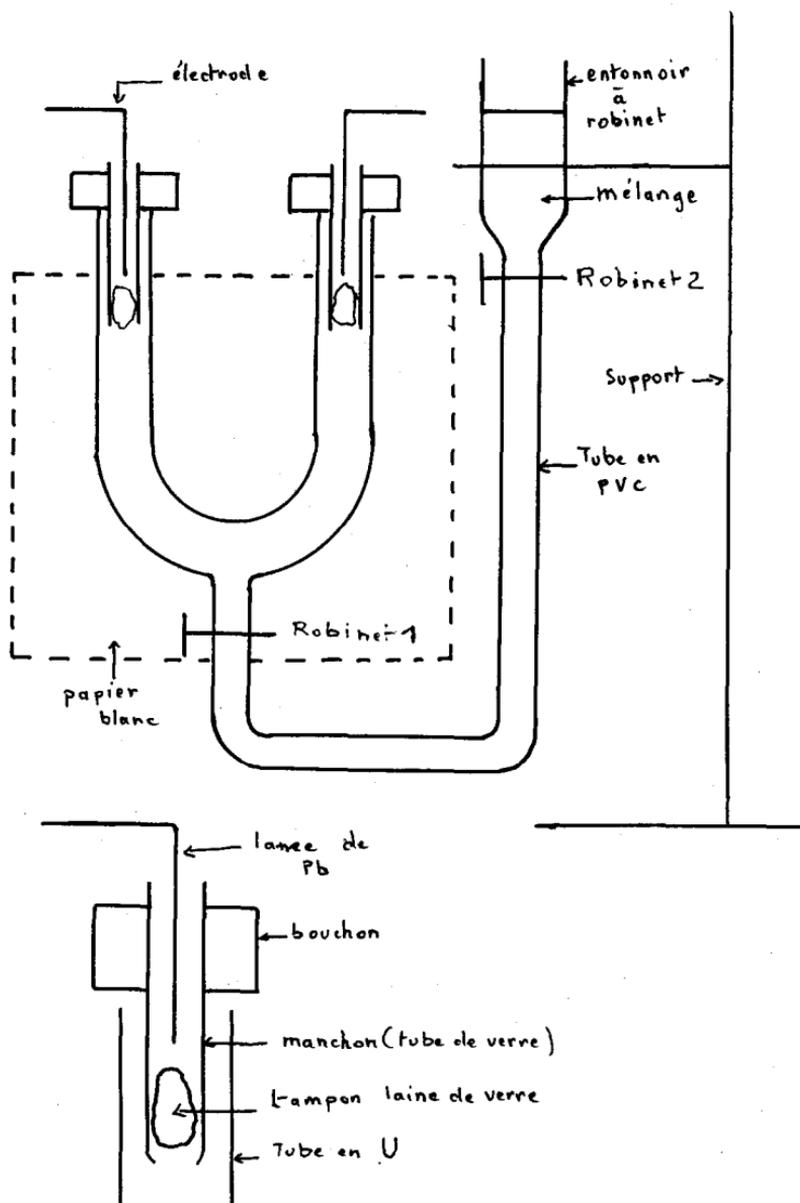
Le procédé, sans originalité, mais en réalisant une quasi-élimination des phénomènes « parasites », permet d'obtenir à coup sûr des résultats spectaculaires et même d'accéder à une détermination expérimentale de la vitesse de migration.

Après divers essais, on a choisi — le principe n'est pas nouveau — d'électrolyser un mélange de dichromate de potassium et de sulfate de cuivre II en milieu sulfurique entre des électrodes difficilement attaquables (hélas, le platine est cher !)

On opère dans un tube en U à tubulure inférieure avec robinet (en vente chez JEULIN). Ceci permet d'injecter le mélange d'ions Cu<sup>2+</sup> et dichromate sans remous. En effet, tout au long du déroulement de l'expérience, l'ennemi est le mouvement plus ou moins désordonné du milieu liquide. Tout mouvement du milieu a tendance à brouiller le lent phénomène de migration et toutes les précautions indiquées, à respecter très scrupuleusement, conduisent à un compromis entre la nécessité d'une densité de

courant importante, d'une part, et, d'autre part, celle du maintien en repos relatif du milieu où se déplacent les ions colorés, tout au moins au niveau des interfaces liquide-liquide, là où les colorations sont censées apparaître.

On utilise le montage du schéma :



Les manchons de verre sont des morceaux de tubes à essais dont on a cassé le fond. On les choisira d'un diamètre aussi grand que possible, mais suffisamment faible pour qu'ils puissent entrer librement dans les branches du tube en U. On les munit, à l'extrémité immergée d'un tampon de laine de verre de 1 cm de hauteur environ, légèrement tassée. Les bouchons de liège qui peuvent être remplacés par des anneaux de PVC plus difficilement attaquables par l'acide sulfurique, servent uniquement à empêcher les manchons de tomber au fond du tube en U. Les électrodes de plomb sont préférées aux électrodes de charbon, ces dernières se délitant peu à peu dans les solutions chaudes d'acide sulfurique (et ça chauffe).

#### Solutions utilisées.

1) Solution à 50 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré pur par litre d'eau distillée [solution (1)].

2) Dans une partie de cette solution, dissoudre à *froid* le dichromate de potassium et le sulfate jusqu'à quasi-saturation.

Il semble préférable de n'utiliser que la solution fraîchement préparée (moins de 48 heures à l'avance) [solution (2)].

#### Matériel.

1 tube en U avec tubulure inférieure et robinet,

2 lames de plomb,

1 entonnoir à robinet,

un peu de laine de verre,

1 morceau de tube PVC (80 cm de longueur),

1 générateur 24 volts continu,

2 manchons de verre,

1 ampèremètre,

1 bécher de 100 cm<sup>3</sup>,

3 cordons unifilaires,

2 pinces crocodile,

1 support avec 2 pinces et 2 noix de serrage,

1 feuille de papier blanc.

### III. MODE OPERATOIRE.

— Verser le mélange (2) dans l'entonnoir à robinet. Ouvrir les deux robinets (robinets 1 et 2) et remplir le tube de PVC par un mouvement d'oscillation de haut en bas de l'entonnoir jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucune bulle d'air dans le tube de PVC.

— Refermer les robinets. Sortir l'ensemble du support.

— Rincer à grande eau le tube en U. (Enlever toute trace de mélange coloré).

— Egoutter le tube en U. Inutile de sécher.

— Replacer le tube en U dans son support ainsi que l'entonnoir à robinet.

— Verser la solution (1) presque jusqu'à mi-hauteur du tube en U.

— Faire tremper les manchons munis de leurs tampons de laine de verre dans un b cher contenant quelques centimètres de hauteur de solution (1) puis les disposer à leur place au sommet du tube en U.

— Placer les électrodes de plomb.

— Ouvrir le robinet de l'entonnoir (robinet 2), puis très doucement le robinet du tube en U (robinet 1). Le mélange [solution (2)], plus dense que la solution (1) refoule lentement celle-ci sans s'y mélanger dans les 2 branches du tube en U. Les interfaces sont bien nettes.

On refermera les robinets lorsque la solution (1) baignera les électrodes jusqu'à 1 cm des bords supérieurs du tube en U.

Ne pas oublier de disposer, à l'aide de ruban autocollant, une feuille de papier blanc derrière le tube en U. Préparer sur le papier le niveau des interfaces. Les repères serviront de référence pour l'évaluation du parcours des ions.

— Appliquer 24 V entre les 2 électrodes.

Nul besoin de réglage de l'intensité. Celle-ci dépend du diamètre du tube en U et de sa hauteur. Avec un tube de diamètre 12 mm et une hauteur de 15 cm, l'intensité sera au départ de 0,7 A environ. Elle croît avec le temps à cause de l'élevation de température des solutions traversées pour atteindre 1 A environ. Elle reste et doit rester limitée à cette valeur à 20 % près (pour notre tube) sinon l'échauffement pourrait porter localement le mélange à l'ébullition avec les conséquences que l'on imagine.

Au bout de 10 à 15 minutes, les colorations orange et bleue sont bien visibles. Après 30 à 40 minutes, le résultat est tout à fait spectaculaire en pleine lumière, même vu du fond d'une grande salle.

Après une heure, il est possible de faire une mesure concernant la vitesse de déplacement des ions. Si la salle est sombre, on peut éclairer l'appareillage, dès le début de l'expérience, avec un petit projecteur situé à quelques mètres.

#### IV. OBSERVATION DE L'EXPERIENCE ET INTERPRETATION.

a) Le déplacement des ions colorés dans le milieu est très lent : on le voit à la progression des colorations, environ 2 cm à l'heure. On rappelle la relation :

$$\text{vitesse} = \text{mobilité} \times \text{champ électrique}$$

$$\text{m. s}^{-1} \qquad \text{m}^2. \text{s}^{-1}. \text{V}^{-1} \qquad \text{V} \times \text{m}^{-1}$$

b) Il n'y a aucun dépôt visible de cuivre sur la cathode, quelle soit de carbone ou de plomb. Donc l'ion ne se transforme en métal que lorsqu'il se trouve en contact avec la cathode (pas d'électrons libres dans la solution). S'il y avait des électrons libres dans la solution, on obtiendrait un dépôt métallique au niveau de l'interface bleu-incolore.

c) Dans un liquide, il y a possibilité de séparation de particules portant des charges contraires par application d'un champ électrique (électrophorèse).

d) Du côté de l'anode, du fait du grand pouvoir colorant des ions dichromate, on peut observer un phénomène de convection (phénomène « parasite ») qui entraîne une petite partie de ces ions vers l'anode beaucoup plus vite que sous l'influence de leur mouvement propre. Dans la solution sulfurique chauffée par le passage du courant, le liquide se refroidit au contact des parois et descend, provoquant, au centre, la montée d'une colonne plus ou moins diffuse et tourmentée d'ions dichromate qui colorent peu à peu la solution en jaune orangé jusqu'au tampon. Le même phénomène se produit du côté de la cathode, mais le pouvoir colorant des ions cuivre II, plus faible, ne permet pas de voir la coloration bleue. Cependant, dans cette branche, la diffusion des ions cuivre II produit l'extrême limpidité caractéristique des solutions cuivriques acides et très diluées. Si, malgré la barrière formée par le tampon de laine de verre, il y avait un léger dépôt sur l'électrode, on ne pourrait l'attribuer au phénomène de migration dont la vitesse de propagation est très nettement visualisée quelques centimètres plus bas par l'interface bleu-incolore. Il en serait de même pour toute réaction éventuelle sur l'anode et la coloration « parasite » jaune orangé se propageant jusqu'au tampon. L'observation de l'expérience rend ceci bien évident : ces phénomènes dus à l'agitation du milieu n'ont rien à voir avec la migration des ions sous l'influence du champ électrique appliqué.

e) Sur les électrodes, tout se passe comme au cours d'une électrolyse habituelle d'acide sulfurique dilué, les tampons s'opposant au brassage des liquides situés au-dessous. Les trois phénomènes concourant aux déplacements sont très nettement séparés, convection et agitation par dégagement de bulles.

## V. EVOLUTION DES ESSAIS.

L'idée d'immobiliser autant que possible le milieu liquide a déjà été exploitée par L. GILMANT qui a utilisé un moyen extrême : procéder à l'électrolyse dans une solution de KCl gélifiée à l'agar-agar. Nous n'avons malheureusement pas réussi à reproduire l'expérience.

Nous avons donc tenté de bloquer les solutions dans une matière poreuse (sulfate de calcium, coton) puis dans la laine de

verre, inattaquable par les produits en présence et résistant à la chaleur. Les difficultés de mise en œuvre et de nettoyage nous ont conduits à revenir aux liquides libres et à interposer seulement une barrière poreuse facilement amovible entre la zone agitée qui entoure les électrodes et l'interface liquide-liquide.

Le résultat de notre obstination est probablement l'une des plus belles expériences que l'on puisse montrer à nos élèves. Il serait possible et intéressant, semble-t-il, d'étendre l'usage des barrières poreuses à quelques expériences d'électrolyse.

## VI. QUE PROUVE REELLEMENT NOTRE EXPERIENCE ?

Il n'est guère d'expériences de cours auxquelles on peut attribuer sérieusement la valeur de preuve (au sens scientifique du terme) ; ceci est fort heureux, compte tenu du nombre de tentatives aux résultats indécis, ou franchement « ratées », ces dernières « prouvant » alors exactement le contraire de ce que l'on espérait. On ne peut exiger tant de rigueur des expériences d'enseignement : devant une classe, il est nécessaire d'exposer, non de prouver.

Si bien que les ambitions se limitent fort raisonnablement à attendre de l'expérience de cours qu'elle *expose* aussi nettement que possible un phénomène conforme à telle théorie et à tel aspect de la réalité, et non pas à ce qu'elle *prouve* ce qu'elle ne peut prouver dans les conditions où l'on opère.

L'expérience d'enseignement parfaite ne serait pas celle qui établit la vérité dans toute sa rigueur, mais plutôt celle qui, facilement et sûrement reproductible, d'un montage simple, d'un déroulement ni trop lent ni trop rapide, largement visible et au besoin colorée, frappe les sens par la netteté de la mise en évidence *du phénomène choisi*.

Il est clair que pour obtenir ceci, les autres phénomènes, qualifiés pour les besoins de la cause de « secondaires » ou pire encore de « parasites » doivent être soigneusement éliminés, masqués, ou atténués. On est alors très souvent conduit à opérer dans des conditions bien particulières, les paramètres de l'expérience restant compris entre des limites étroites. Sinon, l'expérience « ne marche pas » mais le plus souvent, si elle « marche » l'expérimentateur n'a rien trouvé, si ce n'est, comme l'illusionniste dont les balles ont « disparu », sa propre habileté. Et ceci en toute bonne foi et en toute honnêteté. Le philosophe peut disserter sur le degré de subjectivité du scientifique qui, au moins dans ce cas, s'arrange pour obtenir d'une expérience ce qu'il veut en obtenir et élimine systématiquement, à la limite du truquage, tout ce qui pourrait l'empêcher de voir et de faire voir ce qu'il veut voir et faire voir. Et alors, sommes-nous si loin de l'illusionniste que nous voulons le croire ?

Le philosophe peut aussi demander quelle est la valeur de vérité du phénomène ainsi mis en évidence et étendre ses doutes à l'ensemble de l'expérimentation scientifique. Le physicien enseignant et son préparateur, sans être indifférents à ces interrogations (ils peuvent aussi se demander à quoi servent les expériences de cours en physique), ont des préoccupations journalières plus terre à terre.

Rapprocher telle expérience ou tel groupe d'expériences de sa forme idéale — définie précédemment — conduit déjà à se poser nombre de questions embarrassantes et à y trouver des réponses *variables sur le terrain*. C'est suffisamment difficile pour que l'on se permette d'éluder plus ou moins provisoirement les spéculations de haut niveau. On pourra en juger par l'exemple précédent relatif à la migration des ions. Celui qui n'a jamais essayé peut penser qu'il devrait suffire de plonger 2 électrodes dans une solution de dichromate de cuivre pour voir les ions cuivre se rassembler vers la cathode et les ions dichromate vers l'anode, car cette migration se produit effectivement.

Pourtant, malgré la simplicité apparente de cette expérience (voir B.U.P. n° 606, juin 1978, page 1292) et de nombreuses années de présence de l'électrolyse dans les programmes, il n'est pas assuré que tous les laboratoires en possèdent la maîtrise. Par contre, il est bien assuré qu'il ne faut pas changer grand-chose au procédé décrit ci-dessus pour s'exposer à bien des déboires.

La recherche, si difficile et nécessaire, des conditions précises et des divers trucs possibles et imaginables ne se justifie guère que parce qu'elle permet, lorsqu'elle est couronnée de succès, de « réussir » une expérience de cours comme on le désire.

Le préparateur consciencieux, qu'il appartienne au corps professoral ou au personnel technique peut ainsi se rapprocher beaucoup plus du magicien de music-hall que de l'expérimentateur véritable (de métrologie, par exemple). C'est du moins, le sentiment, plutôt modeste et légèrement humiliant qu'en ont les auteurs de cet article.

#### REFERENCES :

- Aide-mémoire Dunod.
  - Cours de Chimie Garric (Dunod) :
    - B.U.P. n° 606, juin 1978,
    - B.U.P. n° 629 (F. DENIZOT),
    - B.U.P. n° 648 (F. DENIZOT).
-