

## 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) (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  $10^{-2}$  et  $10^{-1}$  mol.l<sup>-1</sup>.
- Quelques gouttes d'hélianthine.

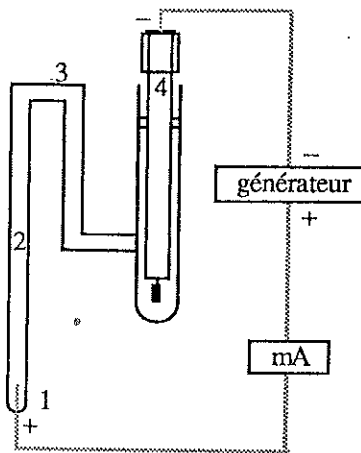


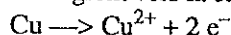
Fig. 2 – Frontière mobile

(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.

the heat generated during electrolysis may be dissipated thus reducing the variation in the temperature.

#### EXPERIMENT 81

### Transport Numbers (Moving Boundary Method)

#### Discussion

If the number of equivalents of an ion which are transferred during electrolysis are known in terms of the total amount of electricity passed it is possible to calculate the transport number of that ion. In the following method the migration of an ion under the influence of an electric field is measured by observing the movement of a boundary between the solution containing the ion and an indicator solution.

Suppose the boundary moves through a volume of solution  $v$  ml in a time  $t$  sec and that during this time the current is kept constant at a value of  $I$  A. Then,  $It$  coulombs or  $It/F$  faradays will flow past every point in the circuit in the time  $t$ .

The fraction of this quantity of electricity carried by the cation will be equal to its transport number  $n_c$ . Hence  $It n_c/F$  equivalents of cation will pass every point in the apparatus. If the concentration of the solution is  $c$  eqt./ml then the cation will sweep through a volume of solution  $It n_c/F$  ml in the time  $t$ . Hence

$$v = \frac{It n_c}{cF}$$

or

$$n_c = \frac{c v F}{I t} \quad (1)$$

#### Apparatus and Chemicals

Moving boundary cell, milliammeter, stop clock, d.c. supply (0-200 V), 0.1 N hydrochloric acid and methyl orange.

The cell is illustrated in Fig. 1. It consists of a graduated capillary tube (e.g. 1 ml pipette) containing the hydrochloric acid solution which connects a copper anode with a silver-silver chloride cathode. The cathode is located in an electrode vessel which is connected with the capillary tube so that the denser solution formed around the silver-silver chloride electrode does not diffuse into the capillary. For more accurate work the graduated tube may be immersed in water so that

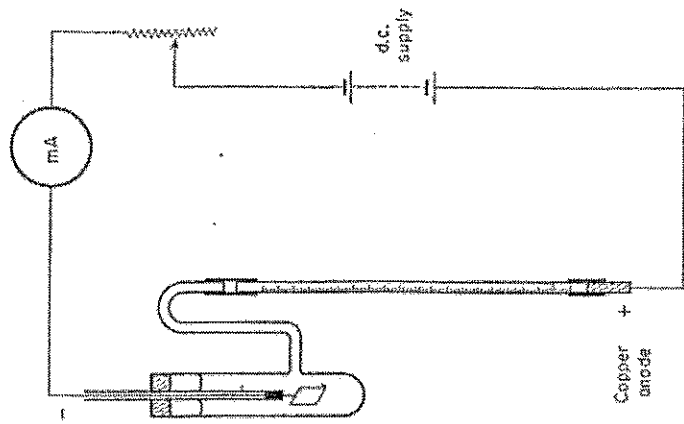


FIG. 1. Moving boundary apparatus.

#### Method

The graduated tube is cleaned and thoroughly rinsed with distilled water. Sufficient methyl orange is added to a portion of the 0.1 N hydrochloric acid solution until the colour is dense enough to be observed in the thickness of solution which will be contained in the capillary tube. The graduated tube is rinsed out with this hydrochloric acid solution and then attached to the copper anode assembly. The tube is now filled with the hydrochloric acid solution ensuring that no air bubbles adhere to the surface of the anode or the walls of the tube. The electrode vessel which will contain the silver-silver chloride electrode is attached to the upper end of the graduated tube and more hydrochloric acid is added to fill the vessel. Finally the silver-silver chloride electrode is fitted.

A potential is applied to the cell such that a current of about 5 mA flows through the apparatus. The anode will dissolve and the boundary between the copper chloride solution so formed and the hydrochloric

acid will move up the tube due to the migration of the cations. The boundary may be easily observed by the difference in colour of the two solutions. As the experiment proceeds the resistance of the electrolyte will increase and the applied potential will have to be continually increased in order to maintain a constant current through the apparatus.

The times taken for the boundary to pass successive graduation marks on the tube should be noted and the average of these time intervals should be used in the calculation.

From the observed data the transport numbers of the hydrogen and chloride ions in 0.1 N hydrochloric acid at the temperature of the experiment are calculated using equation (1).

If a more accurate measure of the current is required than that provided by the milliammeter a standard fixed resistance of value about 300 ohms should be included in the circuit. The current may then be calculated from the potential drop across the standard resistance, which may be measured with a potentiometer.