



HAL
open science

Etude théorique de l'électrophorèse. Application à la mesure des mobilités ioniques par l'observation d'une frontière mobile

Francis Lancelot

► **To cite this version:**

Francis Lancelot. Etude théorique de l'électrophorèse. Application à la mesure des mobilités ioniques par l'observation d'une frontière mobile. Génie des procédés. Université Claude Bernard - Lyon I, 1971. Français. NNT: . tel-01022183

HAL Id: tel-01022183

<https://theses.hal.science/tel-01022183v1>

Submitted on 10 Jul 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES (physiques)

par

Francis LANCELOT

Ingénieur Civil des Mines

Etude théorique de l'électrophorèse Application à la mesure des mobilités ioniques par l'observation d'une frontière mobile

Soutenue le 25 juin 1971, devant la Commission d'Examen

M. J.C. MERLIN

Président

MM. M. CHEMLA

J. GILBERT

M. PORTHAULT

} *Examineurs*

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES (physiques)

par

Francis LANCELOT

Ingénieur Civil des Mines

Etude théorique de l'électrophorèse Application à la mesure des mobilités ioniques par l'observation d'une frontière mobile

Soutenue le 25 juin 1971, devant la Commission d'Examen

M. J.C. MERLIN

Président

MM. M. CHEMLA

J. GILBERT

M. PORTHAULT

} *Examineurs*



UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN
1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé
2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant
3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis-Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KOHN
U.E.R. de Biologie humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
Institut Régional d'Education Physique et Sportive	M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	Melle le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. le Professeur J. CHANEL
U.E.R. de Physique Nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
Institut Universitaire de Technologie I	M. le Professeur L. FEUVRAIS
Institut Universitaire de Technologie II	M. J. GALLET
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

A mes parents

A ma femme

A mes enfants

Ces recherches ont été effectuées au Département de Chimie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, sous la direction de Monsieur le Professeur GILBERT.

Je suis heureux de lui exprimer ma respectueuse gratitude pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués au cours de ce travail, ainsi que pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dès mon arrivée à son laboratoire.

Je prie Monsieur l'Ingénieur Général NELTNER, Directeur de l'Ecole des Mines, d'agréer mes remerciements pour l'intérêt qu'il porte aux travaux du Département de Chimie.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur CHEMLA et Monsieur le Professeur PORTHAULT qui ont bien voulu accepter d'examiner mon travail, et également à Monsieur le Professeur MERLIN, pour tout ce qu'il a su m'enseigner et pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Je n'aurai garde enfin d'oublier mes camarades de laboratoire qui firent régner autour de moi une atmosphère d'amitié et dont le concours me fut parfois très précieux.

Il me reste enfin à remercier l'Institut Français du Pétrole dont l'aide matérielle me permit de poursuivre ces recherches.



I N T R O D U C T I O N

Le sujet de la présente thèse nous a été suggéré par un fait déjà connu, à savoir que le passage d'un courant constant dans un tube en U contenant un monoacide fort entraîne l'apparition d'une zone frontière stable, se déplaçant avec une mobilité liée à celle de l'anion et séparant la colonne acide d'une couche d'eau cathodique d'épaisseur croissante. Il était donc logique de chercher à étudier les phénomènes d'électrophorèse sur un plan théorique et d'une manière aussi générale que possible en tenant compte des perturbations dues à la diffusion.

Cette étude a été menée pour les électrolytes uni-univalents. Le plan adopté est le suivant :

- Chapitre 1 - Généralités
- Chapitre 2 - Electrophorèse d'un monoacide fort
- Chapitre 3 - Electrophorèse d'un monoacide faible
- Chapitre 4 - Electrophorèse d'un sel uni-univalent
- Chapitre 5 - Vérifications expérimentales et application à la mesure des mobilités ioniques
- Chapitre 6 - Conclusions.

Les références bibliographiques sont rassemblées à la fin de cette thèse. L'étude de l'électrophorèse et la mesure des mobilités électrophorétiques ont fait l'objet d'innombrables travaux fort intéressants, mais nous n'avons cité, par principe, que les seules études se rapportant immédiatement à notre sujet. Des omissions injustifiées sont néanmoins toujours possibles, nous nous en excusons à l'avance.

GENERALITES

1.1

Les méthodes classiques de mesure de mobilités électrophorétiques se répartissent en deux groupes :

- a) la mesure directe de la vitesse dans un champ connu
(1, 2, 3, 4, 5)
- b) le calcul à partir de la conductivité et des nombres de transport, ces derniers pouvant être déterminés soit chimiquement, soit par observation d'une frontière mobile.
Ces méthodes sont passées en revue par Spiro (6).

1.1.1 - Dans l'ensemble, les mesures directes ont donné des résultats décevants par suite d'une évaluation inexacte du champ agissant et leur intérêt est surtout d'ordre historique. Quant à la détermination indirecte à partir des nombres de transport, elle est susceptible d'une grande précision, mais au prix de beaucoup de temps et de soins, que ce soit par la méthode de HITTORF ou celle de MAC INNES. La première exige une bonne connaissance des processus anodiques et cathodiques, ce qui n'est pas toujours le cas ; celle de MAC INNES est très longue et elle nécessite la présence de solutions indicatrices, introduisant ainsi une complication supplémentaire et augmentant par la même les risques d'erreurs. Ces méthodes complexes, d'autre part, conviennent mal à l'étude du comportement d'électrolytes comportant plusieurs groupements tels que l'acide orthophosphorique. Elles ne s'appliquent pas non plus au cas des mélanges, et font alors intervenir des notions expérimentalement délicates.

1.1.2 - La méthode des sondes que nous allons maintenant décrire, est fondée sur les constatations expérimentales de Jolibois. Elle a

été élaborée et appliquée avec succès à certains électrolytes forts par son élève Clérin, lequel s'appuyait pourtant sur une théorie inexacte. Gilbert a augmenté la précision de la méthode et étendu son domaine d'application aux colloïdes ; il a surtout procédé à une étude systématique des divers cas possibles et proposé une théorie plus satisfaisante mais encore incomplète puisqu'elle négligeait pratiquement les phénomènes de diffusion (7, 8, 9). Les moyens de calcul modernes permettant de surmonter plus facilement les difficultés mathématiques, nous avons repris la question dans son ensemble : nous avons établi un modèle mathématique représentant les phénomènes d'électrophorèse, étudié les variations de concentration aux électrodes, étendu la méthode des sondes au cas des acides faibles et rendu automatique la technique de mesure. La méthode des sondes repose sur la mesure directe d'une vitesse dans un champ connu.

1.2

Comme dans la méthode de LODGE, l'étude de la mobilité d'un ion ou d'une particule électrisée quelconque se fait en observant le déplacement d'une surface de discontinuité qui lui est liée, mais il n'y a ni gel, ni solution indicatrice : un régulateur électronique maintient le courant constant et des sondes en platine permettent de connaître le potentiel à chaque instant en un certain nombre de points du tube d'électrophorèse. On détermine ainsi le champ constant sous lequel se déplace la surface frontière, et on repère facilement son passage devant chaque sonde (i) par une discontinuité dans la courbe donnant en fonction du temps la différence de potentiel ΔV_{ij} entre la sonde i et une autre sonde j.

1.2.1 - Décrivons ici la méthode sur un exemple type, celui de l'acide chlorhydrique, réservant pour la suite l'étude détaillée de l'électrophorèse.

Les phénomènes anodiques sont plus ou moins complexes selon la concentration de la solution ou la densité de courant, mais de toute façon, l'électrolyse d'un acide fort entre électrodes inattaquables conduit toujours, à la cathode, à la formation d'une couche d'eau pure, puisque les anions s'écartent de cette zone sous l'action du champ électrique. Tout cela ne fait que préciser certains aspects de l'effet Hittorf mais si nous supposons de plus que l'électrolyse a lieu dans un milieu parfait

tement calme, le résultat précédent est susceptible d'une expression quantitative fort simple (*fig. 1.1*).

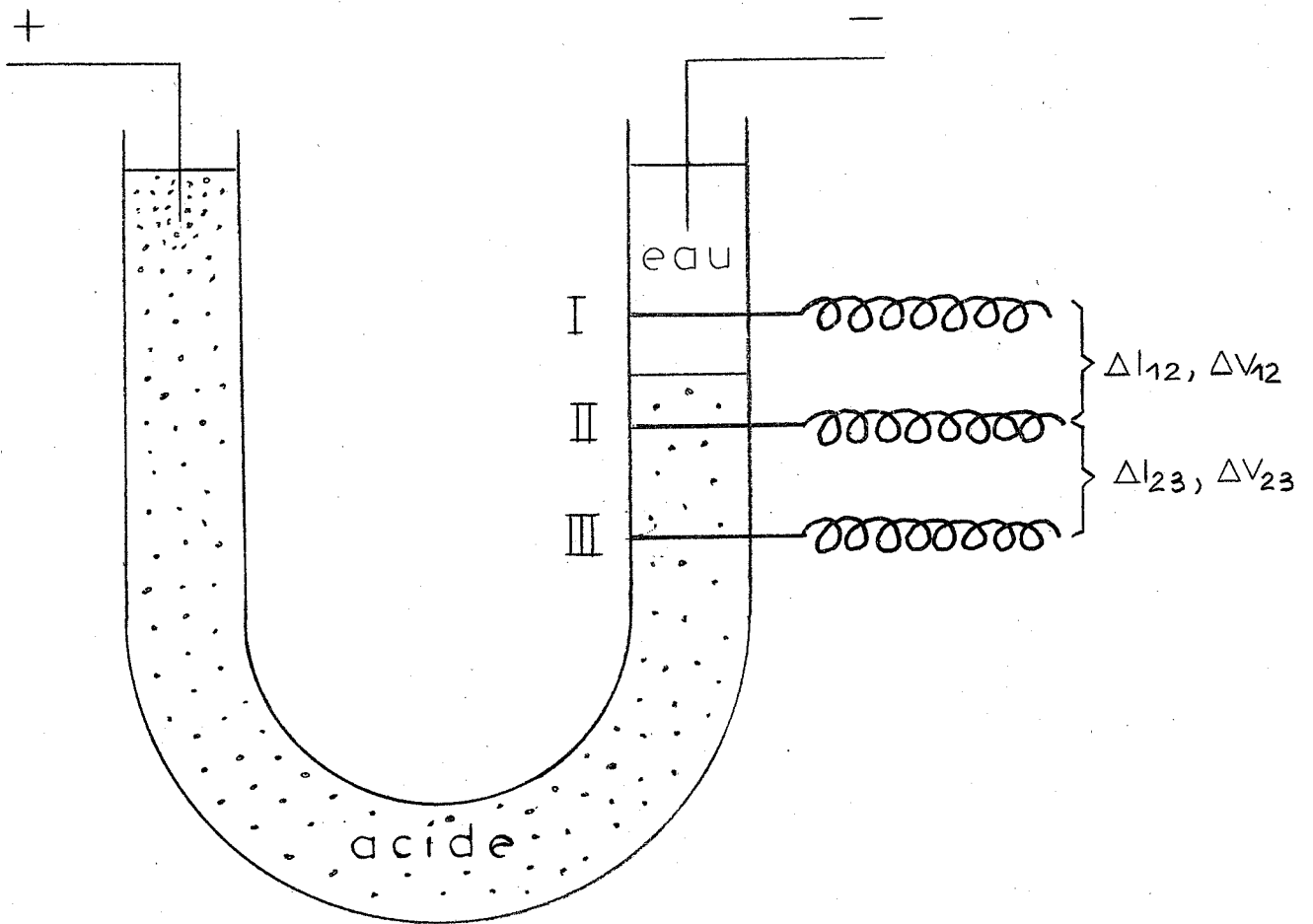
L'expérience se déroulant dans un tube en U bien vertical, il apparaît dans la branche cathodique une zone de discontinuité se déplaçant avec une vitesse liée à celle de l'anion et séparant du reste du tube une zone cathodique d'eau pure.

Déterminer la mobilité de l'anion revient donc à mesurer la vitesse de déplacement de cette frontière mobile dans un champ électrique constant et connu. L'électrolyse se fait à *intensité constante* dans un tube en U, muni à la branche cathodique de trois sondes en platine dont les distances ont été préalablement mesurées à la machine à diviser. Les différences de potentiel ΔV_{12} et ΔV_{23} entre les sondes I et II d'une part, II et III de l'autre, sont enregistrées en fonction du temps à l'aide de voltmètres électrostatiques sensibles ou d'appareils électroniques à très haute impédance d'entrée. Tant que la frontière mobile n'a pas atteint la première sonde, ΔV_{12} reste constant, puisqu'il en est de même du courant et de la composition de la colonne liquide entre les sondes I et II ; l'instant de son passage est repéré par un coude brusque dans la courbe représentant ΔV_{12} en fonction du temps. Le même phénomène se reproduit pour ΔV_{23} au moment du passage de la frontière mobile devant la deuxième sonde (*fig. 1.2*). Le champ agissant est constant dans le sein de l'acide puisque la concentration et le courant le sont aussi, et on le calcule d'après la valeur initiale de ΔV_{12} . Tous les éléments nécessaires à la détermination de la mobilité sont ainsi facilement accessibles.

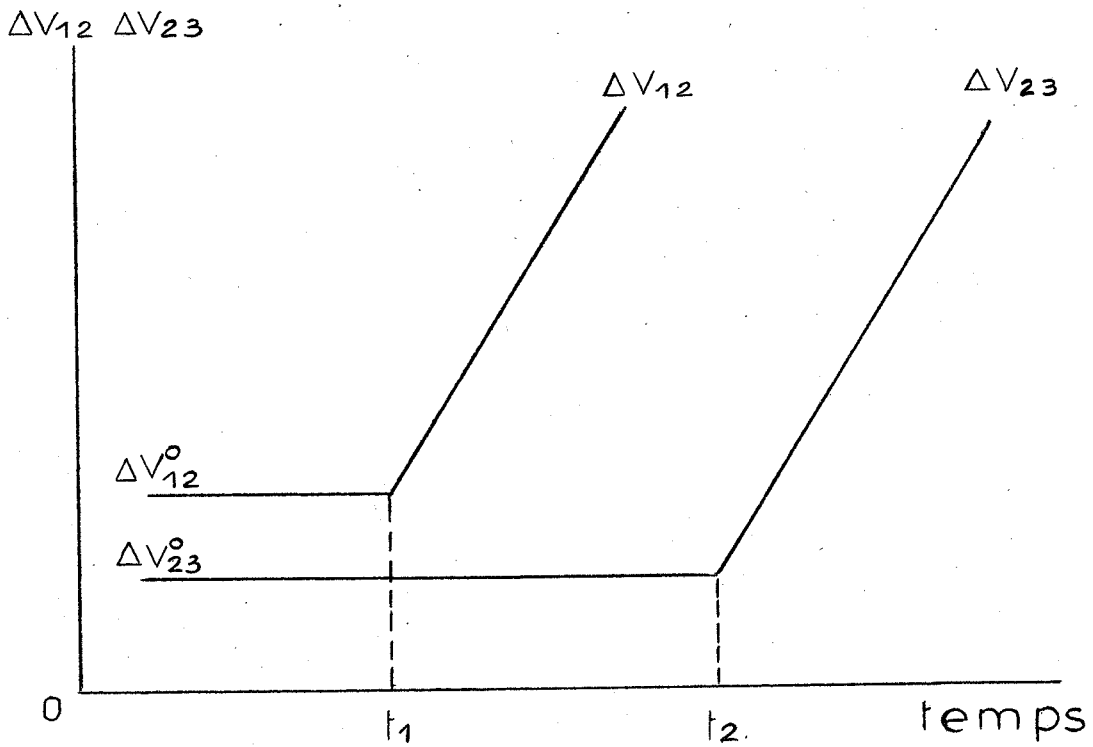
Diverses corrections sont néanmoins nécessaires. Nous y reviendrons plus loin.

1.2.2 - *En résumé, la méthode dite des sondes consiste essentiellement :*

1) à maintenir constant le courant d'électrolyse, donc le champ agissant dans la colonne acide, ce dernier étant mesuré à l'aide de deux sondes de potentiel placées à une distance connue.



- Figure 1.1 -



- Figure 1.2 -

2) à suivre le déplacement de la zone frontière mobile par enregistrement en fonction du temps des différences de potentiel ΔV_{12} et ΔV_{23} entre les diverses sondes.

1.2.3 - Remarque essentielle

Pour que la mesure soit rapide, il faut que la vitesse de la zone frontière mobile soit assez grande, c'est-à-dire que le champ atteigne, en pratique, une dizaine de V/cm dans la colonne d'électrolyte au voisinage de la frontière mobile. Comme l'eau est beaucoup moins conductrice, le champ y est beaucoup plus grand. Il en résulte que presque toute la chute de potentiel se concentre dans la colonne d'eau, et surtout que la tension aux bornes du tube d'électrophorèse est très élevée ; elle dépasse souvent quelques milliers de volts, ce qui exige un générateur à intensité constante spécialement conçu.

Mais l'utilisation d'un champ élevé ne présente pas qu'un intérêt pratique. C'est aussi une nécessité théorique : chaque zone frontière est en effet, le siège de phénomènes de diffusion d'autant plus intenses que la frontière est plus abrupte, puisque la diffusion est proportionnelle au gradient de concentration. Si l'on veut obtenir des frontières abruptes, c'est-à-dire des gradients de concentration élevés, il faut pouvoir tolérer des forces de diffusion importantes et par conséquent les contrebalancer par des forces électriques suffisantes. *L'utilisation de différences de potentiel élevées simplifie donc l'étude de l'électrophorèse en diminuant l'influence perturbatrice des phénomènes de diffusion.*

On sait d'ailleurs quelle somme de précautions conditionne l'existence d'une frontière mobile correcte dans la méthode de Mac-Innès ; c'est l'emploi des hautes tensions, qui a permis à Jolibois et à ses élèves d'obtenir sans difficultés et sans appareillage spécial des zones frontières se réduisant pratiquement à des surfaces nettes.

ELECTROPHORESE D'UN MONOACIDE FORT

2.1 Etude théorique

Clérin et Gilbert ont montré (8, 9) que le passage du courant dans un tube en U contenant un monoacide fort dilué entraîne l'apparition d'une surface frontière stable, se déplaçant avec une mobilité liée à celle de l'anion et séparant la colonne acide d'une couche d'eau cathodique d'épaisseur croissante. La théorie schématique proposée à l'époque par Gilbert avait le tort de négliger tous les phénomènes perturbateurs, et en particulier la diffusion. Plus exactement, l'influence de la diffusion n'était pas étudiée de manière quantitative et l'on se contentait de remplacer la surface frontière prévue par la théorie par une zone de transition d'épaisseur non précisée. Nous avons donc élaboré une théorie plus complète faisant intervenir *simultanément* l'électrophorèse et la diffusion.

Considérons un tube contenant un monoacide fort dilué A^-H^+ parcouru à température fixe par un *courant constant* de densité δ , l'origine des abscisses s étant placée à l'anode ($\delta > 0$). Les seules espèces ioniques présentes sont A^- , H^+ et OH^- , comme l'acide est dilué, les mobilités u_i et les coefficients de diffusion D_i peuvent être considérés comme des constantes, positives à l'exception de u_A et u_{OH} qui sont négatives. Le champ électrique E , les concentrations C_i et les flux ioniques unitaires J_i sont, au contraire, des fonctions inconnues du temps t et de l'abscisse s ; on se propose de déterminer la fonction $C_A(s, t)$.

Puisque l'acide AH est fort, les anions se conservent et un bilan matières permet d'écrire, avec des notations évidentes :

$$(S ds) \left(\frac{\partial C_A}{\partial t} \right) dt = S \left[J_A(s, t) - J_A(s + ds, t) \right] dt$$

ou

$$(I) \quad \left(\frac{\partial C_A}{\partial t}\right)_s = - \left(\frac{\partial J_A}{\partial s}\right)_t$$

Chaque flux ionique J_i est, d'autre part, la somme d'un terme relatif à l'électrophorèse et d'un terme relatif à la diffusion :

$$J_i = u_i \cdot C_i \cdot E - D_i \cdot \left(\frac{\partial C_i}{\partial s}\right)$$

Nous négligeons ici les perturbations dues aux phénomènes de convection ainsi que les variations de volume en fonction de la concentration. La validité de cette relation a été étudiée, ainsi que sa résolution pour quelques cas particuliers dans l'article "Transport Processes in Electrolytic Solutions" (10).

Pour chaque espèce d'ion, nous pouvons écrire une relation de ce type, soit :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_A = u_A \cdot C_A \cdot E - D_A \cdot \left(\frac{\partial C_A}{\partial s}\right) \\ J_H = u_H \cdot C_H \cdot E - D_H \cdot \left(\frac{\partial C_H}{\partial s}\right) \\ J_{OH} = u_{OH} \cdot C_{OH} \cdot E - D_{OH} \cdot \left(\frac{\partial C_{OH}}{\partial s}\right) \end{array} \right.$$

En désignant par F le Faraday, il vient évidemment :

$$\delta = F (J_H - J_A - J_{OH})$$

Il faut remarquer que le flux des ions OH^- n'est pratiquement nul que dans la colonne acide. En remplaçant les divers flux ioniques par leurs expressions ci-dessus nous obtenons :

$$(II) \quad E = \frac{\delta / F + D_H \left(\frac{\partial C_H}{\partial s}\right) - D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial s}\right) - D_{OH} \left(\frac{\partial C_{OH}}{\partial s}\right)}{u_H C_H - u_A C_A - u_{OH} C_{OH}}$$

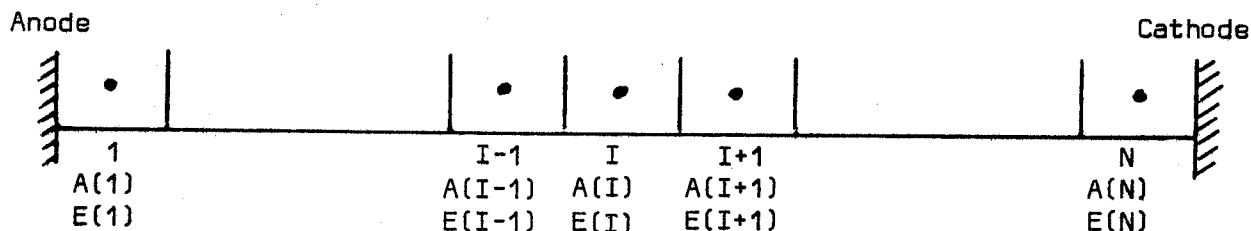
Les lois sur les équilibres électrochimiques permettent de calculer C_H , C_{OH} , $\left(\frac{\partial C_H}{\partial s}\right)$ et $\left(\frac{\partial C_{OH}}{\partial s}\right)$ en fonction de C_A et de $\left(\frac{\partial C_A}{\partial s}\right)$. On en déduit le champ électrique E grâce à la relation II, puis J_A , et, en reportant dans la relation (I), on obtient finalement une équation aux dérivées partielles du second ordre portant sur la fonction inconnue $C_A(s, t)$. Cette équation est valable

partout, sauf aux électrodes, qui se comportent vis à vis des ions A^- comme des parois imperméables, à supposer du moins que ces ions restent bien en solution.

2.2 Résolution numérique

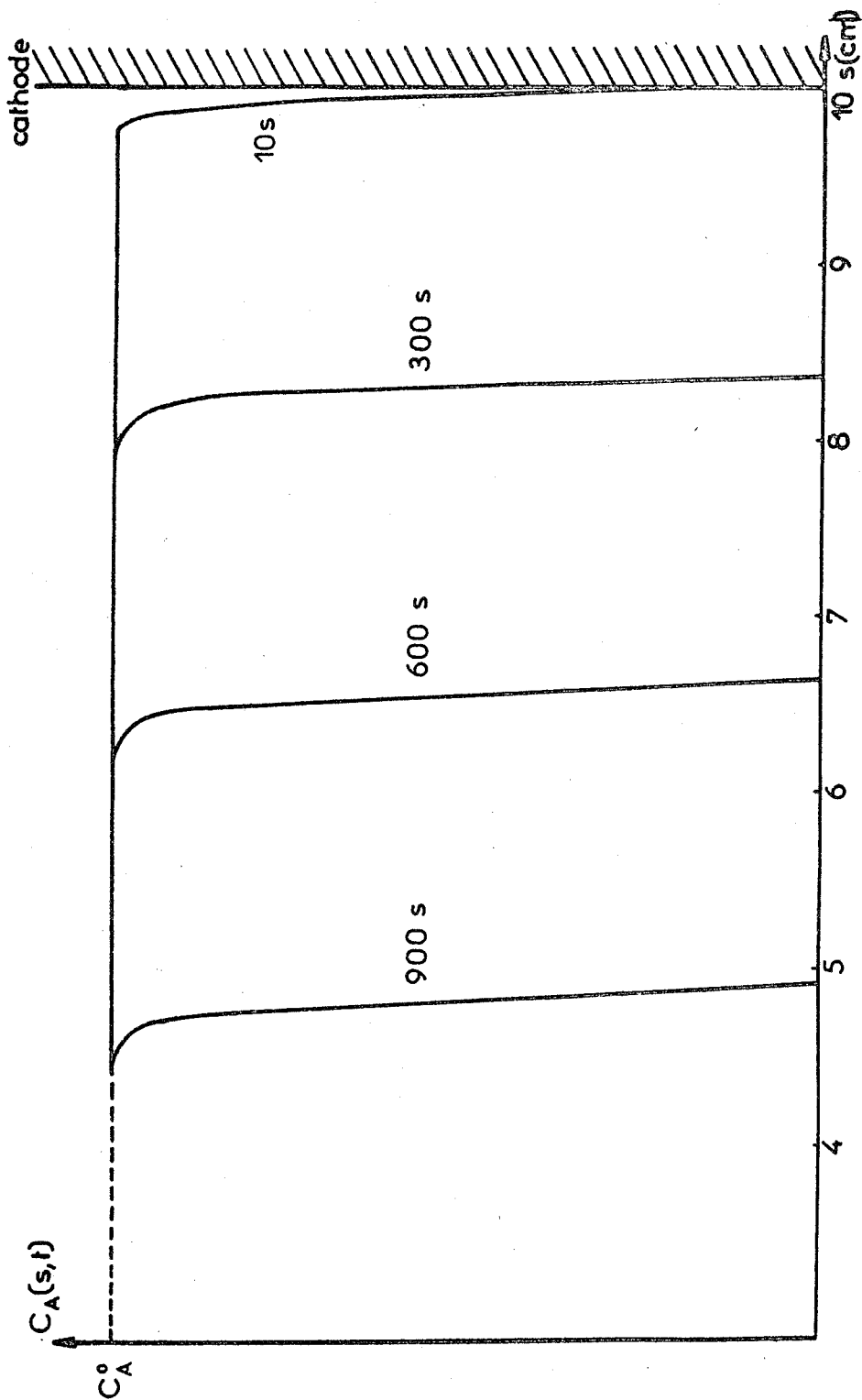
Nous avons choisi une méthode proche de la méthode dite des "différences finies". Nous divisons le tube en cases de longueurs égales DS et nous faisons pour chacune de ces cases le bilan de ce qui se passe pendant un temps DT . En Annexe 1, nous présentons l'ordinogramme et le programme de calcul concernant l'électrophorèse à courant constant d'un acide fort.

Chaque case est repérée par un indice I croissant de la gauche vers la droite dans le sens des s croissants. Pour simplifier l'écriture, ici on désigne par $A(I)$ la concentration en ions A^- dans la case I et par $E(I)$ le champ électrique correspondant ; les cases sont d'étendues suffisamment petites pour que l'on puisse les considérer comme homogènes sans grande erreur. Si l'on veut préciser, on attribuera à $A(I)$ et $E(I)$ les valeurs numériques correspondant au centre de la case (I).



Connaissant toutes les concentrations $A(I)$ au temps t , il s'agit de calculer les $E(I)$ à ce temps t , puis les $A(I)$ au temps $t + DT$. Les calculs sont effectués dans le sens des I croissants. Il y aura des cas particuliers pour les cases de rangs 1 et N , chacune d'elles étant limitée d'un côté par une paroi imperméable. Nous supposerons aussi que la paroi gauche de la première case à concentration nulle est imperméable : en effet, la grande différence de champ empêche la diffusion instantanée à travers cette paroi.

Nos solutions étant diluées, nous admettons que les mobilités et les coefficients de diffusion sont constants et égaux aux valeurs limites correspondant à la dilution infinie. Les coefficients de diffusion sont



Acide chlorhydrique

$$C_A^0 = 10^{-3} \text{ M}$$

$$u_A = - 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$$

$$\delta = 3,16 \text{ mA}/\text{cm}^2$$

$$E_0 = 7,4 \text{ V}/\text{cm}$$

- Figure 2.1 -

calculés à partir de la relation de Nernst (11) $D_i^{\circ} = \frac{RT}{z_i F^2} \lambda_i^{\circ}$ soit à 25°

$$D_i^{\circ} = 2,67 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{\lambda_i^{\circ}}{z_i} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$$

où λ_i° et z_i désignent respectivement la conductivité équivalente et la valence de l'ion i .

Nous calculons C_H , C_{OH} , $(\frac{\partial C_H}{\partial s})$ et $(\frac{\partial C_{OH}}{\partial s})$ en fonction de $A(I)$ et

$$(\frac{\partial A}{\partial s}) = \left[A(I+1) - A(I) \right] / DS, \text{ puis } E(I) \text{ à l'aide de la relation II.}$$

Les concentrations $A(I)$ au temps $t + DT$ se calculent par la relation

$$A(I)_{t+DT} = A(I)_t + (Q_g + Q_d) / DS$$

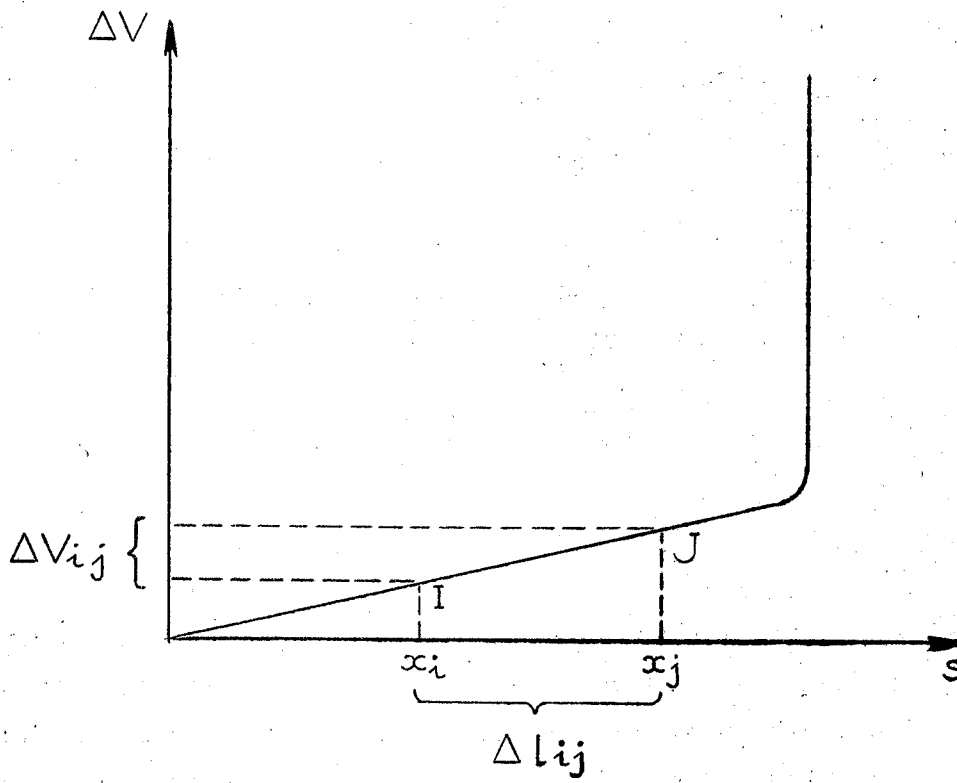
où Q_g et Q_d désignent respectivement les quantités d'ions A^- entrant dans la case I par la paroi de gauche et par la paroi de droite pendant le temps DT . En supposant que le champ à une paroi est la moyenne arithmétique des champs régnant au milieu des cases adjacentes, par unité de surface et pendant un temps DT nous avons :

$$\begin{cases} + Q_g = DT \cdot u_A \cdot A(I) \cdot \frac{E(I-1) + E(I)}{2} - D_A \cdot \frac{A(I) - A(I-1)}{DS} \cdot DT \\ - Q_d = DT \cdot u_A \cdot A(I+1) \cdot \frac{E(I) + E(I+1)}{2} - D_A \cdot \frac{A(I+1) - A(I)}{DS} \cdot DT \end{cases}$$

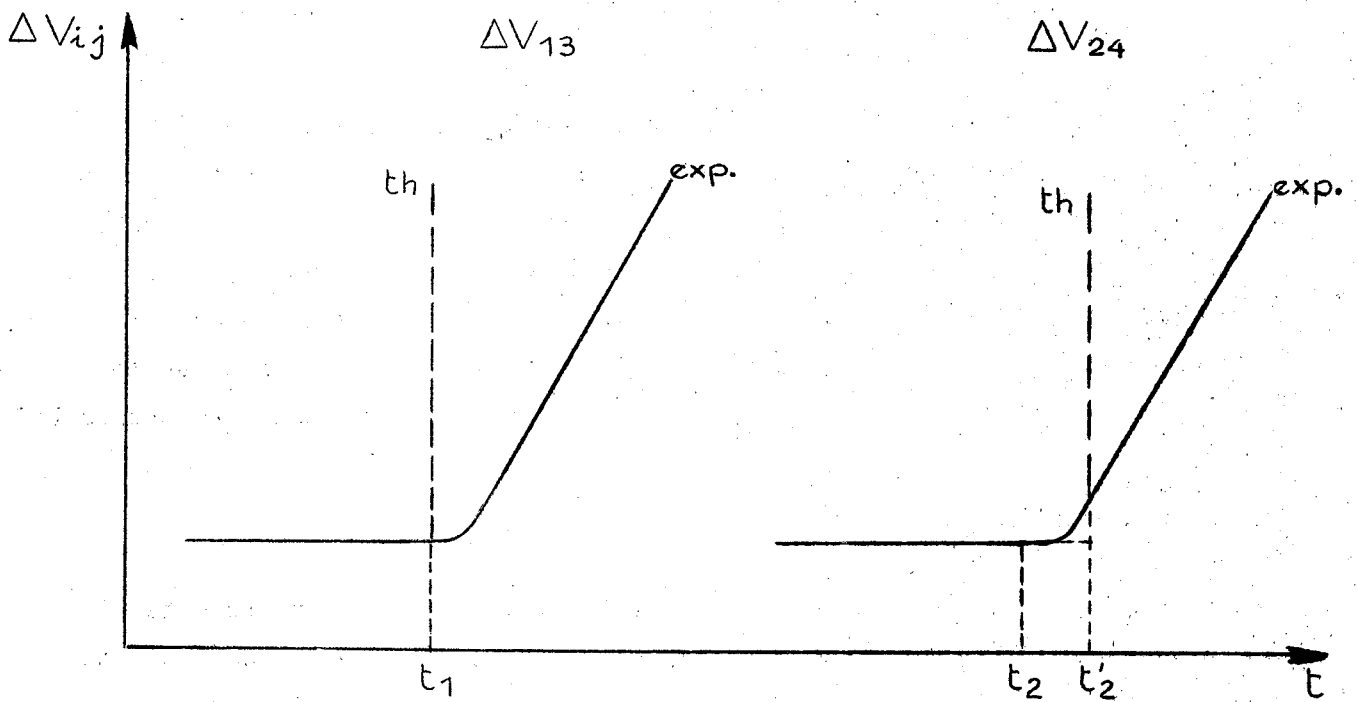
Dans ce calcul, nous pouvons faire varier la longueur des pas DS et DT . Il est évident qu'ils ne peuvent varier de façon complètement indépendante. Par essai de plusieurs valeurs, nous avons pu vérifier que dans notre domaine de calcul $DS = 0,1 \text{ cm}$ et $DT = 5 \text{ s}$ convenaient. Pour une plus grande précision, nous pourrions diviser DS par une valeur k mais dans ce cas DT doit être aussi divisé par k et pour une même simulation sur ordinateur le temps de passage se trouve multiplié par k^2 , ce qui devient très vite prohibitif.

2.3 Principaux résultats

Nous avons donc calculé numériquement $C_A(s, t)$ sur un ordinateur I.B.M. 1130 pour un grand nombre de cas. La figure 2.1 rassemble des courbes représentant C_A en fonction de s à t donné, pour de l'acide chlorhydrique 10^{-3} M avec $\delta = 3,16 \text{ mA/cm}^2$, soit un champ initial $E_0 = 7,4 \text{ V/cm}$.



- Figure 2.2 -



- Figure 2.3 -

Tous les réseaux de courbes sont analogues et nous pouvons en déduire les résultats suivants :

1) La zone frontière a une épaisseur relativement faible, d'autant plus faible que E_0 est plus grand.

2) Après un régime transitoire initial dû à la proximité de la cathode, il est impossible de mettre en évidence un écart entre le comportement réel de la zone frontière et un simple déplacement par translation à la vitesse $u_A E_0$, où E_0 est le champ initial dans la colonne acide.

Sans renoncer à mesurer directement $C_A(s, t)$ par une méthode physique d'analyse, nous avons dès maintenant procédé à une vérification expérimentale indirecte. Elle consiste à calculer en fonction du temps les différences de potentiels ΔV_{13} et ΔV_{24} entre deux couples de points fixes 1-3 et 2-4, c'est-à-dire en pratique entre deux couples de sondes en platine fixées sur la paroi latérale du tube d'électrophorèse. Il est alors facile de confronter le résultat de ce calcul théorique avec les courbes expérimentales donnant $\Delta V_{13}(t)$ et $\Delta V_{24}(t)$.

Le calcul de $\Delta V_{ij}(t)$ est conduit comme suit : en faisant l'hypothèse d'un potentiel nul à l'anode, le calcul numérique de la fonction $C_A(s, t)$ fournit les éléments permettant de construire la courbe $\Delta V(s)$ représentant à un instant donné la différence de potentiel entre l'anode et un point d'abscisse s (figure 2.2). Nous avons vu que la zone frontière mobile se déplace par translation ; il en est donc de même de la courbe $\Delta V(s)$ quand le temps t s'écoule. Mesurer ΔV_{ij} en fonction du temps entre 2 sondes fixes distantes de Δl_{ij} revient donc à mesurer sur la courbe $\Delta V(s)$ la ddp entre 2 points I et J qui décrivent la courbe de telle manière que leurs abscisses x_i et x_j vérifient les relations

$$\left\{ \begin{array}{l} x_j - x_i = \Delta l_{ij} \\ \frac{dx_j}{dt} = \frac{dx_i}{dt} = -UE_0 \end{array} \right.$$

Le schéma de la figure 2.3 permet de comparer la théorie et l'expérience. Deux écarts systématiques se manifestent :

1) La partie inclinée de la courbe $\Delta V_{ij}(t)$ a une pente plus faible que prévu ; la "couche d'eau" cathodique est donc en réalité une couche d'acide très dilué, de concentration résiduelle moyenne C_A^r calculable d'après la pente de la courbe.

2) La vitesse de translation de la frontière mobile est supérieure à sa valeur théorique $u_A E_0$.

Mais ces deux écarts systématiques ne sont pas indépendants. L'expérience montre que les mobilités de l'anion et de la frontière, soit u_A et U , sont liées par la relation

$$(III) \quad u_A = U \left(1 - \frac{C_A^r}{C_A^0} \right)$$

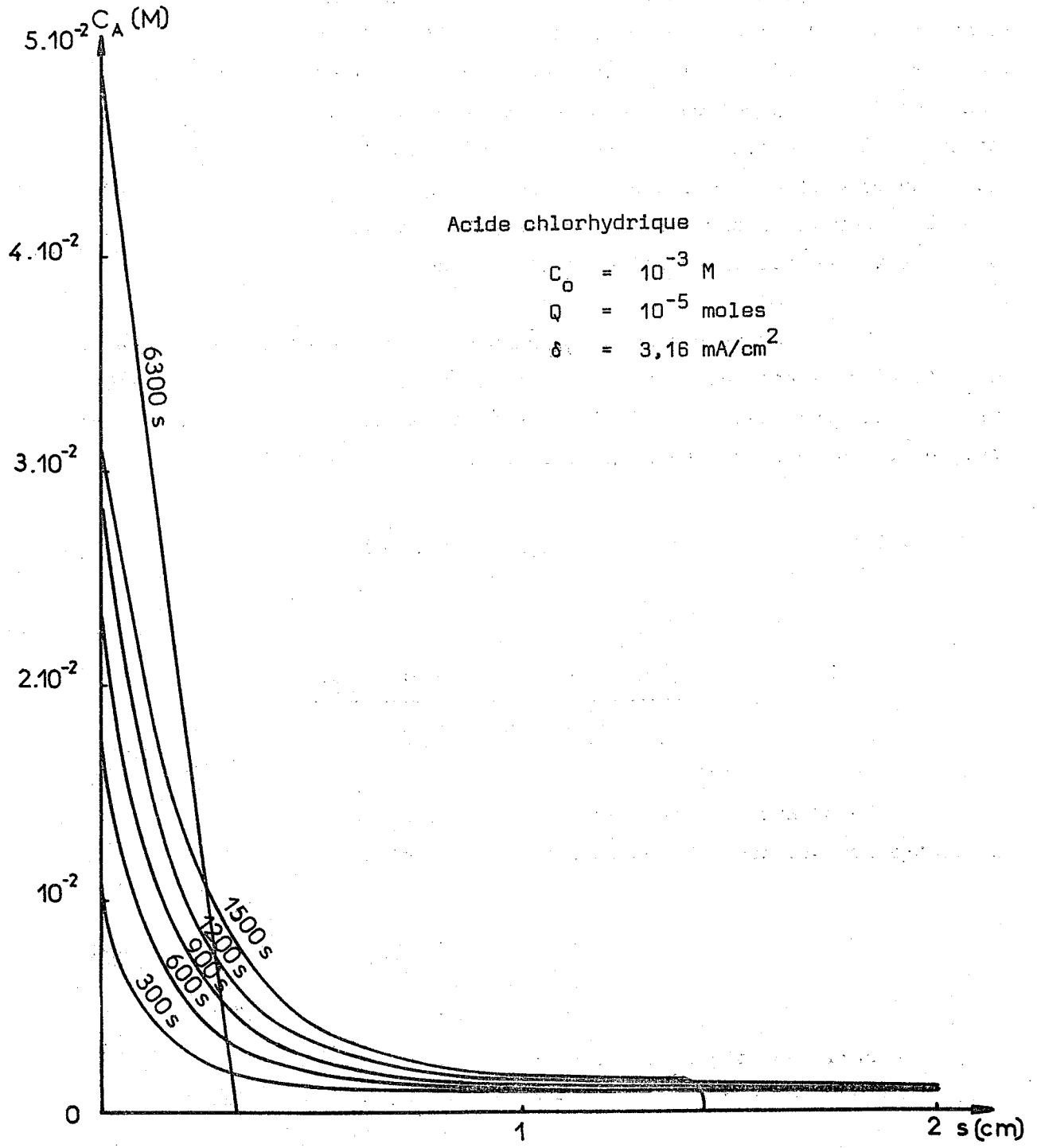
L'un de nous (9) avait déjà démontré cette loi : nous l'avons retrouvée par un raisonnement plus rigoureux, en perfectionnant comme suit notre modèle mathématique : tout en respectant la loi de conservation de la matière, nous remplaçons par C_A^r toute concentration calculée $C_A(s, t)$ qui lui serait inférieure. *Les calculs montrent bien alors que la zone frontière se déplace par une translation d'ensemble à la vitesse UE_0 , où U est définie par la relation (III).*

Tous ces résultats s'étendent immédiatement aux cas des monobases fortes.

2.4 Structure de l'accumulation anodique

L'acide qui disparaît progressivement par électrophorèse de la branche cathodique se retrouve nécessairement au voisinage de l'anode puisque les conditions opératoires et en particulier la dilution sont telles que les ions A^- restent bien en solution. Il convient de savoir quelle est la structure de cette zone d'accumulation.

Cette question présente, en dehors de son intérêt théorique, une utilité pratique : il importe en effet de savoir si cette zone d'accumulation s'étend, ou non, assez loin pour perturber les phénomènes dans



- Figure 2.4 -

la région des sondes. Dans le cas où son extension ne serait pas négligeable, le tube d'expérience devrait avoir une longueur suffisante par rapport à son diamètre.

La figure 2.4 rassemble des courbes théoriques représentant la concentration C_A de l'anion A^- en fonction de l'abscisse s à un instant t donné dans la zone anodique ; le calcul porte sur un monoacide fort à la concentration initiale 10^{-3} M, placé dans un tube à section constante de 10 cm de longueur et soumis à une densité de courant $\delta = 3,16$ mA/cm². Cette étude nous montre qu'il se produit une accumulation anodique, qu'au bout d'un temps suffisamment long les courbes isochrones $C_A(s)$ atteignent un profil limite, et enfin que ce profil est linéaire en fonction de l'abscisse.

Nous pouvons retrouver ce dernier résultat par un raisonnement plus direct, en écrivant que pour un état stationnaire, le flux total J_A de l'ion A^- est nul, le flux dû à la diffusion étant compensé par le flux dû au champ électrique \vec{E} . Nous partons des relations suivantes vues plus haut :

$$(IV) \quad J_A = u_A C_A E - D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial s} \right)$$

$$E = \frac{\frac{\delta}{F} + \left(D_H \left(\frac{\partial C_H}{\partial s} \right) - D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial s} \right) - D_{OH} \left(\frac{\partial C_{OH}}{\partial s} \right) \right)}{u_H C_H - u_A C_A - u_{OH} C_{OH}}$$

Mais dans la zone d'accumulation acide, nous pouvons négliger la concentration des ions OH^- et écrire $C_A = C_H$, d'où :

$$E = \frac{\frac{\delta}{F} + (D_H - D_A) \left(\frac{\partial C_A}{\partial s} \right)}{(u_H - u_A) C_A}$$

Enfin en reportant cette expression de E dans l'équation (IV) en notant que $J_A = 0$ et que C_A ne dépend plus alors que de s , il vient :

$$\frac{dC_A}{ds} = \frac{-u_A}{u_A D_H - D_A u_H} \frac{\delta}{F}$$

Dans la mesure où la relation de Nernst est vérifiée, les coefficients de diffusion sont proportionnels aux mobilités. Compte-tenu de nos conventions de signes habituelles, il vient :

$$\frac{dC_A}{ds} = - \frac{1}{2 D_H} \frac{\delta}{F} \quad \text{ou} \quad \frac{dC_A}{ds} = - \frac{1}{2 RT u_H} \delta$$

soit

$$C_A = - \frac{1}{2 D_H} \frac{\delta}{F} (s - s_0) \quad \text{ou} \quad C_A = - \frac{1}{2 RT u_H} \delta (s - s_0)$$

La longueur de la zone d'accumulation s_0 se calcule aisément en écrivant que la quantité d'acide Q contenue dans le tube se conserve, soit

$$s_0 = 2 \sqrt{D_H \cdot F} \frac{Q}{\delta \cdot S} \quad \text{ou} \quad s_0 = 2 \sqrt{RT u_H} \frac{Q}{\delta \cdot S}$$

Dans le cadre de nos hypothèses, nous pouvons donc énoncer les résultats suivants : *Lors de l'électrophorèse d'un monoacide fort dilué, il se forme une zone d'accumulation anodique dont le profil limite est indépendant de la nature de l'acide ; la concentration limite varie linéairement avec l'abscisse, la pente étant proportionnelle à la densité de courant.*

Nous verrons plus loin que l'expérience vérifie convenablement ces résultats. De plus, nous pouvons maintenant affirmer que la présence de cette zone d'accumulation à l'électrode ne risque pas de perturber le déplacement de la frontière, lors de la mesure des mobilités électrophorétiques par la méthode des sondes, car le calcul numérique montre que cette zone est toujours petite devant la longueur du tube d'expérience. D'autre part, nous voyons aussi qu'un appareillage plus élaboré nous permettrait d'évaluer le coefficient de diffusion D_H dans les milieux acides dilués. Ces résultats s'étendent aussi immédiatement au cas des monobases fortes.

CHAPITRE 3

ELECTROPHORESE D'UN MONOACIDE FAIBLE

3.1 Etude théorique

Nous avons décrit au chapitre 2 un modèle mathématique schématisant l'électrophorèse à courant constant d'un monoacide fort. Dans le cas d'un monoacide faible, le fait essentiel est l'existence de molécules non dissociées, donc non soumises à l'électrophorèse, ce qui avait fait admettre à nos prédécesseurs l'inexistence d'une zone frontière nette. L'expérience montre que cette conclusion est erronée. Nous avons voulu examiner la question sur un plan théorique en étendant notre modèle mathématique au cas des monoacides faibles.

Considérons un tube en U contenant un monoacide faible dilué AH, parcouru à température fixe par un courant constant de densité δ , l'origine des abscisses s étant placée à l'anode ($\delta > 0$). Les seules espèces ioniques ou moléculaires présentes dans la solution sont A^- , H^+ , OH^- et AH ; comme l'acide est dilué, les mobilités u_i et les coefficients de diffusion D_i peuvent être considérés comme des constantes, positives à l'exception de u_A et u_{OH} qui sont négatives et de u_{AH} qui est nulle. Le champ électrique E , les concentrations C_i et les flux unitaires J_i sont au contraire des fonctions inconnues du temps t et de l'abscisse s ; on se propose de déterminer la concentration *totale* de l'acide $C(s, t)$, c'est-à-dire la somme ($C_A + C_{AH}$) des concentrations en anion A^- et en acide non dissocié AH.

Chaque flux unitaire J_i est la somme d'un terme relatif à l'électrophorèse et d'un terme relatif à la diffusion

$$(I) \quad J_i = u_i C_i E - D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial s} \right)$$

En admettant (11) que les coefficients D_A et D_{AH} soient égaux à une même valeur D , les équations (I) conduisent en faisant $J_C = J_A + J_{AH}$, à la relation :

$$(I \text{ bis}) \quad J_C = u_A C_A E - D \left(\frac{\partial C}{\partial s} \right)$$

En remarquant que $\delta = F(J_H - J_A - J_{OH})$, elles nous conduisent aussi à :

$$(II) \quad E = \frac{\delta}{F} + \frac{D_H \left(\frac{\partial C_H}{\partial s} \right) - D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial s} \right) - D_{OH} \left(\frac{\partial C_{OH}}{\partial s} \right)}{u_H \cdot C_H - u_A \cdot C_A - u_{OH} \cdot C_{OH}}$$

Or il y a conservation du groupe d'atomes A, qu'il soit à l'état d'anion A^- ou de molécule non dissociée AH. D'où l'équation :

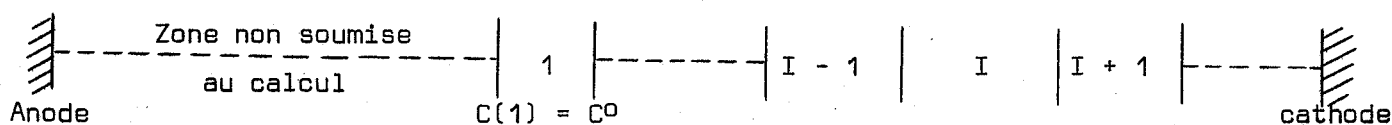
$$(III) \quad \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) = - \left(\frac{\partial J_C}{\partial s} \right)$$

Les lois sur les équilibres électrochimiques permettent de calculer C_H , C_{OH} et C_A ainsi que $\partial C_H / \partial s$, $\partial C_{OH} / \partial s$ et $\partial C_A / \partial s$ en fonction de C et $\partial C / \partial s$, grâce aux formules classiques :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_A \cdot C_H = K_A \cdot C_{AH} \\ C_H \cdot C_{OH} = K_W \\ C_A + C_{OH} = C_H \\ C_A + C_{AH} = C \end{array} \right.$$

On en déduit le champ électrique par la formule (II), puis le flux par la formule (I bis), et en reportant dans la relation (III), on obtient finalement une équation aux dérivées partielles portant sur la fonction inconnue $C(s, t)$. Cette équation est valable partout, sauf aux électrodes qui se comportent vis-à-vis de l'acide comme des parois imperméables, à supposer du moins que les ions A^- restent bien en solution.

3.2 Résolution numérique



Nous avons adopté la même méthode que pour les acides forts. Le tube est divisé en cases de longueur DS ; un bilan matières permet de déterminer pour chaque case de rang (I) la concentration globale en acide $C(I)$ à l'instant $t + DT$ connaissant les valeurs numériques correspondantes à l'instant t . On détermine aussi les concentrations $C_i(I)$ de chaque espèce ionique ou moléculaire, ainsi que le champ et le potentiel dans chaque case à l'instant $t + DT$. Mais comme l'existence des molécules non dissociées aboutit en fait à une diminution de l'épaisseur de la zone frontière (*figure 3.1*), nous avons réduit les pas de temps DT à 2 s et les pas de longueurs DS à 0,04 cm. Pour conserver au temps de calcul une durée raisonnable, nous avons conservé le même nombre de cases, ce qui nous a amené à prendre toujours $C(1)$ égal à la concentration initiale C^0 ce qui revient à n'étudier que la branche cathodique du tube. Le programme de ce calcul est présenté en annexe 2.

3.3 Principaux résultats

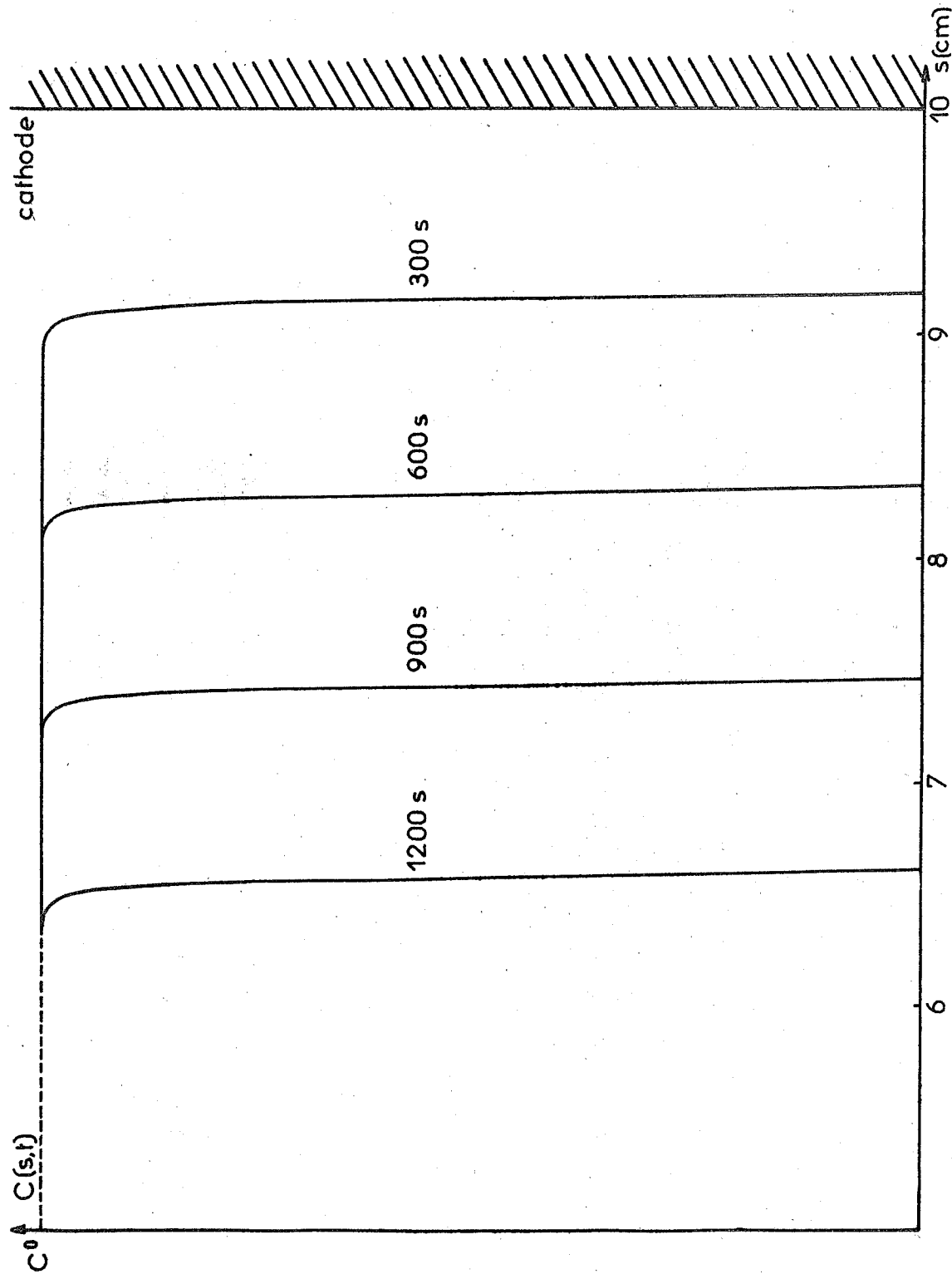
Nous avons donc calculé numériquement sur ordinateur $C(s, t)$ pour un grand nombre de cas. Tous les réseaux de courbes isochrones $C_t(s)$ sont analogues, et semblables à ceux que nous avons obtenus pour les acides forts. En désignant par E_0 le champ initial dans la colonne acide et par α_0 le coefficient de dissociation de l'acide à la concentration initiale C^0 , nous pouvons énoncer les résultats suivants :

1) *il se forme une zone frontière relativement mince, séparant la colonne acide d'une couche d'eau cathodique d'épaisseur croissante ;*

2) *après un régime transitoire dû à la proximité de la cathode, il est impossible de mettre en évidence un écart entre le comportement réel de la zone frontière et un simple déplacement par translation à une vitesse UE_0 telle que*

(IV)

$$U = \alpha_0 U_A$$



Acide monochloracétique

$$C^0 = 0,49 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_A = 1,4 \cdot 10^{-3}$$

$$u_A = - 4,12 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s.}$$

$$E_0 = 8,85 \text{ V/cm}$$

- Figure 3.1 -

En fait, comme pour les acides forts, les expériences de vérification montrent que divers phénomènes perturbateurs interviennent de façon aléatoire (micromouvements de convection, dégagement de minuscules bulles gazeuses, etc...), remplaçant la couche d'eau cathodique par une couche d'acide très diluée de concentration moyenne résiduelle C^r . Nous avons donc perfectionné notre modèle mathématique : tout en respectant la loi de conservation de la matière, nous remplaçons par C^r toute concentration calculée $C(s, t)$ qui lui serait inférieure.

Les calculs montrent alors que la zone frontière se déplace en une translation d'ensemble à la vitesse UE_0 où U est telle que :

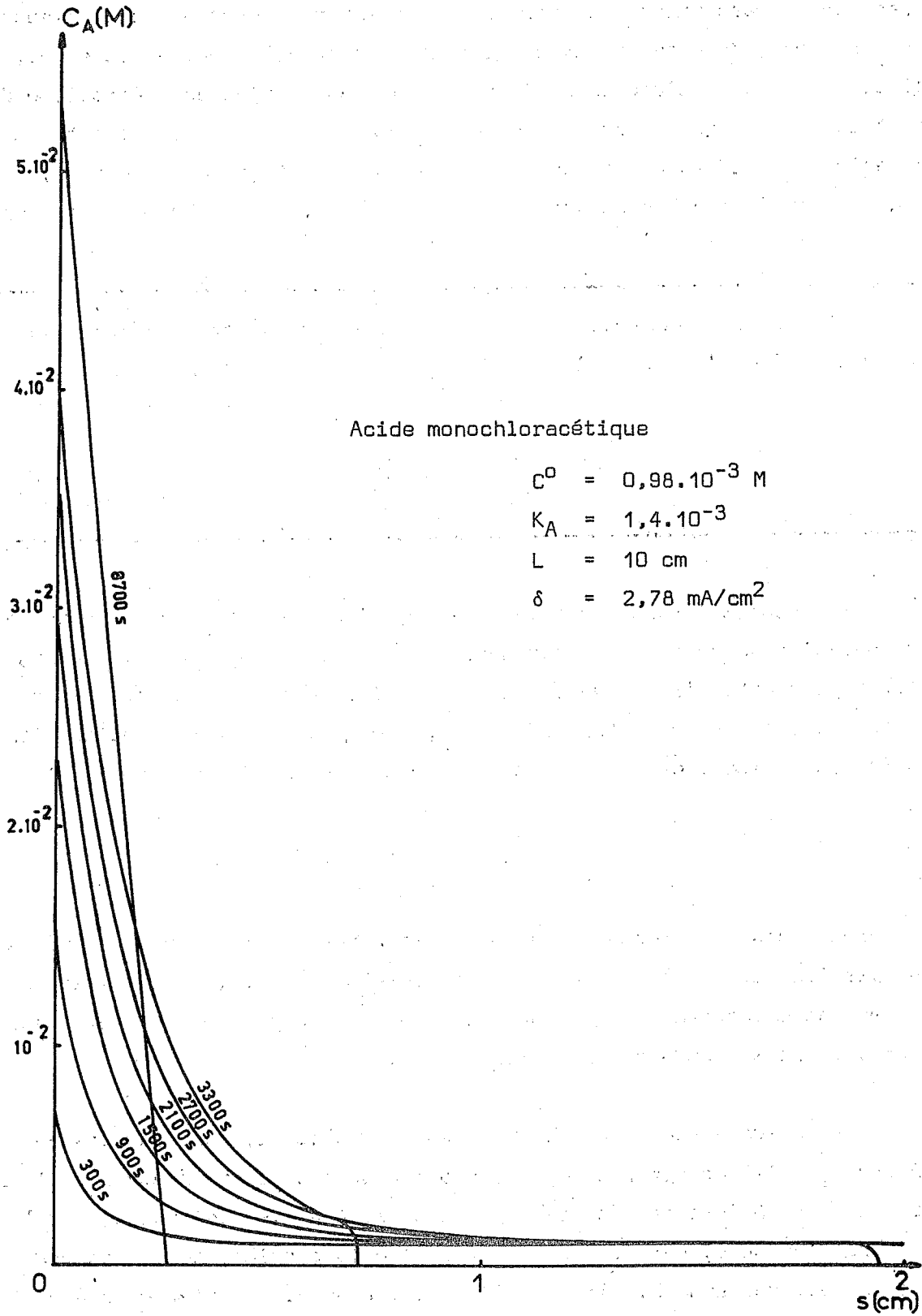
$$(V) \quad u_A = \frac{1}{\alpha_0} U \left(1 - \frac{C^r}{C^0} \right)$$

Sachant maintenant que la zone frontière existe et qu'elle se déplace par translation, nous pouvons retrouver la formule (V) par un raisonnement simple. La quantité d'ions ayant quitté par électrophorèse pendant le temps Δt la branche cathodique d'un tube en U correspond à la quantité d'acide disparue par suite du déplacement de la zone frontière pendant le même temps, d'où

$$C_A^0 E_0 u_A S \Delta t = (C^0 - C^r) E_0 U S \Delta t$$

ce qui nous redonne la formule V dans le cas général et la formule (IV), dans le cas particulier où la concentration résiduelle C^r serait nulle. Mais ce n'est pas une démonstration complète, car on a supposé *a priori* l'existence d'une frontière se déplaçant par translation.

Nous avons établi un fait nouveau : quelle que soit la constante d'acidité k_a , l'électrophorèse d'un monoacide se traduit *toujours* par l'apparition d'une frontière se déplaçant par translation avec une mobilité U liée à celle de l'anion u_A par la formule (V). D'où la possibilité de mesurer u_A par la méthode des sondes, même si le monoacide AH est faible. Deux expériences d'électrophorèse faites à des concentrations différentes permettraient même de déterminer simultanément la mobilité d'un anion u_A et la constante de dissociation k_a du monoacide correspondant AH. Ces résultats s'étendent naturellement au cas des monobases faibles de constante k_B .



- Figure 3.2 -

3.4 Accumulation anodique

Nous avons supposé que les conditions opératoires, et notamment la dilution, sont telles que les ions A^- restent bien en solution. L'acide qui disparaît de la branche cathodique se retrouve donc au voisinage de l'anode. Comme pour les acides forts, le calcul montre bien qu'il se produit une accumulation anodique et qu'au bout d'un temps suffisamment long, les courbes isochrones $C(s)$ atteignent un profil limite (*figure 3.2*).

Nous pouvons retrouver les résultats concernant l'état stationnaire limite par un raisonnement plus direct, en écrivant que le flux total J_C de l'espèce A (sous forme d'anion A^- et d'acide non dissocié AH) est nul, le flux dû à la diffusion étant compensé par le flux dû au champ électrique \vec{E} . Nous partons des relations suivantes vues plus haut :

$$J_C = u_A C_A E - D \left(\frac{\partial C}{\partial s} \right)$$

$$E = \frac{\frac{\delta}{F} + \left(D_H \left(\frac{\partial C_H}{\partial s} \right) - D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial s} \right) - D_{OH} \left(\frac{\partial C_{OH}}{\partial s} \right) \right)}{u_H \cdot C_H - u_A \cdot C_A - u_{OH} \cdot C_{OH}}$$

Mais dans la zone d'accumulation acide, nous pouvons négliger la concentration des ions OH^- par rapport à celle des ions H^+ et écrire $C_A = C_H$, en supposant comme toujours que l'électroneutralité est vérifiée en tout point, c'est-à-dire que la vitesse d'établissement des équilibres de dissociation est infiniment grande par rapport aux autres vitesses, d'où

$$E = \frac{\frac{\delta}{F} + (D_H - D_A) \left(\frac{\partial C_A}{\partial s} \right)}{(u_H - u_A) \cdot C_A}$$

En reportant cette valeur du champ E dans l'expression du flux J_C , et en remarquant que $D_A = D$, nous avons donc :

$$J_C = \frac{u_A}{u_H - u_A} \cdot \frac{\delta}{F} + \frac{u_A}{u_H - u_A} \cdot (D_H - D) \left(\frac{\partial C_A}{\partial s} \right) - D \left(\frac{\partial C}{\partial s} \right)$$

Ecrivons que ce flux est nul pour exprimer que l'état est stationnaire ; les concentrations ne dépendent plus que de l'abscisse s et nous obtenons la relation :

$$\frac{u_A}{u_H - u_A} \cdot \frac{\delta}{F} + \frac{u_A}{u_H - u_A} \cdot (D_H - D) \cdot \frac{dC_A}{ds} - D \cdot \frac{dC}{ds} = 0$$

Nous sommes arrivés à une équation différentielle simple qui s'intègre facilement, puisque les mobilités u_i et les coefficients de diffusion D_i sont des constantes indépendantes de la dilution et par conséquent de l'abscisse s . Après intégration, nous écrivons :

$$(VI) \quad \frac{u_A}{u_H - u_A} \cdot \frac{\delta}{F} \cdot (s - s_0) + \frac{u_A}{u_H - u_A} \cdot (D_H - D) \cdot C_A - D \cdot C = 0$$

La concentration en anions C_A s'exprime facilement en fonction de la concentration globale C , du moins pour des concentrations C pas trop faibles ($C > 10^{-6}$ moles/l) et pour des valeurs de constante d'ionisation suffisamment élevées ($K_A > 10^{-6}$). On utilise la formule classique :

$$C_A = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4K_A C}}{2}$$

soit en reportant dans la relation VI

$$(VII) \quad \frac{\delta}{F} (s - s_0) + (D_H - D) \cdot \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4K_A C}}{2} - \left(\frac{u_H - u_A}{u_A}\right) \cdot D \cdot C = 0$$

La constante d'intégration s_0 représente la longueur de la zone d'accumulation. Elle se calculerait en écrivant que l'intégrale $\int_0^{s_0} C ds$ représente la quantité d'acide contenue initialement dans le tube. Malheureusement le résultat n'est pas simple et il est plus facile de calculer point par point la courbe $C(s)$ à l'ordinateur (*figure 3.3*). L'annexe 3 indique le programme de calcul en langage Fortran. Tous ces résultats s'étendent immédiatement au cas des monobases faibles.

On voit qu'il suffit de faire tendre K_A vers l'infini dans la formule VII pour retrouver le profil linéaire des accumulations anodiques d'acide fort. On écrit successivement

$$\frac{-K_a + \sqrt{K_A^2 + 4K_A C}}{2} \rightarrow C$$

donc
$$\frac{\delta}{F} (s - s_0) + (D_H - D) C - \frac{u_H - u_A}{u_A} \cdot D \cdot C = 0$$

or
$$\frac{u_H - u_A}{u_A} = - \frac{D_H + D}{D} \quad \text{car} \quad u_A < 0$$

d'où enfin :

$$C = - \frac{1}{2 D_H} \cdot \frac{\delta}{F} \cdot (s - s_0)$$

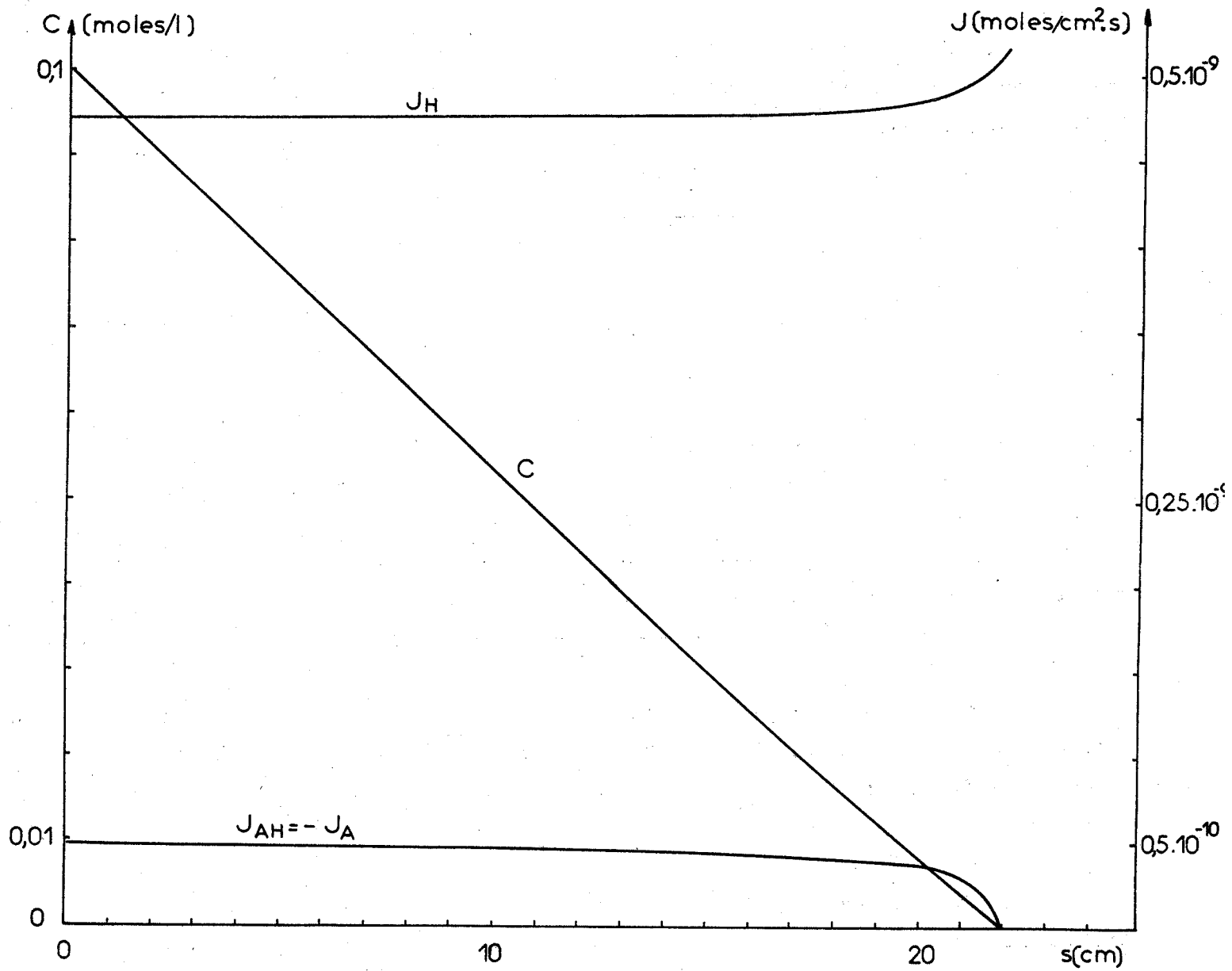
Cette formule a déjà été obtenue au chapitre II, ce qui montre, une fois de plus, que le comportement électrochimique des acides forts s'obtient par un passage à la limite ($K_A \rightarrow \infty$) à partir des lois régissant celui des acides faibles.

Dans tous les cas, nos calculs montrent que la longueur de la zone d'accumulation est faible devant la longueur du tube ; sa présence ne risque donc pas de perturber le déplacement de la zone frontière lors de la mesure des mobilités électrophorétiques par la méthode des sondes.

Il faut aussi remarquer que le flux J_A des ions A^- dans la zone d'accumulation anodique d'un acide faible n'est pas nul : contrairement au cas des acides forts, les ions A^- se déplacent en direction de l'anode et participent au transport d'une partie du courant, leur flux étant neutralisé par la diffusion en sens inverse des molécules non dissociées AH ; en effet

$$J_C = J_A + J_{AH} = 0.$$

L'état stationnaire ainsi obtenu résulte d'un équilibre dynamique et non plus d'un équilibre statique. On peut se représenter physiquement les phénomènes comme suit : puisque ce sont des ions OH^- qui se déchargent à l'anode,

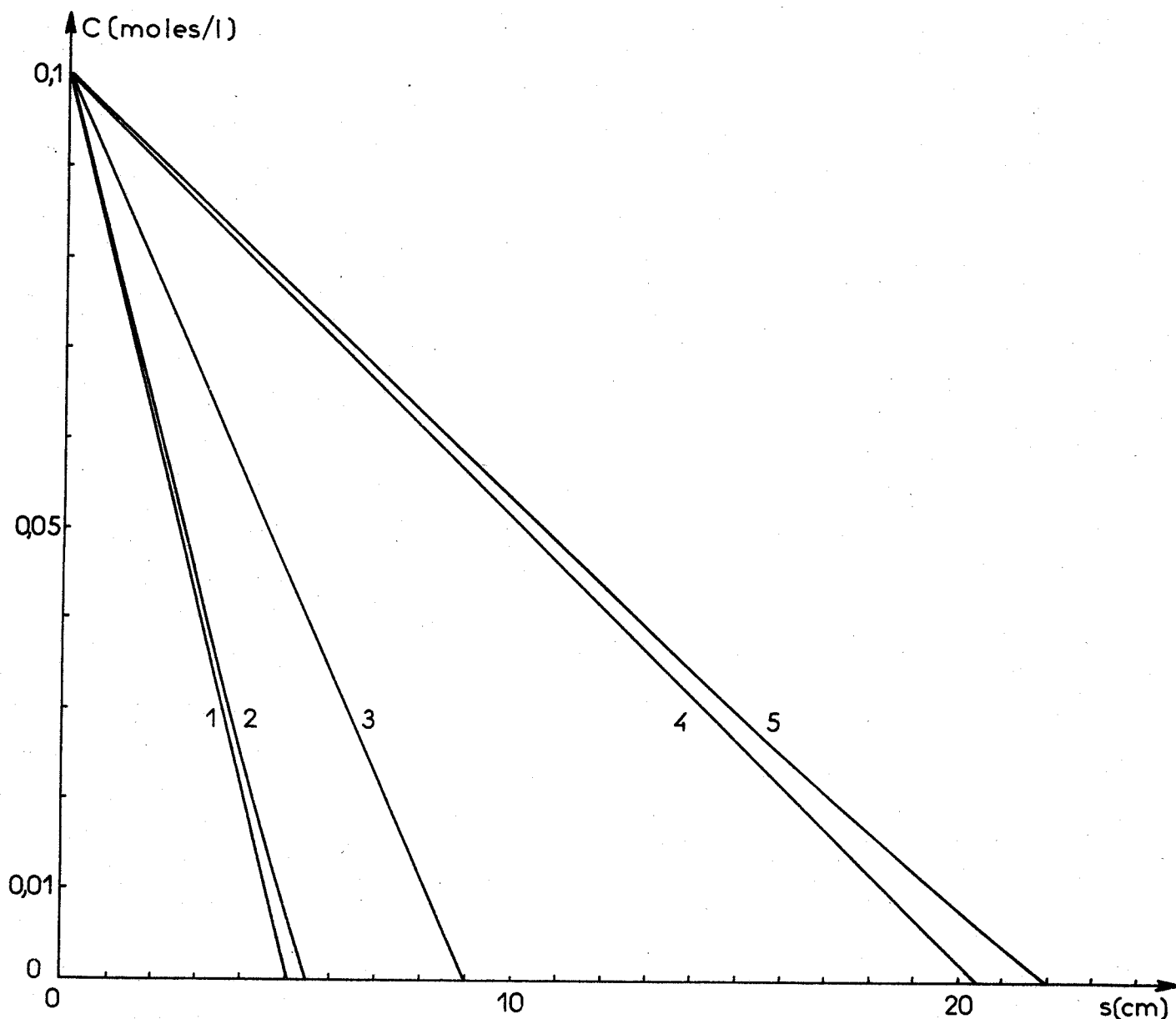


acide monochloracétique

$$\delta = 0,05 \text{ mA/cm}^2$$

$$\frac{Q}{S} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ moles/cm}^2$$

- Figure 3.4 -



$\delta = 0,2 \text{ mA/cm}^2$	{	1 acide acétique	$\frac{ds}{dx} = 0,251 \cdot 10^{-3} \text{ moles/cm}^2$
		2 acide monochloracétique	$\frac{ds}{dx} = 0,264 \cdot 10^{-3} \text{ moles/cm}^2$
		3 acide "fort"	$\frac{ds}{dx} = 0,45 \cdot 10^{-3} \text{ moles/cm}^2$
$\delta = 0,05 \text{ mA/cm}^2$	{	4 acide acétique	$\frac{ds}{dx} = 10^{-3} \text{ moles/cm}^2$
		5 acide monochloracétique	$\frac{ds}{dx} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ moles/cm}^2$

- Figure 3.5 -

il y a dissociation de molécules d'eau et libération d'ions H^+ ; parmi ceux-ci, les uns traversent la zone d'accumulation anodique en direction de la cathode (flux J_H) ; les autres s'associent aux ions A^- qui arrivent à l'anode (flux J_A) pour former des molécules AH qui s'éloignent de l'anode par diffusion (flux J_{AH}). Mais ces molécules AH se trouvent ainsi dans des régions de concentrations de plus en plus faibles, elles se dissocient donc peu à peu en régénérant ainsi des ions A^- qui repartent au fur et à mesure vers l'anode sous l'action du champ électrique (*figure 3.4*).

Le profil limite de la courbe $C(s)$ dépend essentiellement de quatre facteurs, à savoir la concentration initiale C^0 , la constante d'acidité K_A , la densité de courant δ et la mobilité u_A ; l'influence de ces différents facteurs peut s'apprécier sur les courbes tracées en *figure 3.5*. Les éléments prépondérants sont surtout K_A , δ , et C^0 .

ELECTROPHORESE D'UN SEL UNI-UNIVALENT

Nous avons décrit dans les chapitres précédents deux modèles mathématiques schématisant l'électrophorèse à courant constant d'un monoacide fort, puis d'un monoacide faible. Il est donc logique d'étudier l'électrophorèse à courant constant d'un sel AB, l'acide AH et la base BOH correspondants étant ou forts ou faibles.

4.1 Etude théorique

Considérons un tube contenant un sel AB dilué, parcouru à température fixe par un courant de densité δ , l'origine des abscisses s étant toujours placée à l'anode ($\delta > 0$). Les seules espèces ioniques ou moléculaires que l'on puisse trouver dans la solution sont A^- , B^+ , H^+ , OH^- , AH et BOH étant entendu que les concentrations C_{AH} et C_{BOH} sont nulles, si les électrolytes correspondant AH et BOH sont forts donc totalement dissociés. Comme la solution saline est diluée, les mobilités u_i et les coefficients de diffusion D_i peuvent être considérés comme des constantes, positives à l'exception de u_{AH} et u_{BOH} qui sont nulles. Le champ électrique E , les concentrations C_i et les flux unitaires J_i sont au contraire des fonctions inconnues du temps t et de l'abscisse s ; on se propose de déterminer les concentrations *totales* de l'acide $C(s, t)$ et de la base $C'(s, t)$, c'est-à-dire la somme $(C_A + C_{AH})$ des concentrations en anion A^- et en acide non dissocié AH, et la somme $(C_B + C_{BOH})$ des concentrations en cation B^+ et en base non dissociée BOH.

Chaque flux unitaire J_i est la somme d'un terme relatif à l'électrophorèse et d'un terme relatif à la diffusion :

$$(I) \quad J_i = u_i \cdot C_i \cdot E - D_i \cdot \left(\frac{\partial C_i}{\partial s} \right)$$

En admettant (11) que les coefficients D_A et D_{AH} soient égaux à une même valeur D , que les coefficients D_B et D_{BOH} soient égaux à une même valeur D' , les équations (I) conduisent en faisant $J_C = J_A + J_{AH}$ et $J_{C'} = J_B + J_{BOH}$ aux relations :

$$\begin{cases} J_C = u_A C_A E - D \left(\frac{\partial C}{\partial s} \right) \\ J_{C'} = u_B C_B E - D' \left(\frac{\partial C'}{\partial s} \right) \end{cases}$$

D'autre part, les équations (I) nous conduisent aussi, en remarquant que $\delta = F(J_H + J_B - J_A - J_{OH})$, à la valeur du champ électrique E .

$$(II) \quad E = \frac{\delta}{F} + \frac{\left(D_H \cdot \left(\frac{\partial C_H}{\partial s} \right) + D' \cdot \left(\frac{\partial C_B}{\partial s} \right) - D \cdot \left(\frac{\partial C_A}{\partial s} \right) - D_{OH} \cdot \left(\frac{\partial C_{OH}}{\partial s} \right) \right)}{u_H \cdot C_H + u_B \cdot C_B - u_A \cdot C_A - u_{OH} \cdot C_{OH}}$$

Or, il y a conservation du groupe d'atomes A, qu'il soit à l'état d'anion A^- ou de molécule non dissociée AH et de même conservation du groupe d'atomes B, qu'il soit à l'état de cation B^+ ou de molécule non dissociée BOH. D'où les équations :

$$(III) \quad \begin{aligned} \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) &= - \left(\frac{\partial J_C}{\partial s} \right) \\ \left(\frac{\partial C'}{\partial t} \right) &= - \left(\frac{\partial J_{C'}}{\partial s} \right) \end{aligned}$$

Les lois sur les équilibres électrochimiques permettent de calculer C_H , C_{OH} , C_A et C_B ainsi que $(\partial C_H / \partial s)$, $(\partial C_{OH} / \partial s)$, $(\partial C_A / \partial s)$, $(\partial C_B / \partial s)$ en fonction de C , C' , $(\partial C / \partial s)$ et $(\partial C' / \partial s)$ grâce aux formules classiques suivantes, où l'on a bien entendu confondu les activités avec les concentrations :

$$\begin{cases} C_A \cdot C_H &= K_A \cdot C_{AH} \\ C_B \cdot C_{OH} &= K_B \cdot C_{BOH} \\ C_H \cdot C_{OH} &= K_W \\ C_A + C_{OH} &= C_B + C_H \\ C_H + C_{AH} &= C \\ C_B + C_{BOH} &= C' \end{cases}$$

On en déduit le champ électrique E , puis les flux J_C et $J_{C'}$, et en reportant dans les relations III, on obtient finalement deux équations aux dérivées partielles, portant sur les fonctions inconnues $C(s, t)$ et $C'(s, t)$. Ces équations sont valables partout, sauf aux électrodes qui se comportent vis à vis du sel comme des parois imperméables, à supposer du moins que les anions A^- et les cations B^+ restent bien en solution, ce qui est généralement le cas dans les conditions opératoires choisies (dilution de l'ordre de 10^{-3} M et électrodes en platine).

4.2 Résolution numérique et résultats

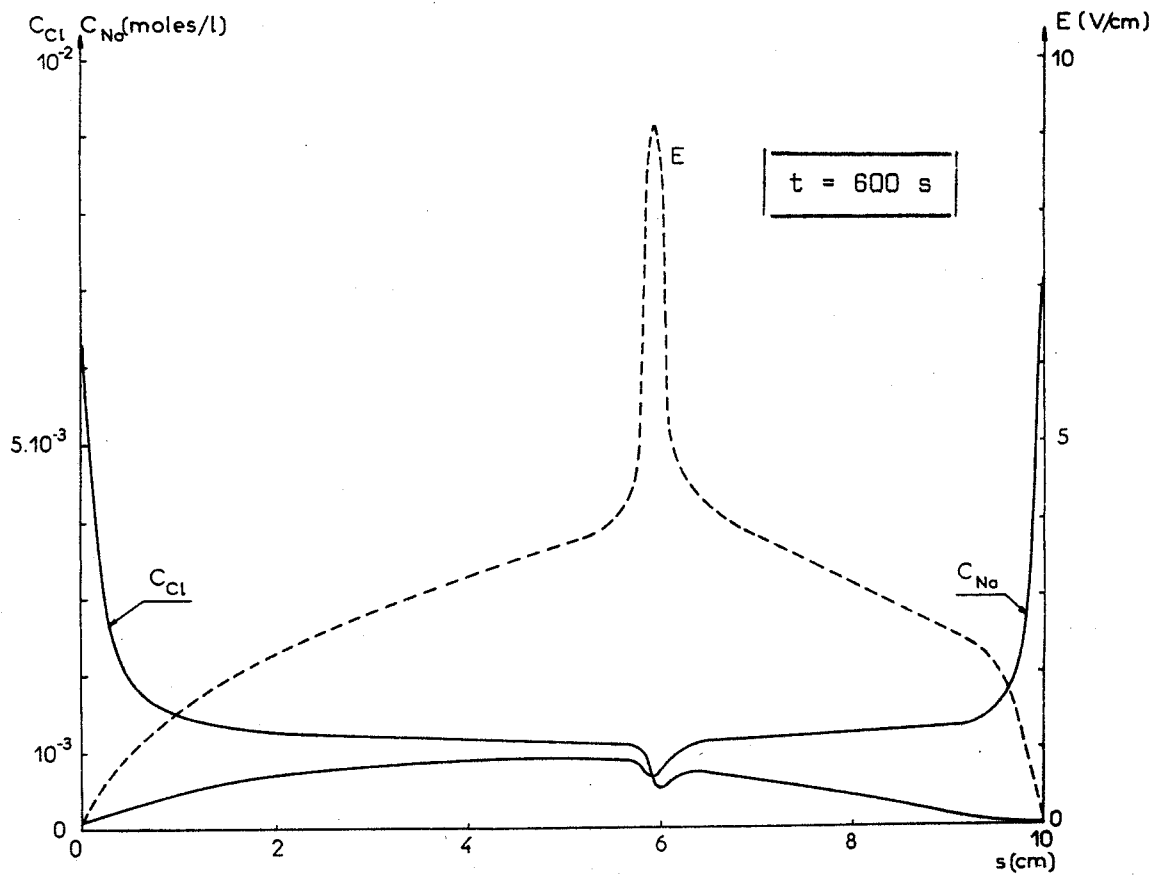
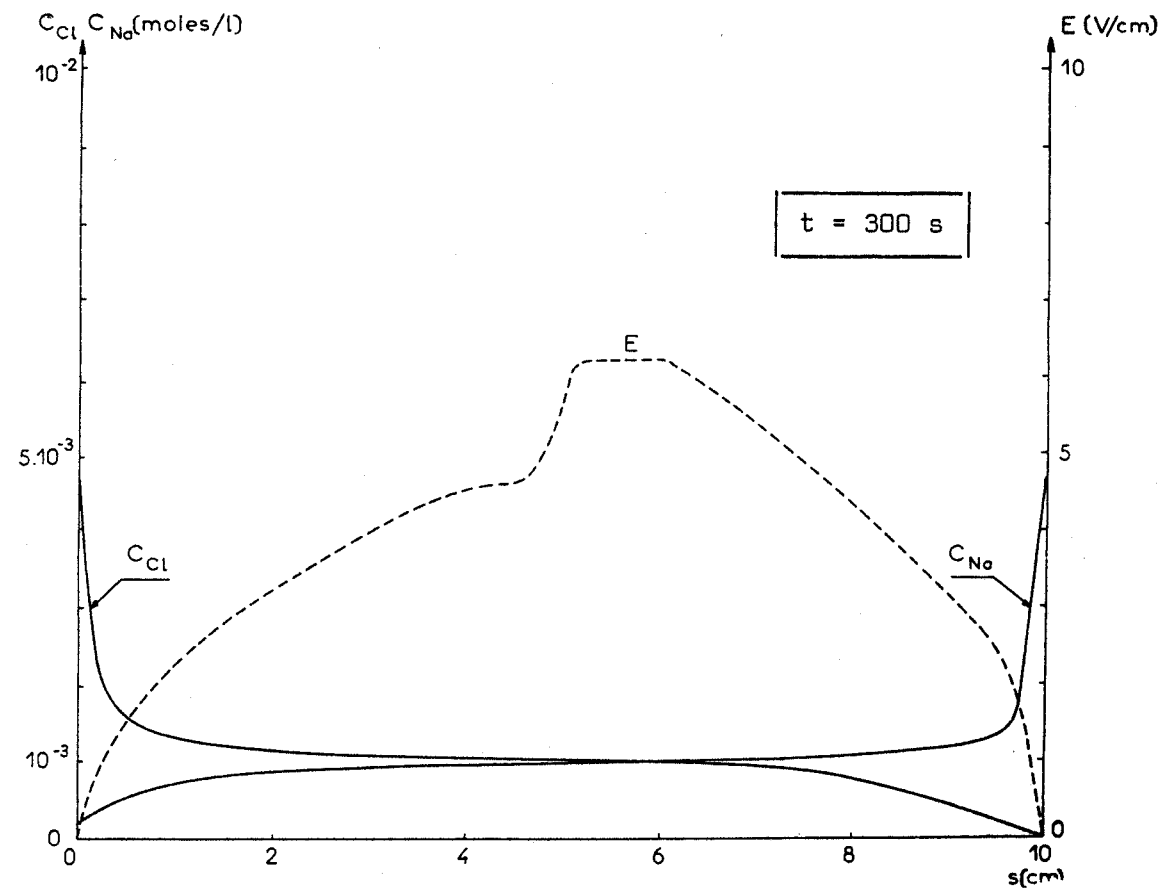
Il s'agit pour nous de résoudre simultanément deux équations aux dérivées partielles. Comme précédemment, nous avons employé une méthode numérique sur ordinateur I.B.M. 1130. Le tube d'électrophorèse est divisé en cases de longueur DS . Des bilans matières permettent de calculer les concentrations $C(I)$ et $C'(I)$ dans la case de rang (I) à l'instant $t + DT$, connaissant les valeurs correspondantes à l'instant t . Le calcul fournit aussi les diverses concentrations $C_1(I)$, le champ $E(I)$ et le potentiel $V(I)$.

4.2.1 - AH et BOH sont des électrolytes forts

En annexe 4, nous donnons le programme de calcul. Les figures 4.1 et 4.1 bis représentent, pour différentes valeurs du temps t et en fonction de l'abscisse s , les concentrations C_A et C_B en anion et en cation, ainsi que le champ électrique E , ces diverses grandeurs ayant été calculées à titre d'exemple pour l'électrophorèse d'une solution 10^{-3} M de NaCl. Dans tous les cas, nos calculs conduisent à des courbes analogues.

Le résultat capital est l'inexistence de toute frontière mobile. Cela avait déjà été établi par Gilbert (9) à l'aide du raisonnement schématique suivant :

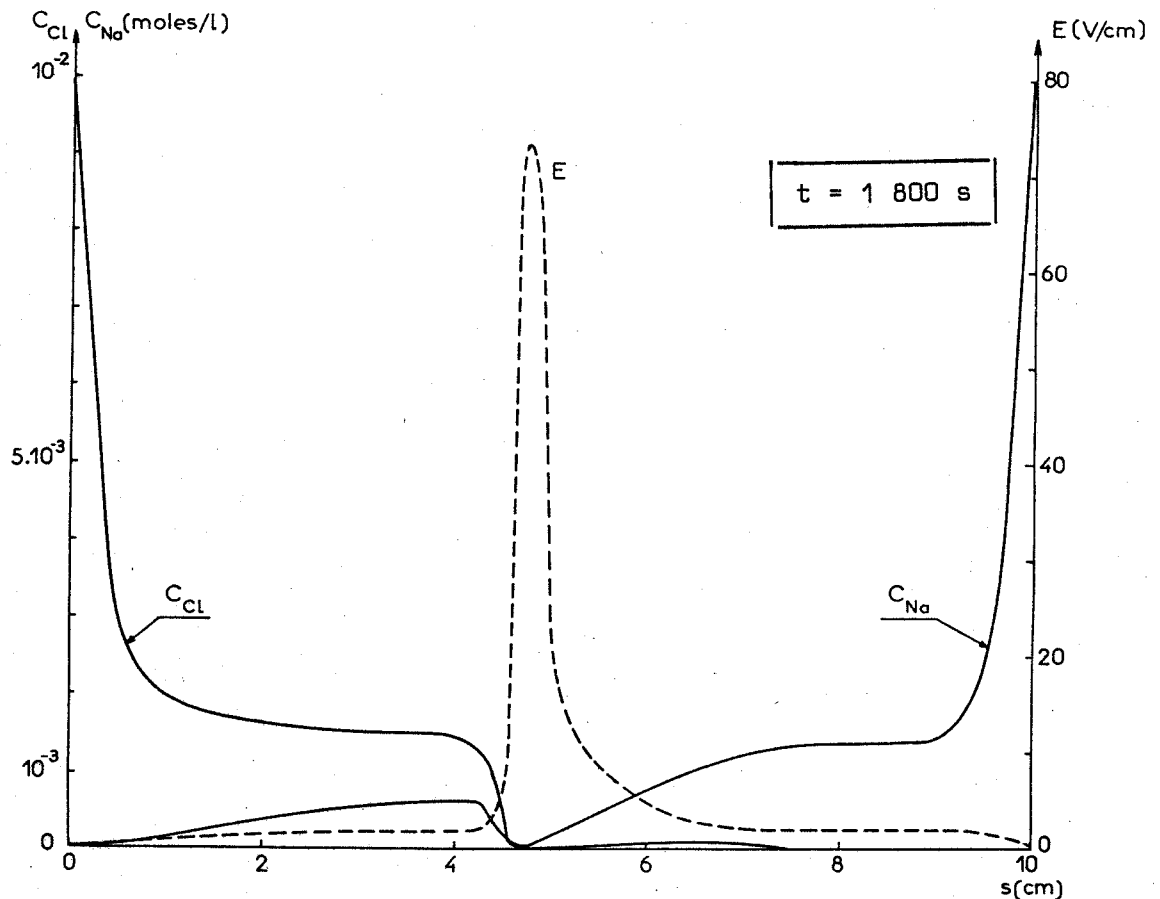
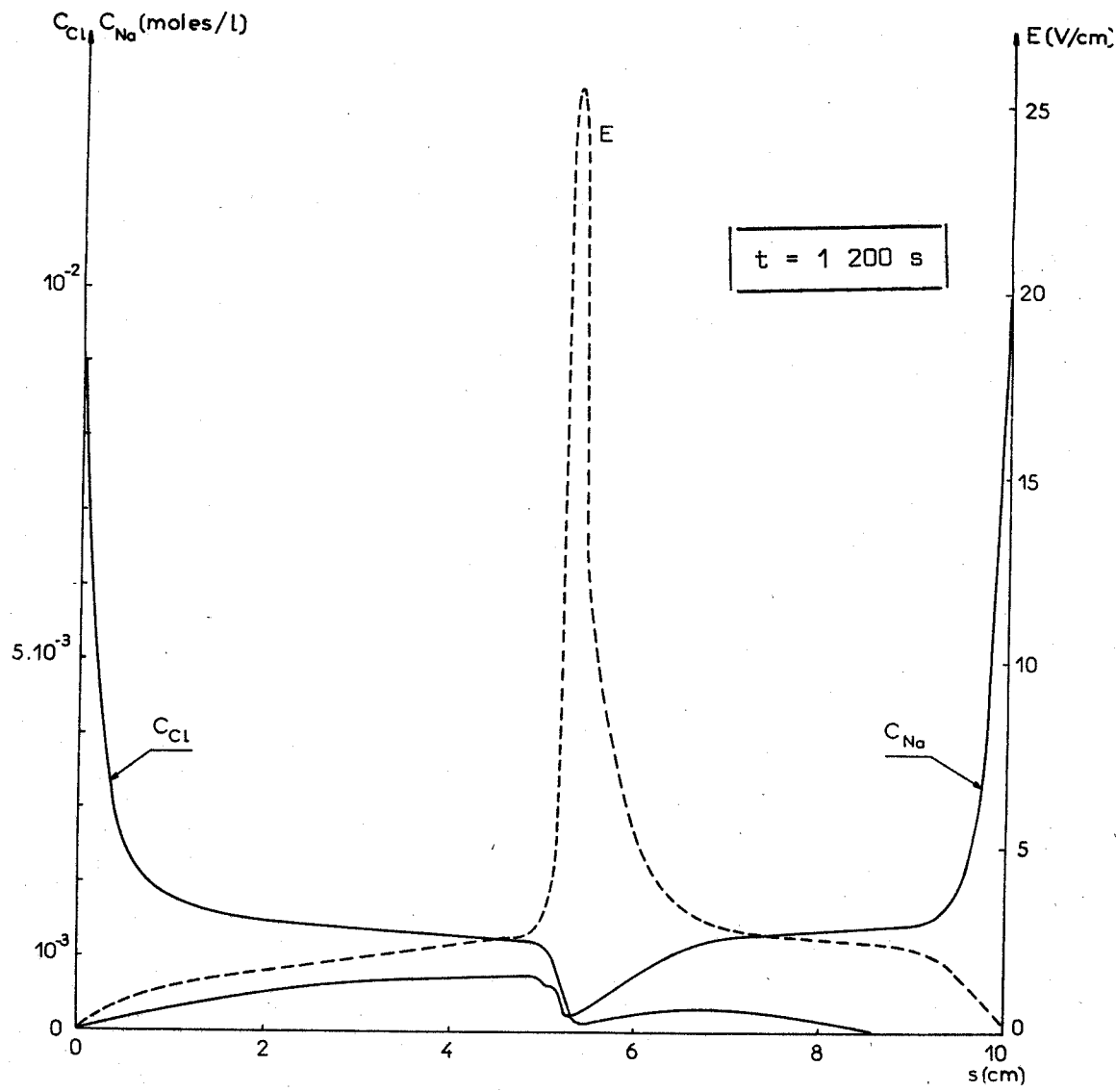
La considération des forces électriques seules conduit à prévoir l'existence de deux frontières mobiles qui sont tout simplement "l'arrière-garde" des ions Cl^- dans le compartiment cathodique et "l'arrière-garde" des ions Na^+ dans le compartiment anodique. Mais si l'on tient compte à posteriori des phénomènes de diffusion, on constate que ces frontières sont



Electrophorèse de NaCl 10^{-3} M

$\delta = 0,78 \text{ mA/cm}^2$

$E_0 = 6,2 \text{ V/cm}$



Electrophorèse de NaCl 10^{-3} M $\delta = 0,78 \text{ mA/cm}^2$
 $E_0 = 6,2 \text{ V/cm}$

- Figure 4.1 bis -

instables et par là-même, en fait, inexistantes : en effet, la diffusion rejette un certain nombre d'ions en arrière des frontières mobiles dans des zones acides ou basiques plus conductrices, où règne un champ électrique trop faible pour que les ions en question puissent rattraper les frontières mobiles. Celles-ci ne peuvent donc pas se former.

Un tel raisonnement aboutit bien à prévoir l'inexistence des frontières, mais par une démarche d'esprit assez artificielle. Notre théorie prend en compte *simultanément* les forces électriques et les phénomènes de diffusion, ce qui lui permet d'aboutir directement au résultat exact.

Mais elle a surtout l'avantage de donner une description *quantitative* de l'électrophorèse en permettant le tracé de toutes les courbes isochrones $C_i(s)$. Dans tous les cas, nos calculs conduisent à des résultats du même type, que l'on peut résumer comme suit :

- a) *il ne se forme pas de zone frontière mobile*
- b) *la branche anodique s'appauvrit progressivement en cations et s'enrichit simultanément en anions*
- c) *la branche cathodique s'appauvrit au contraire progressivement en anions et s'enrichit simultanément en cations*
- d) *la zone centrale du tube s'appauvrit très rapidement en ions, ce qui entraîne au bout d'un certain temps la formation d'une couche d'eau séparant les compartiments anodique et cathodique.*

L'absence de surfaces frontières ainsi que les modifications de la composition dans les branches anodique et cathodique avaient déjà été qualitativement établies par Gilbert (9). L'électrophorèse d'une solution diluée de permanganate de potassium permet d'ailleurs d'observer une décoloration *progressive*, donc un appauvrissement en anions MnO_4^- , de la branche cathodique du tube. Le résultat énoncé en d est par contre tout à fait nouveau et assez inattendu. Car il faut bien comprendre que *l'apparition d'une couche d'eau dans la partie centrale du tube ne résulte pas simplement du rassemblement*

des anions à l'anode et des cations à la cathode : cette couche d'eau se forme alors qu'il reste encore beaucoup d'anions dans la branche cathodique et beaucoup de cations dans la branche anodique. La seule explication que nous puissions proposer est la suivante : dès le début de l'expérience, l'électrophorèse provoque à l'anode un appauvrissement en cations Na^+ , une accumulation d'anions Cl^- et par conséquent aussi de cations H^+ doués d'une mobilité très grande ; la conductivité devient de plus en plus élevée, le champ de plus en plus faible et les cations "retardataires" ont de plus en plus de difficulté à quitter la branche anodique pour remplacer ceux qui quittent la zone centrale du tube sous l'action d'un champ plus intense. Symétriquement, l'électrophorèse provoque à la cathode un appauvrissement en anions Cl^- , une accumulation de cations Na^+ et par conséquent aussi d'anions OH^- ; la conductivité devient là aussi de plus en plus élevée, le champ de plus en plus faible et les anions "retardataires" ont de plus en plus de difficulté à quitter la branche cathodique pour remplacer ceux qui quittent la zone centrale. Celle-ci s'appauvrit donc à la fois en anions et en cations. Le phénomène s'amplifie très rapidement, car cet appauvrissement provoque une diminution de la conductivité, une augmentation du champ et par conséquent une accélération de l'appauvrissement de la zone centrale, allant jusqu'à l'apparition d'une couche d'eau. En fait, il ne s'agit naturellement pas en toute rigueur d'une couche d'eau, mais plutôt d'une solution ionique extrêmement diluée : car il faut bien que les anions restés dans la branche cathodique rejoignent finalement l'anode, et que de même les cations restés dans la branche anodique rejoignent finalement la cathode : ce qui implique une traversée de la zone centrale du tube. Signalons encore que la partie du tube où apparaît cette "couche d'eau" est séparée des électrodes par des distances qui semblent proportionnelles aux mobilités de l'anion A^- et du cation B^+ .

Bien entendu, au bout d'un certain temps, tous les anions se rassemblent dans la branche anodique et tous les cations dans la branche cathodique. On se trouve alors ramené à l'électrophorèse d'un acide fort dans la branche anodique et à celle d'une base forte dans la branche cathodique (voir chapitre 2). En particulier, les courbes isochrones $C_A(s)$ et $C_B(s)$ tendent à la limite vers des droites.

Cette étude nous montre d'un point de vue pratique qu'il est impossible de mesurer par la méthode des sondes la mobilité de l'anion A^-

ou du cation B^+ par l'électrophorèse du sel A^-B^+ si les électrolytes A^-H^+ et B^+OH^- sont forts. En ce cas, il faut opérer directement par électrophorèse de l'acide fort A^-H^+ ou de la base forte B^+OH^- (voir chapitre II).

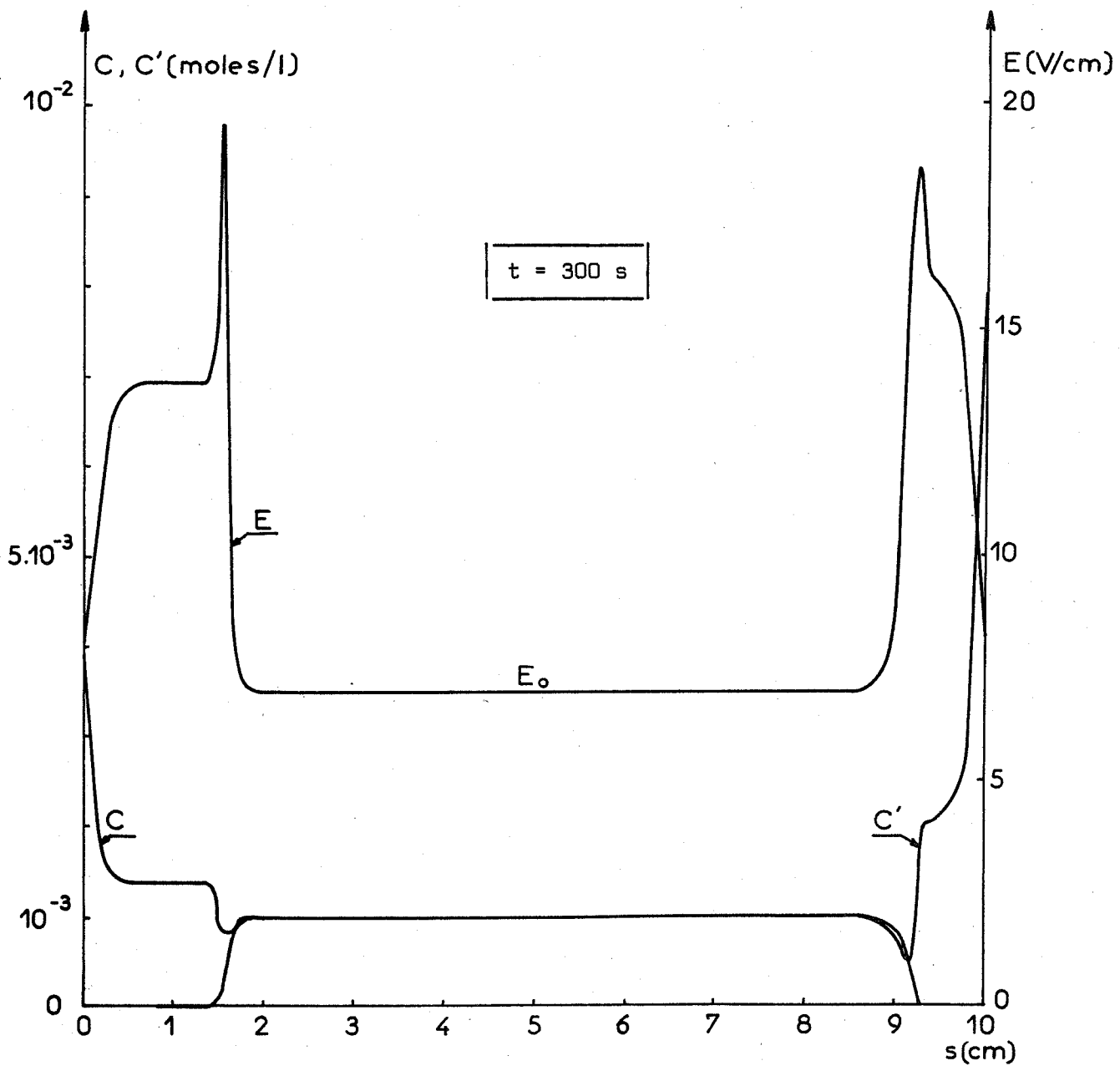
4.2.2 - AH et BOH sont des électrolytes quelconques

Par un raisonnement analogue à celui que nous avons rappelé au § 4.2.1, Gilbert prévoyait l'existence de deux frontières mobiles séparant la zone saline centrale d'une couche anodique acide et d'une couche cathodique basique, ces frontières mobiles étant toujours les "arrière gardes" des ions A^- et B^+ . Mais cette fois, l'acide AH et la base BOH sont faibles, donc peu dissociés ; les colonnes acide et basique peuvent donc être relativement peu conductrices malgré la mobilité élevée des ions H^+ et OH^- , le champ électrique peut y être plus grand que dans la zone saline et les ions rejetés par la diffusion en arrière des frontières mobiles peuvent donc les rattraper, ce qui stabilise ces frontières et leur permet d'exister *réellement*, et non plus seulement théoriquement. Ce mécanisme stabilisateur exige néanmoins que le champ électrique soit moins grand dans la zone saline centrale que dans les couches acide et basique. Cette condition n'est pas toujours remplie, tout dépend de la concentration initiale C^0 du sel AB ainsi que des constantes de dissociation K_A et K_B de l'acide AH et de la base BOH.

4.2.2.1 - Un tel raisonnement n'est pas pleinement satisfaisant, car il ne tient pas compte *simultanément* de l'électrophorèse proprement dite et de la diffusion. C'est pourquoi nous avons repris cette question avec plus de rigueur, sur la base des principes généraux énoncés au § 4.1, et dans le but de répondre aux deux questions essentielles :

- a) à quelles conditions les frontières mobiles se forment-elles spontanément ?
- b) leurs mobilités sont-elles en rapport avec celles des ions A^- et B^+ ?

Le programme de calcul figure en annexe 5 pour des sels uni-univalents quelconques AB. A titre d'exemple, examinons les résultats obtenus pour une solution 10^{-3} M d'acétate d'ammonium ($K_A = 1,76 \cdot 10^{-5}$ $K_B = 1,77 \cdot 10^{-5}$). Les figures 4.2 représentent, pour différentes valeurs du temps t et en fonction de l'abscisse s , les concentrations $C = C_A + C_{AH}$ et $C' = C_B + C_{BOH}$ ainsi que le champ électrique E . L'examen de ces courbes isochrones met en évidence les résultats suivants :

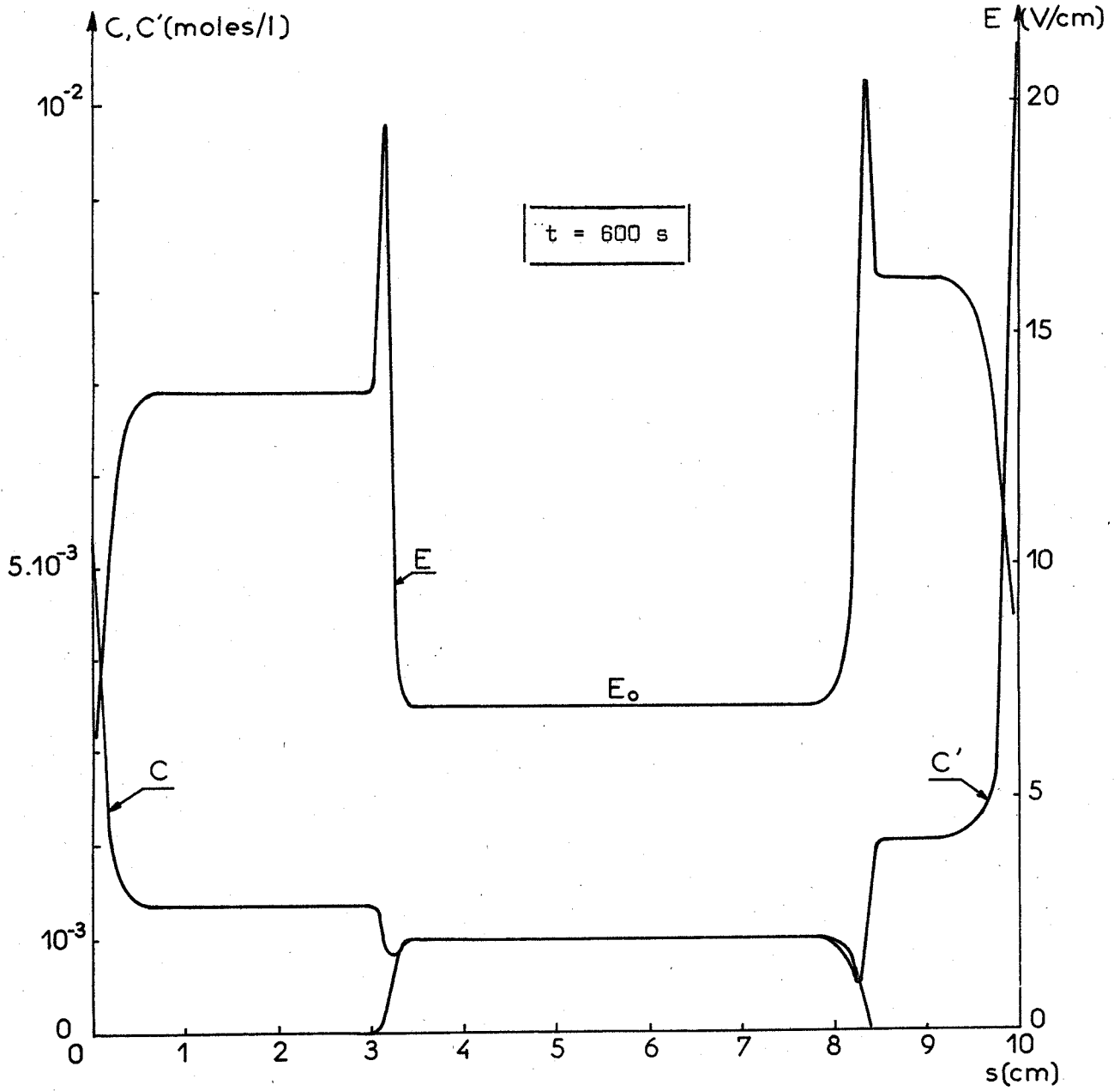


Electrophorèse d'acétate d'ammonium 10^{-3} M

$$\delta = 0,8 \text{ mA/cm}^2$$

$$E_0 = 6,96 \text{ V/cm}$$

- Figure 4.2 -

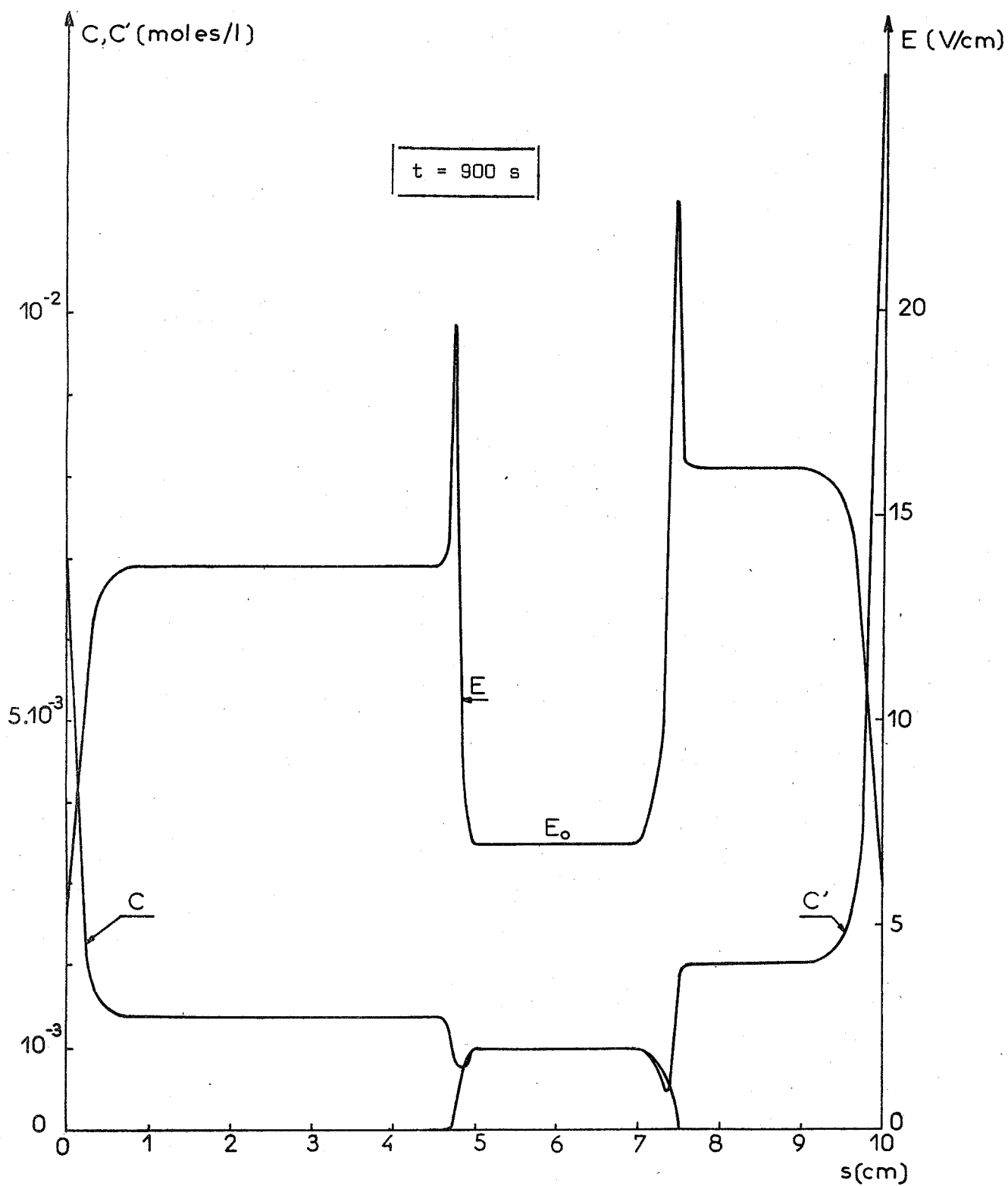


Electrophorèse d'acétate d'ammonium 10^{-3} M

$$\delta = 0,8 \text{ mA/cm}^2$$

$$E_0 = 6,96 \text{ V/cm}$$

- Figure 4.2 bis -

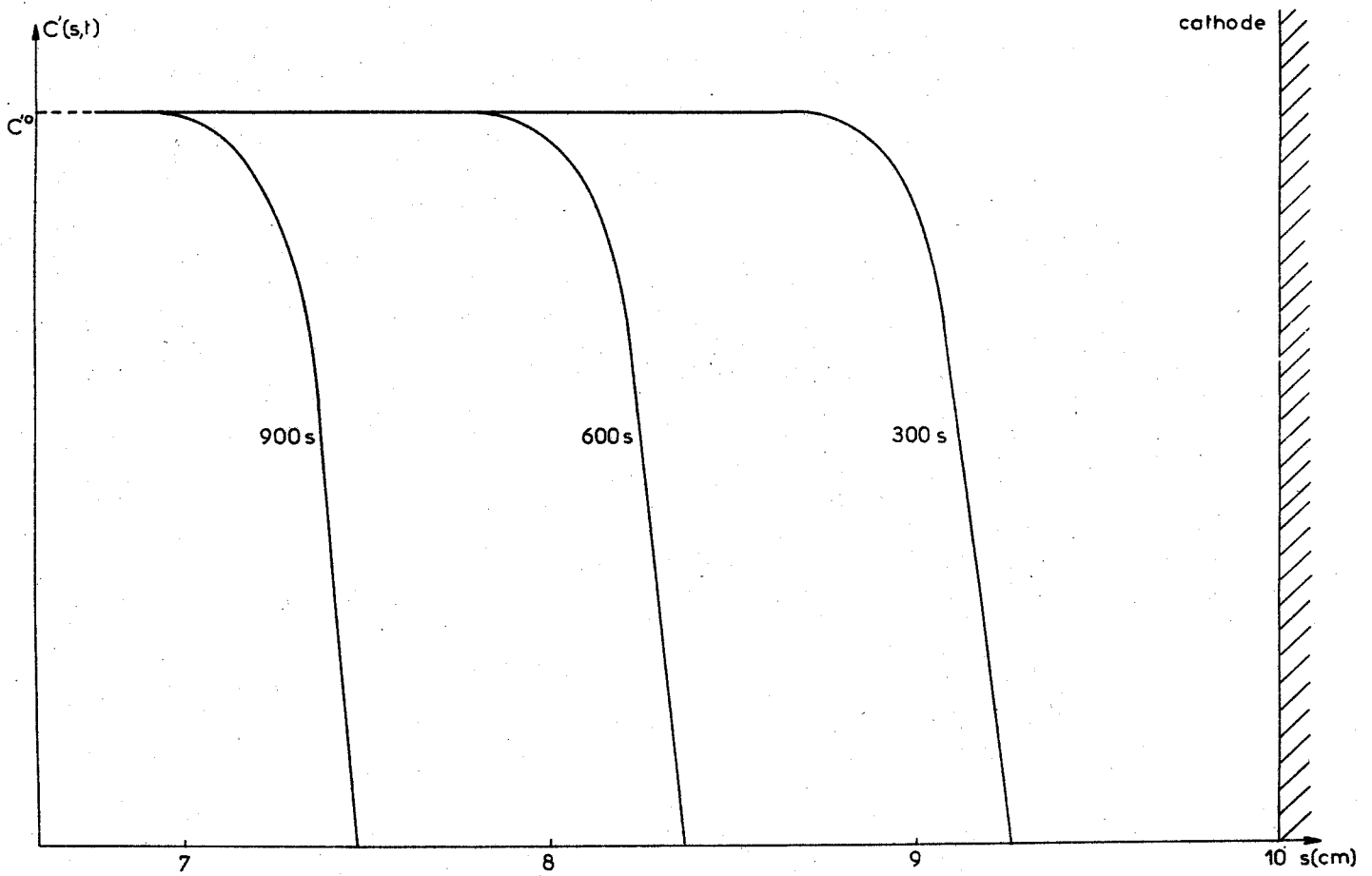
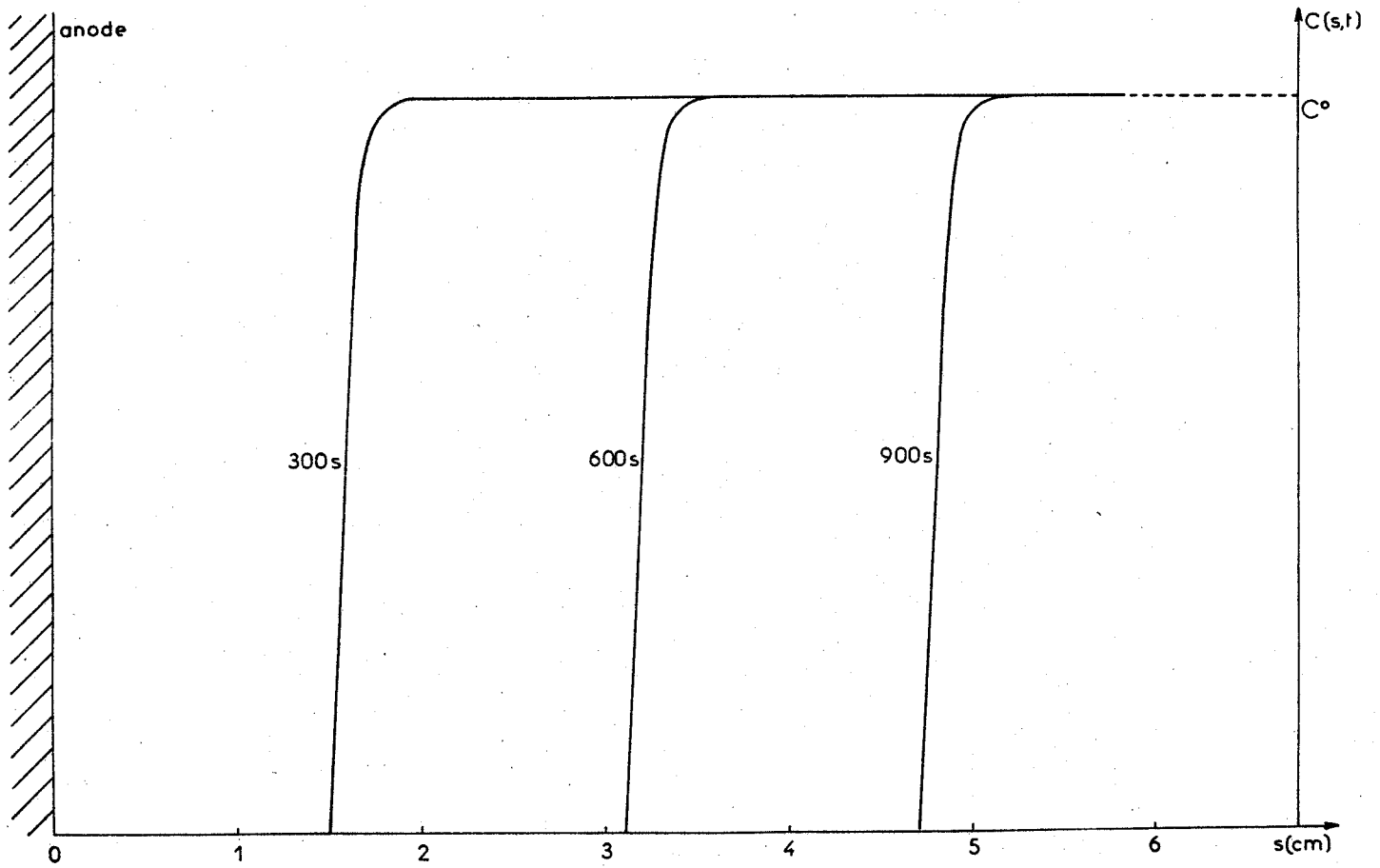


Electrophorèse d'acétate d'ammonium 10^{-3} M

$$\delta = 0,8 \text{ mA/cm}^2$$

$$E_0 = 6,96 \text{ V/cm}$$

- Figure 4.2 ter -



Electrophorèse d'acétate d'ammonium 10^{-3} M (zone frontière)

$$\delta = 0,8 \text{ mA/cm}^2$$

$$E_0 = 6,96 \text{ V/cm}$$

- Figure 4.3 -

1) il se forme une zone frontière relativement mince séparant la colonne saline d'une couche acide anodique d'épaisseur croissante ;

2) il se forme une zone frontière relativement mince séparant la colonne saline d'une couche basique cathodique d'épaisseur croissante ;

3) après un régime transitoire dû à la proximité des électrodes, il est impossible de mettre en évidence un écart entre le comportement réel des zones frontières et un simple déplacement par translation avec des vitesses $U_B E_0$ et $U_A E_0$;

4) sauf au voisinage des électrodes où il se produit des phénomènes d'accumulation décrits au chapitre III, les couches d'acide et de base ont des concentrations constantes, mais différentes de la concentration initiale en sel.

L'examen des figures 4.2 met encore en évidence des "pics" de champ électrique correspondant aux zones frontières. Nous ne sommes pas encore sûrs de leur réalité physique, nous essayons de les mettre en évidence par voie expérimentale.

4.2.2.2 - Ayant ainsi montré que les frontières mobiles existaient, du moins dans certains cas tels que celui de l'acétate d'ammonium 10^{-3} M, il convient de savoir si leurs mobilités U_A et U_B sont bien égales aux mobilités u_A et u_B des ions A^- et B^+ . Considérons pour cela le volume balayé pendant le temps Δt par la frontière mobile dans la branche anodique. En admettant qu'il ne reste aucun cation B^+ dans la colonne acide, la quantité d'espèce B initialement présente dans le volume considéré ci-dessus, soit sous forme d'ions B^+ , soit sous forme de molécules non dissociées BOH, est égale à la quantité d'ions B^+ ayant quitté par électrophorèse la branche anodique du tube pendant le même temps Δt . D'où l'égalité :

$$C_B^0 \cdot E_0 \cdot U_B \cdot S \cdot \Delta t = C'^0 \cdot E_0 \cdot U_B \cdot S \cdot \Delta t \quad \text{avec} \quad C'^0 = C_B^0 + C_{BOH}^0$$

puis (IV)

$$u_B = U_B \cdot \frac{C'^0}{C_B^0}$$

Les lois des équilibres électrochimiques permettent de calculer la concentration en cations C_B^0 , connaissant d'une part la concentration

globale en sel $C^0 = C^0$ et d'autre part les constantes K_A et K_B de l'acide AH et de la base BOH. La mesure de la mobilité U_B de la frontière permet donc de calculer celle de l'ion B^+ , soit u_B .

De même, u_A étant la mobilité de l'anion A^- et U_A celle de la zone frontière séparant la colonne saline de la zone basique, nous pouvons montrer que

(V)

$$u_A = U_A \frac{C^0}{C_A^0}$$

Dans les formules IV et V, les symboles C_A^0 et C_B^0 désignent les concentrations initiales en anions et en cations dans la zone saline de concentration globale $C^0 = C^0$. En fait, les écarts entre u_A et U_A d'une part, u_B et U_B d'autre part sont généralement négligeables, car l'hydrolyse est souvent faible, ce qui entraîne $C_A^0 \neq C_B^0 \neq C^0 = C^0$. Notons d'autre part que le raisonnement précédent n'est pas une *preuve* de l'existence des frontières mobiles : il suppose au contraire que l'on a déjà montré que les zones frontières existent et qu'elles se déplacent par translation et ce sont ces hypothèses seules qui permettent d'établir les relations IV et V entre les mobilités des frontières (U_A, U_B) et celles des ions (u_A, u_B).

4.2.2.3 - Nous avons vu aussi que les zones acide et basique présentent des *concentrations constantes* C^a et C^b différentes de la concentration initiale du sel. Il convient donc de déterminer les valeurs de C^a et C^b .

Appelons le flux d'anions J_A^s dans la zone saline et J_A^a dans la zone acide.

Dans ces zones à concentration constante, la diffusion n'intervient pas ; nous négligeons de plus la concentration en ions OH^- dans la colonne acide ; nous admettons enfin que l'hydrolyse du sel est soit suffisamment faible (K_A et K_B relativement grands), soit approximativement équilibrée (K_A et K_B du même ordre de grandeur) pour que l'on puisse écrire $C_A^s = C_B^s$ et $C_H^s \sim C_{OH}^s \sim 0$. Dans ces conditions, les formules I et II du § 4.1 se simplifient et conduisent à :

(VI)

$$\left\{ \begin{array}{l} J_A^s = \frac{u_A \left(\frac{\delta}{F} \right)}{u_B - u_A} \\ J_A^a = \frac{u_A \left(\frac{\delta}{F} \right)}{u_H - u_A} \end{array} \right.$$

avec nos conventions de signe habituelles (u_B et u_H positifs, u_A négatif)

La mobilité u_A étant toujours plus grande que la mobilité u_B , nous avons toujours $|J_A^s| > |J_A^a|$; il est donc normal que la concentration C^a soit plus grande que la concentration C^s puisque l'acide sort plus vite de la colonne saline qu'il ne s'élimine dans la zone acide. A la séparation de la zone acide et de la zone saline, il s'accumule donc pendant le temps dt un excès dQ d'espèce A ; pendant le même temps, cette séparation s'est déplacée d'une longueur ds , ce qui entraîne l'égalité :

$$dQ = (C^a - C^s) \cdot ds$$

avec $ds = U_B \cdot E_0 \cdot dt$

Mais les hypothèses faites au début du présent paragraphe permettent de mettre le champ E_0 dans la colonne saline sous la forme :

$$E_0 = \frac{\frac{\delta}{F}}{(u_B - u_A) \cdot C_B^s}$$

La formule IV nous indique en outre que $U_B = u_B \cdot \frac{C_B^s}{C^s}$.

Tous calculs faits, nous arrivons donc à la relation :

$$dQ = \frac{C^a - C^s}{C^s} \cdot \frac{u_B}{u_B - u_A} \cdot \frac{\delta}{F} \cdot dt$$

Mais le surplus d'espèce A, c'est-à-dire dQ , vaut aussi :

$$dQ = (J_A^a - J_A^s) dt$$

avec J_A^a et J_A^s négatifs au même titre que u_A .

D'où en égalant les deux expressions de dQ et en remplaçant J_A^s et J_A^a par leurs valeurs données par les formules VI :

$$\frac{C^a}{C^s} = \frac{\frac{u_H}{u_H - u_A}}{\frac{u_B}{u_B - u_A}}$$

soit enfin :

(VII)

$$\frac{C^a}{C^s} = \frac{J_H^a}{J_B^s} \quad \text{ou} \quad \frac{C^a}{C^s} = \frac{N_H^a}{N_B^s}$$

Dans cette formule, J_H^a est le flux de l'ion H^+ dans la colonne acide, N_H^a étant son nombre de transport ; J_B^s est le flux de l'ion B^+ dans la colonne saline, N_B^s étant son nombre de transport.

Un raisonnement analogue nous permet de montrer que nous aurons aussi, avec des notations similaires :

(VII bis)

$$\frac{C',b}{C',s} = \frac{J_{OH}^b}{J_A^s} \quad \text{ou} \quad \frac{C^a}{C^s} = \frac{N_{OH}^b}{N_A^s}$$

Si les hypothèses simplificatrices admises au début de ce paragraphe sont inacceptables, compte tenu des conditions opératoires, les principes généraux de notre raisonnement subsistent, mais les calculs sont plus compliqués.

4.2.2.4 - Nous allons maintenant établir à quelles conditions se forment les frontières mobiles. Appelons E_a le champ dans la colonne acide à concentration constante, si elle existe, E_0 étant le champ initial dans la zone saline. En négligeant toujours dans la colonne acide la concentration en ions OH^- par rapport à la concentration en ions H^+ , et en admettant que l'hydrolyse du sel est soit suffisamment faible, soit approximativement équilibrée, la formule II permet d'écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_a = \frac{\frac{\delta}{F}}{(u_H - u_A) C_A^a} \\ E_0 = \frac{\frac{\delta}{F}}{(u_B - u_A) C_A^s} \end{array} \right.$$

d'où

$$\frac{E_a}{E_0} = \frac{\frac{u_H}{u_H - u_A}}{\frac{u_B - u_A}{u_B - u_A}} \cdot \frac{u_B}{u_H} \cdot \frac{C_A^s}{C_A^a}$$

Mais nous avons vu plus haut (formule VII) que :

$$\frac{C^a}{C^s} = \frac{u_H}{u_H - u_A} \cdot \frac{u_B - u_A}{u_B}$$

d'où

(VIII)
$$\boxed{\frac{E_a}{E_o} = \frac{C^a}{C^s} \cdot \frac{C_A^s}{C_A^a} \cdot \frac{u_B}{u_H}}$$

La formule précédente est valable si l'hydrolyse est soit faible, soit équilibrée.

Si l'hydrolyse est faible, nous avons en outre $C^s \neq C_A^s$, d'où une formule plus simple :

(IX)
$$\boxed{\frac{E_a}{E_o} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{u_B}{u_H}}$$

où α désigne le coefficient de dissociation de l'acide AH à la concentration C^a donnée par la formule (VII).

On notera que le calcul du champ E_a dans la colonne acide fait bien intervenir la mobilité u_B du cation B^+ , et non pas la mobilité u_A de l'anion A^- . La nature de l'acide n'intervient que par l'intermédiaire du coefficient de dissociation α .

Selon les cas, nous voyons que E_a peut être supérieur ou inférieur à E_o . Or ce fait a une énorme importance, car tous les calculs que nous avons effectués conduisent au résultat suivant :

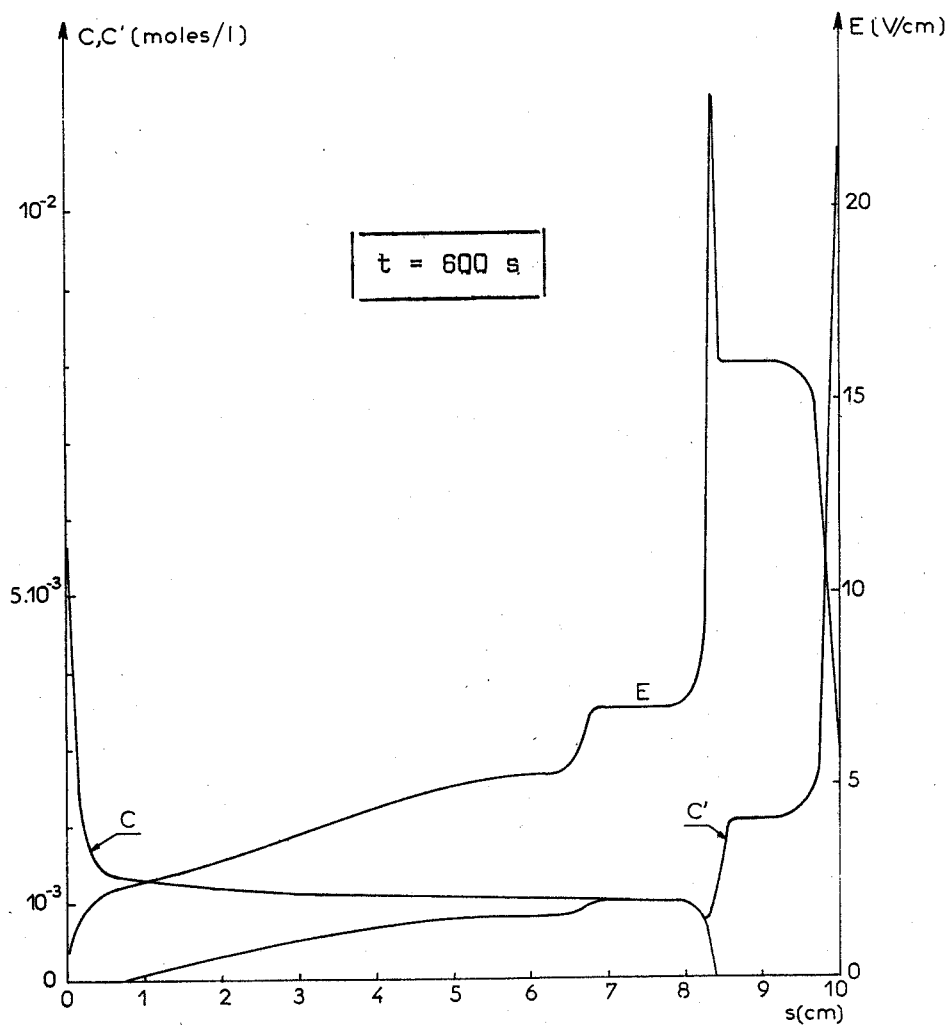
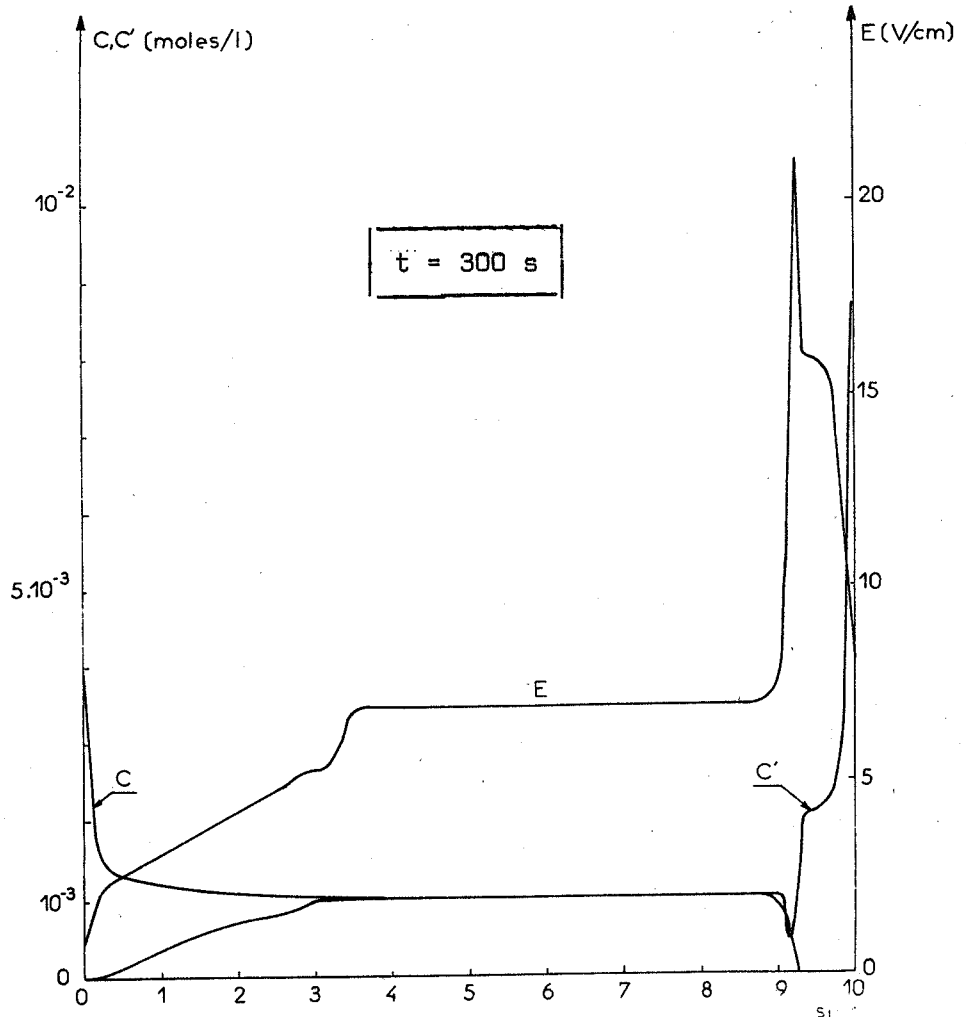
Si l'on soumet un sel AB à une électrophorèse à courant constant, il se forme une zone frontière mobile séparant une couche acide anodique de la zone médiane saline et cette frontière se déplace par translation avec une vitesse liée à la mobilité de l'ion B^+ à la stricte condition que l'on ait :

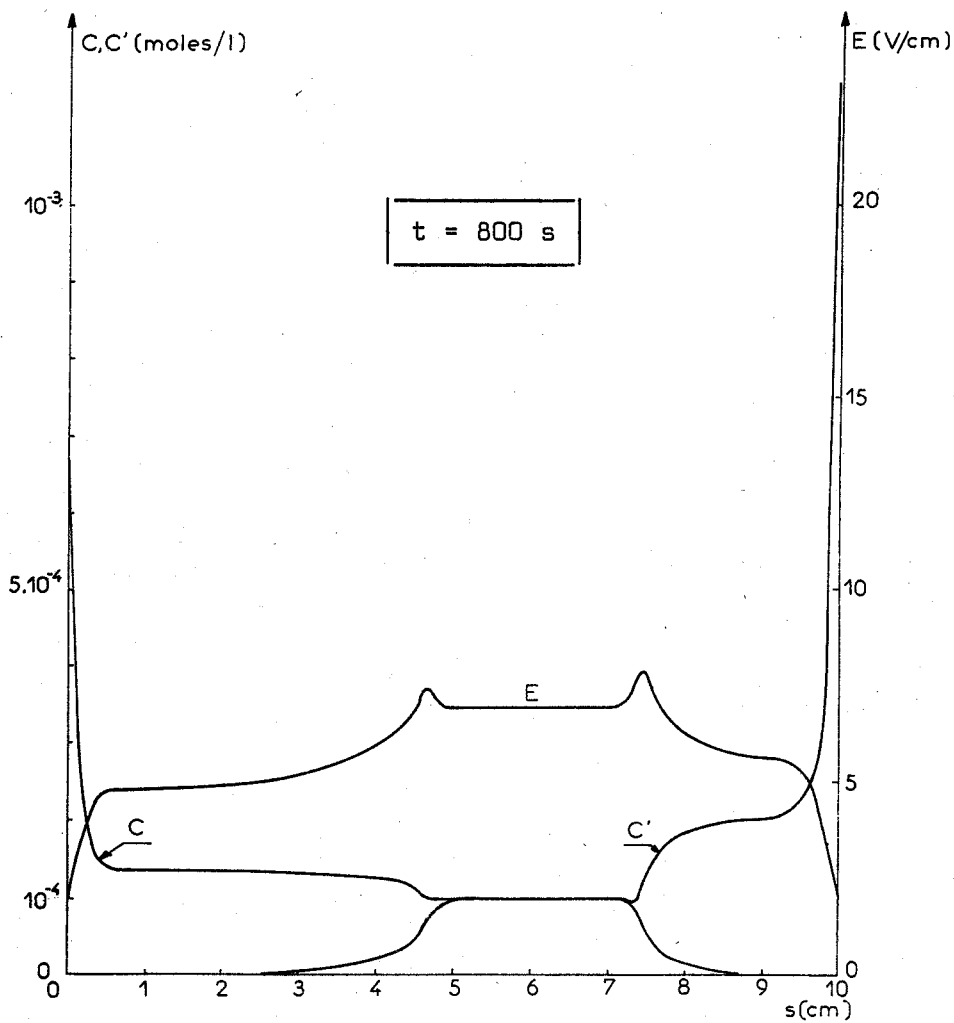
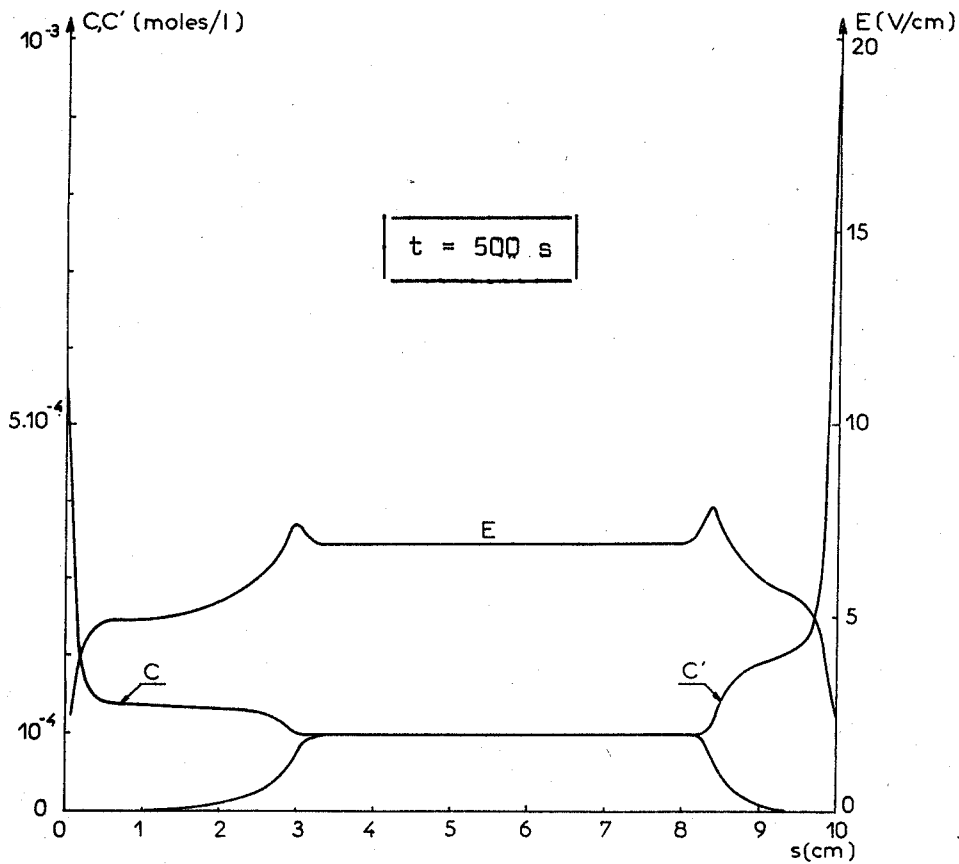
$$E_a > E_o$$

- Figure 4.4 -

Electrophorèse de monochloroacétate d'ammonium 10^{-3} M

$E_0 = 5,34$ V/cm
 $\delta = 0,8$ mA/cm²

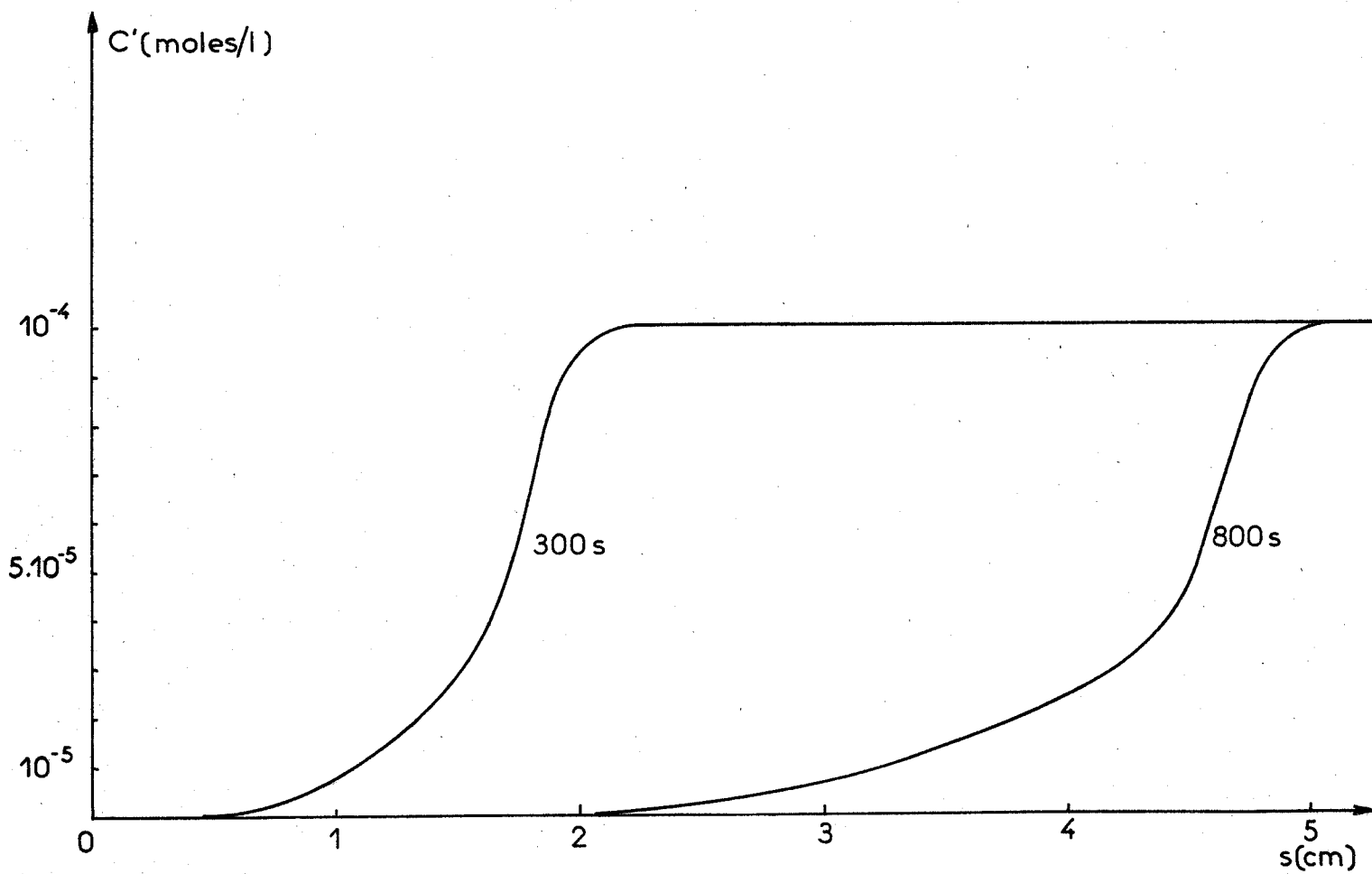




Electrophorèse d'acétate d'ammonium 10^{-4} M

$$E_0 = 6,93 \text{ V/cm}$$

$$\delta = 0,08 \text{ mA/cm}^2$$



Electrophorèse d'acétate d'ammonium 10^{-4} M

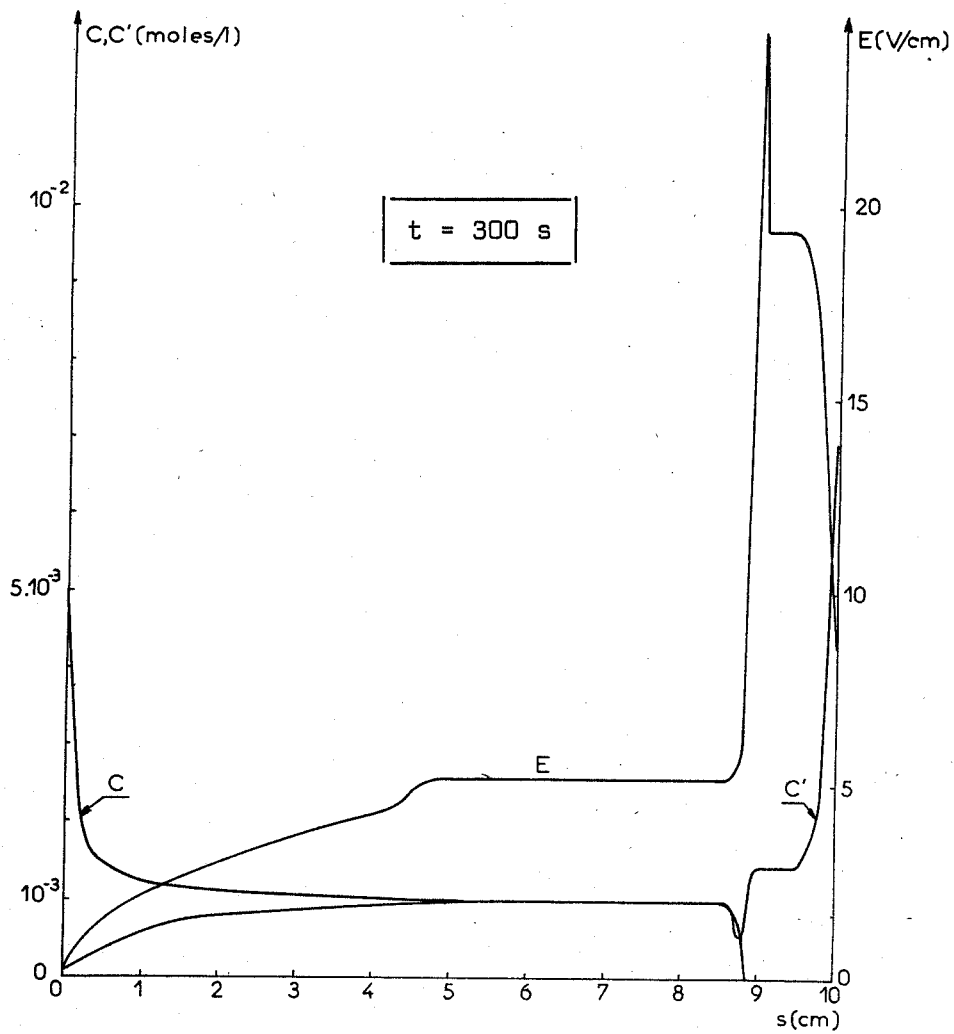
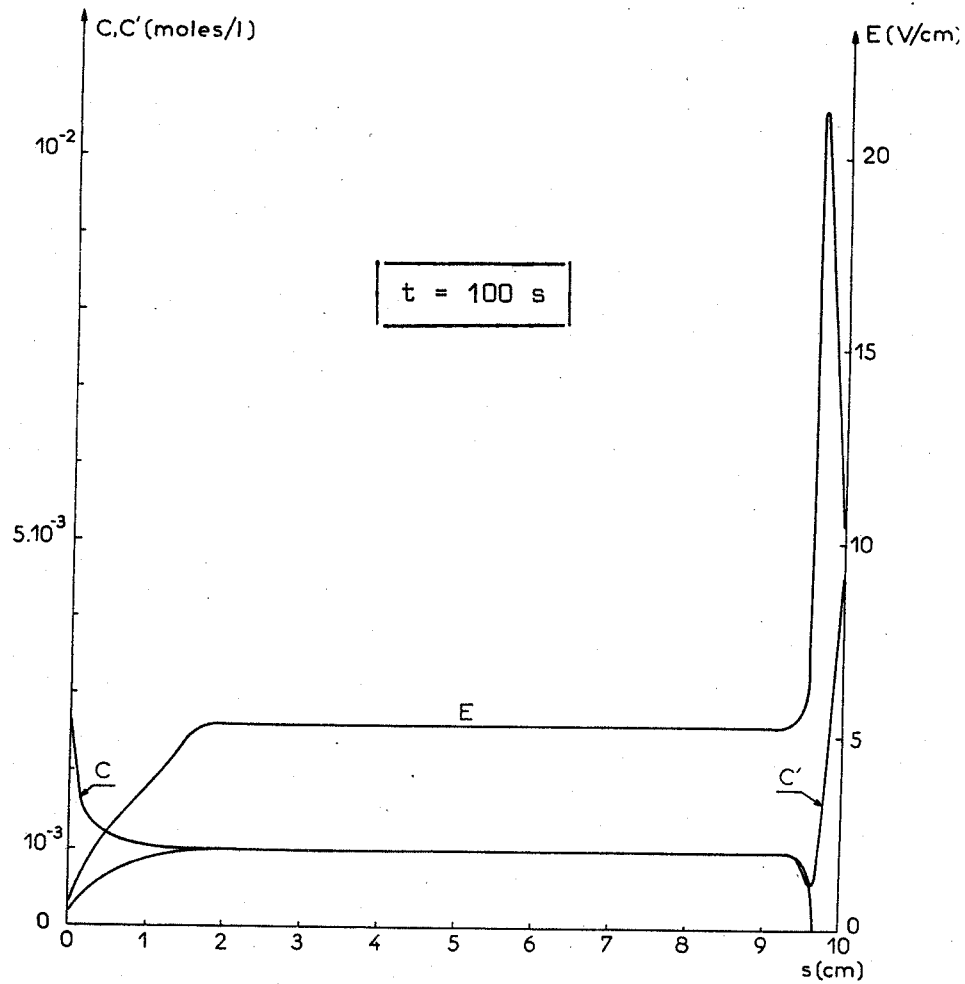
$$E_0 = 6,93 \text{ V/cm}$$

$$\delta = 0,08 \text{ mA/cm}^2$$

- Figure 4.6 -

Electrophorèse de chlorure d'ammonium 10^{-3} M

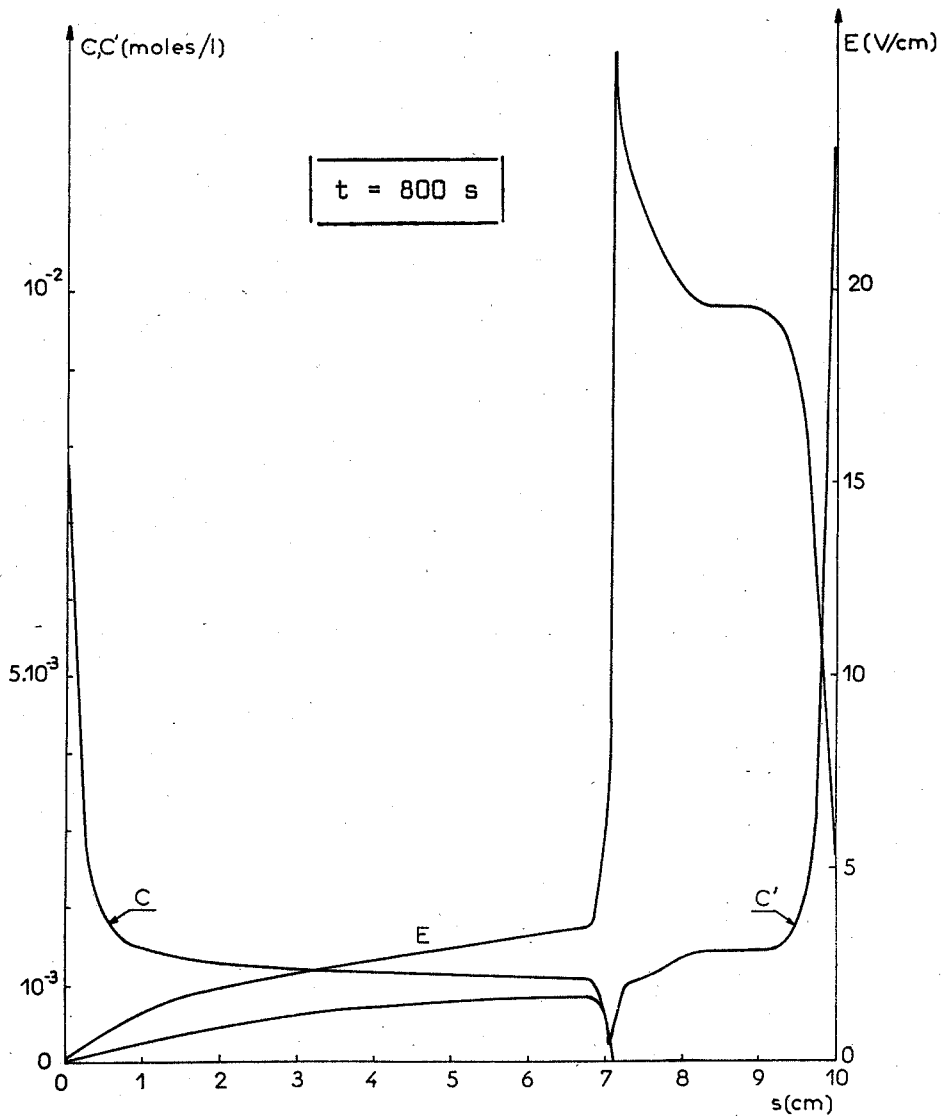
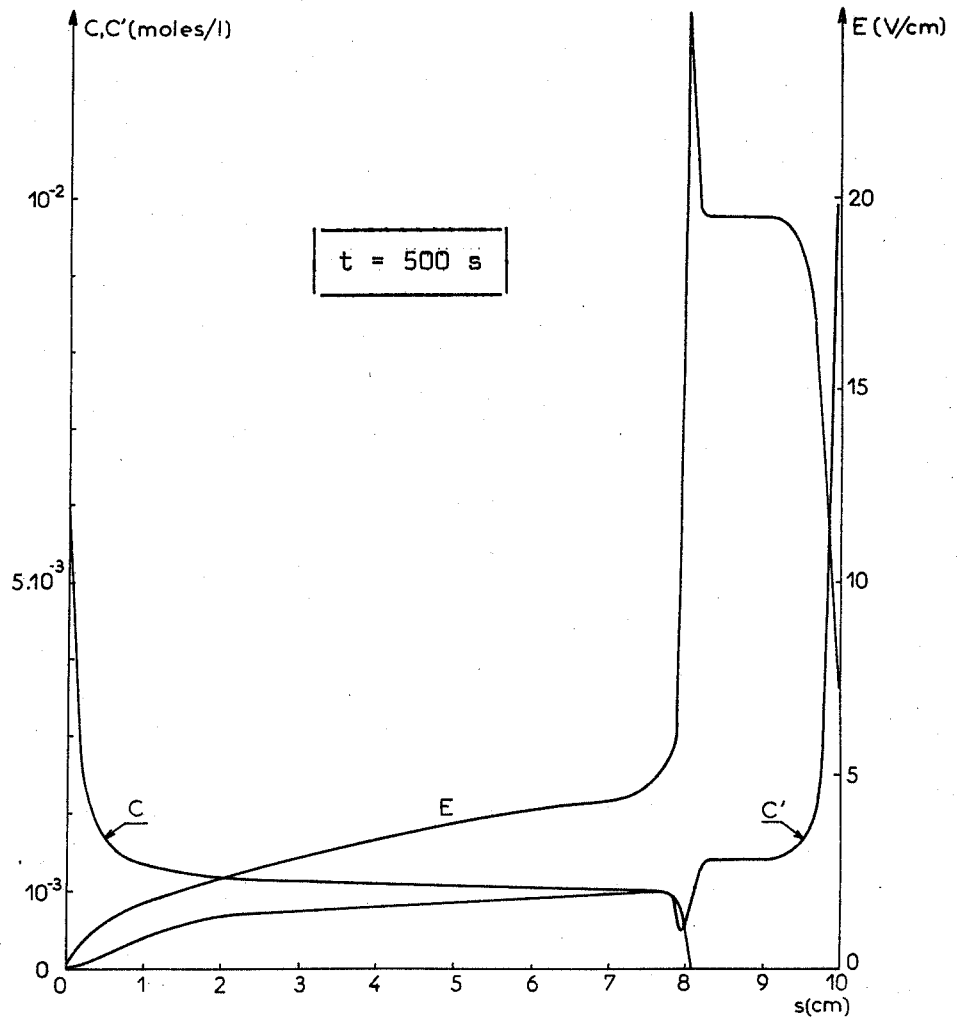
$E_0 = 5,34$ V/cm
 $\delta = 0,8$ mA/cm²



- Figure 4.7 -

Electrophorèse de chlorure d'ammonium 10^{-3} M

$E_0 = 5,34$ V/cm
 $\delta = 0,8$ mA/cm²



Ainsi les figures 4.4 rassemblent les courbes isochrones calculées pour l'électrophorèse à courant constant d'une solution 10^{-3} M de monochloracétate d'ammonium. Elles nous montrent qu'il ne se forme pas de zone frontière mobile du côté anodique.

Les figures 4.5 rassemblent les courbes isochrones calculées pour l'électrophorèse à courant constant d'une solution 10^{-4} M d'acétate d'ammonium. Elles nous montrent qu'il existe une zone frontière mobile du côté anodique, mais la figure 4.6 nous indique que cette frontière ne se déplace pas par translation. De plus, elle ne peut être stable et a peu de chance d'exister réellement ; en effet si, pour une raison ou une autre, un ion B^+ se trouve en retard, il se situe dans une zone de champ plus faible et ne peut ainsi rattraper la zone frontière.

En résumé, pour savoir s'il existe du côté anodique une zone frontière mobile se déplaçant par translation, il faut calculer d'abord C^a par la formule VII, puis E_a par la formule (IX) et voir si l'on a bien $E_a > E_0$.

En particulier, si l'acide AH est fort, nous avons $\alpha = 1$ et par conséquent :

$$\boxed{\frac{E_a}{E_0} = \frac{u_B}{u_H}}$$

Or la mobilité u_B est toujours plus petite que la mobilité u_H ; nous avons donc toujours $E_a < E_0$ et il ne se forme pas de zone frontière. Nous avons déjà établi directement ce résultat au § 4.2.1.

Toutes ces conclusions sont immédiatement transposables à la branche cathodique.

4.2.2.5 - Sans renoncer à mesurer directement $C(s, t)$ et $C'(s, t)$ par une méthode physique d'analyse, nous pouvons procéder à une vérification expérimentale indirecte par la "méthode des sondes" exposée aux chapitres 1 et 2. En particulier :

L'électrophorèse du sel d'ammonium ANH_4 peut permettre, sous les conditions théoriques énoncées ci-dessus, de mesurer la mobilité de l'anion A^- .

De même, l'électrophorèse de l'acétate CH_3COOM peut permettre de mesurer la mobilité du cation M^+ .

Mais en dehors des conditions théoriques en question ($E_a > E_0$), il y a beaucoup de conditions pratiques supplémentaires auxquelles il faut satisfaire. En particulier, l'examen des figures 4.7 nous montre que l'accumulation anodique peut se propager suffisamment loin dans le tube pour être gênante, en supprimant toute zone à champ constant. Il convient donc d'effectuer l'électrophorèse dans un *tube suffisamment long*. Ce ne sont pas là les seules précautions à prendre ; il faut éviter l'influence perturbatrice de la gravité, et faire en sorte que les bulles de gaz dégagées aux électrodes ne viennent pas brasser le liquide, d'où la nécessité d'opérer dans un *tube à génératrices verticales*. Bien entendu, ces dernières conditions concernent aussi l'électrophorèse des monoacides.

VERIFICATIONS EXPERIMENTALES ET APPLICATION
A LA MESURE DES MOBILITES IONIQUES

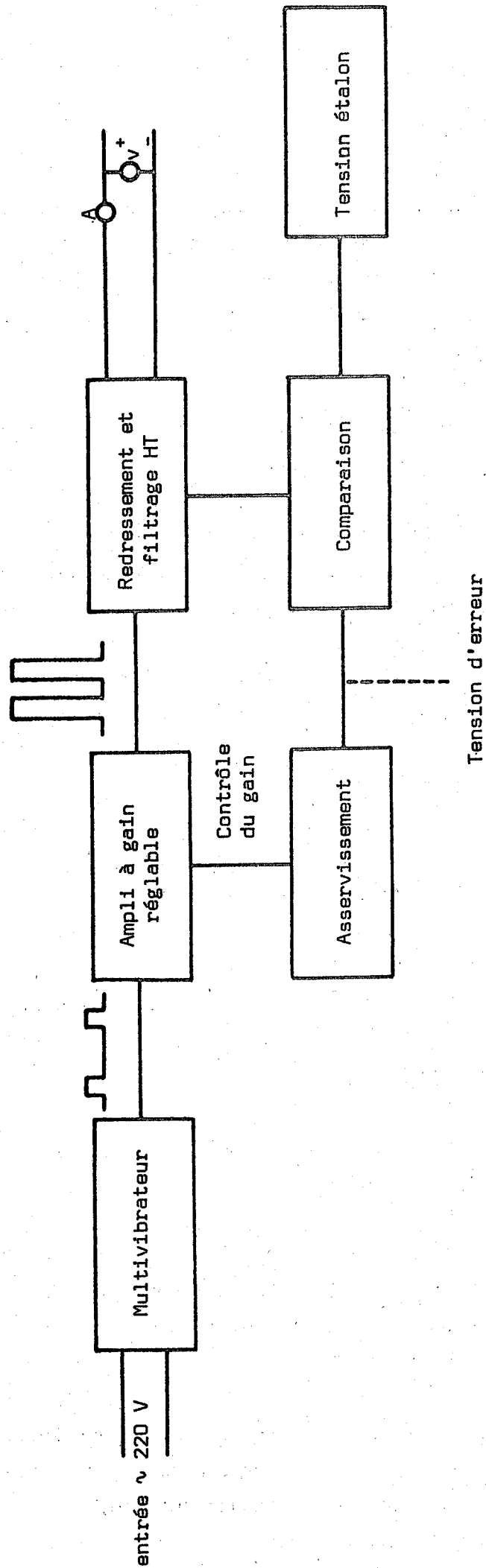
5.1 Le générateur à courant continu

Dans toutes nos expériences, l'appareillage comporte un générateur de courant continu à intensité stabilisée réglable, un tube d'électrophorèse et des instruments de mesure. La forte résistance de la "couche d'eau" exige plusieurs milliers de volts en fin d'expérience. Or la présence d'instruments de mesure et notamment d'un voltmètre électronique enregistreur à haute impédance d'entrée nécessite qu'un point du tube d'électrophorèse soit à un potentiel voisin de la terre. Le générateur de courant continu obéit donc à une triple exigence :

- intensité stabilisée réglable
- tension pouvant atteindre plusieurs milliers de volts
- aucun point à la terre.

Nous avons étudié au laboratoire une alimentation répondant à ces critères. L'appareil (schéma de principe *figure 5.1*) est constitué essentiellement par :

- a) - un multivibrateur délivrant des impulsions rectangulaires de niveau fixe,
- b) - un étage de puissance symétrique, à gain variable, recevant les signaux du multivibrateur, alimentant un transformateur élévateur et fournissant des impulsions rectangulaires de haute tension,
- c) - un ensemble de redressement comprenant des diodes haute tension ainsi que des capacités de filtrage, et fournissant un courant continu haute tension,



- Figure 5.1 -

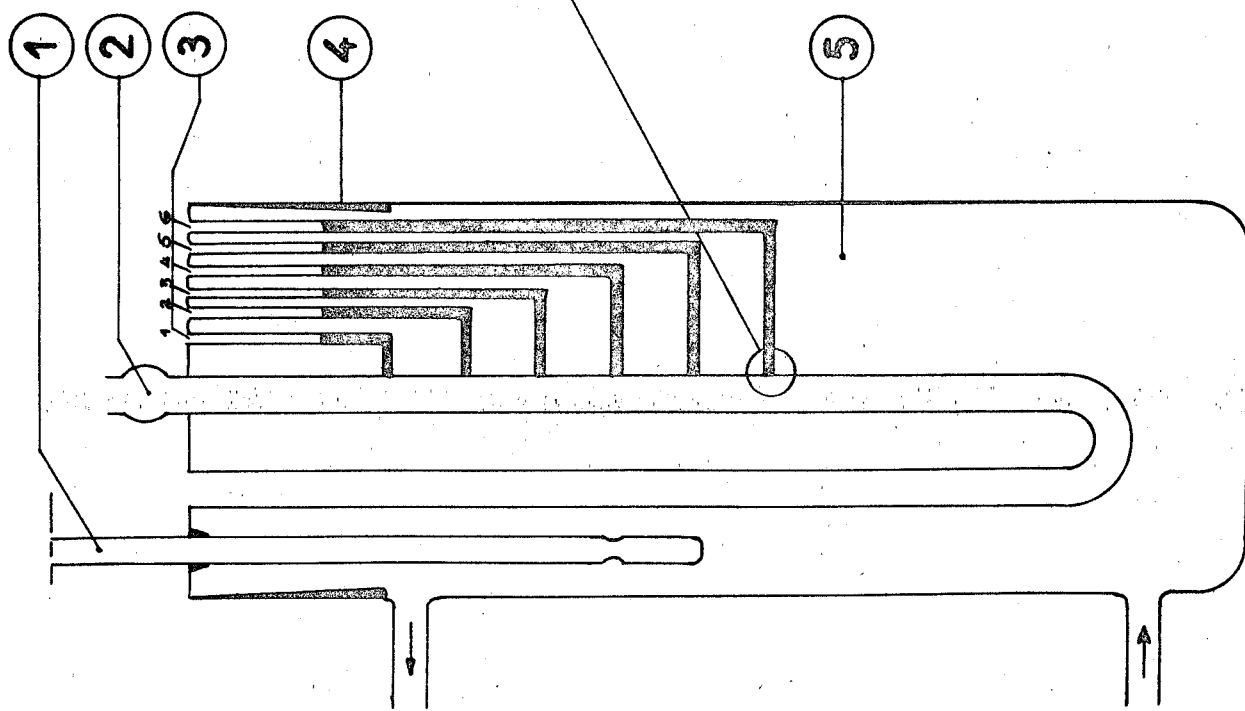
- d) - une résistance "de mesure" ajustable, dans laquelle passe le courant continu débité par l'alimentation,
- e) - un dispositif électronique comparant à une tension étalon la tension recueillie aux bornes de la résistance de mesure et fournissant ainsi une "tension d'erreur",
- f) - un circuit d'asservissement recevant cette tension d'erreur et réagissant dans le sens convenable sur le gain de l'étage de puissance, pour annuler la tension d'erreur,
- g) - des circuits annexes, tels :

- . un limiteur de tension qui coupe les circuits haute tension au delà d'un seuil prédéterminé,
- . un dispositif d'alarme prévenant l'opérateur lorsqu'on approche de la tension de disjonction,
- . des appareils de mesure de tension et d'intensité.

Modifier la résistance de mesure permet de régler à volonté l'intensité délivrée par ce générateur entre 80 μ A et 10 mA ; cette intensité ne dépend pas de la résistance du circuit d'utilisation, tant que la tension aux bornes du générateur reste inférieure à 5 000 volts. La stabilité de l'intensité est en général meilleure que $\pm 2 \%$; le temps de réponse est de l'ordre de la seconde, ce qui nous suffit largement, car les variations de tension aux bornes du tube sont lentes.

5.2 La méthode des sondes

Pour vérifier notre théorie, le mieux serait de mesurer directement les concentrations C_1 en fonction de l'abscisse et du temps. Des études sont en cours pour le faire "in situ" par spectrophotométrie d'absorption. Mais la mesure des mobilités ioniques par la méthode des sondes est dès maintenant un procédé de vérification indirecte, notamment pour les monoacides faibles sur lesquels nous pouvons vérifier que la surface frontière se forme bien spontanément et se déplace bien à la vitesse prévue.



- 1 - Thermomètre
- 2 - Tube en U
- 3 - Puits remplis de mercure assurant le contact avec la sonde de platine
- 4 - Tête de l'enveloppe fixée sur le corps par un rodage conique étanche
- 5 - Enveloppe de circulation

TUBE à ELECTROPHORESE

5.2.1 - Le tube d'électrophorèse

5.2.1.1 - Electrodes

Les électrodes doivent être inattaquables, ce sont de simples fils de platine affleurant la surface du liquide. Il convient de remarquer que le dégagement gazeux se produisant à ces électrodes ne gêne en aucune façon la formation spontanée de la zone frontière mobile.

5.2.1.2 - Dimensions du tube

Le tube doit être assez long par rapport à sa section pour que les phénomènes se produisant aux électrodes ne perturbent pas l'électrophorèse. Cette exigence a une autre conséquence heureuse : les lignes de champ sont alors bien parallèles à l'axe du tube et les surfaces équipotentiellles bien planes.

Le choix du diamètre du tube revêt aussi une grande importance : si le tube a un rayon relativement grand, l'évacuation de la chaleur dégagée au sein du liquide par effet Joule se fait difficilement ; la différence de température entre l'axe et les parois du tube est donc élevée ; or la mobilité de n'importe quel ion varie de 2 % environ par degré. Il convient donc de réduire le diamètre du tube pour limiter ces inconvénients. Mais d'autre part, si l'on réduit trop ce diamètre, l'épaisseur de la double couche restant constante, les phénomènes d'électroosmose prennent une importance relativement gênante. Finalement le diamètre optimal résulte d'un compromis ; il s'établit expérimentalement autour de 3 mm. Le diamètre de notre tube actuel est de 3,07 mm.

En supposant que la température périphérique T_0 de la colonne d'électrolyte reste constante, Q étant la chaleur dégagée par effet Joule, λ_c le coefficient de conductivité thermique de la colonne liquide, la température maximale T_M est atteinte sur l'axe du tube et elle est donnée (12) par la formule :

$$T_M - T_0 = \frac{QR^2}{4\lambda_c}$$

La mise en application de cette formule dans la colonne d'électrolyte montre que l'écart de température entre l'axe et la périphérie du tube reste

inférieur au $1/100^{\text{e}}$ de degré. Cela se vérifie immédiatement en remarquant que le champ E_0 mesuré dans la zone à concentration constante reste bien égal à lui-même au cours de l'expérience. Placer le tube d'électrophorèse dans un bain thermostatique aboutit donc bien à stabiliser la température dans toute la colonne d'électrolyte, et non pas seulement à sa périphérie. Lors de l'électrophorèse d'un acide ou d'une base, il se forme une colonne d'eau très peu conductrice qui est le siège d'un important dégagement de chaleur ; il peut donc y avoir des écarts de température plus marqués dans la colonne d'eau. Heureusement les phénomènes qui nous intéressent se déroulent dans la colonne d'électrolyte et non dans la couche d'eau.

5.2.1.3 - Sondes de mesure

Les sondes de mesure permettant de déterminer le potentiel en différents points du tube sont de petits fils de platine d'un diamètre égal à $15/100^{\text{e}}$ de mm affleurant la surface interne du tube d'électrophorèse, de manière à ne pas perturber les lignes de champ (*figure 5.2*). Ces sondes traversent la paroi du tube et chacune aboutit à un puits où du mercure assure un bon contact avec un fil de cuivre relié au voltmètre enregistreur.

Les phénomènes de polarisation pourraient fausser nos mesures de différence de potentiel ΔV_{ij} entre sondes. Il faut donc accroître au maximum la distance entre sondes associées (i) et (j) ce qui nous a incités à prévoir six sondes régulièrement espacées à des distances d'environ 4 cm, et associées deux à deux de différentes manières selon les cas. On peut d'ailleurs remarquer que toutes nos évaluations des tensions de polarisation nous ont conduits à des valeurs inférieures à 0,2 volts. Les distances entre sondes Δl_{ij} ont été mesurées d'axe en axe au $1/100^{\text{e}}$ de mm près à l'aide d'un cathétomètre après remplissage du tube à l'aide d'un liquide ayant un indice de réfraction voisin de celui du verre, à savoir l'essence de thérébenthine.

5.2.2 - Appareils de mesure

La mesure et l'enregistrement des différences de potentiel ΔV_{ij} doivent se faire de façon automatique et sans consommer de courant.

Il faut en effet éviter de dériver une partie du courant, car cela entraînerait une polarisation des sondes et fausserait la mesure des valeurs initiales des ΔV_{ij} qui servent à calculer le champ électrique E_0 . De telles nécessités imposent l'emploi de voltmètres électroniques possédant une très haute impédance d'entrée, supérieure si possible à 10^{12} ohms.

L'ensemble utilisé permet d'enregistrer simultanément point par point deux différences de potentiel entre sondes ΔV_{ij} et ΔV_{kl} , les sondes $i j k l$ étant choisies de manière quelconque. L'appareillage comprend essentiellement un voltmètre, un enregistreur, un diviseur de tension et un système de commutation. Le voltmètre a une impédance d'entrée 10^{12} ohms avec quatre gammes de mesure 1 - 3,16 - 10 - 31,6 volts et un décaleur incorporé de 1 à 151 volts par pas de 1 volt.

L'enregistreur comporte 6 pistes, les trois premières étant affectées à ΔV_{ij} et les trois autres à ΔV_{kl} ; il commande automatiquement la commutation sur l'une des deux voies de mesure ΔV_{ij} et ΔV_{kl} . La mesure de chacune de ces différences de potentiel se fait soit directement, ce qui est la procédure normale donnant le maximum de précision, soit par l'intermédiaire d'un pont diviseur d'impédance 10^9 ohms en cas de dépassement de calibre sur le voltmètre ; cette division se fait elle aussi automatiquement, en cas de nécessité, la première piste de chaque groupe de trois pistes n'inscrivant pas et donnant ainsi à l'appareil le temps de parvenir à l'équilibre. Cet ensemble a été réalisé par les établissements Tacussel de Lyon.

Pour atténuer les petites variations erratiques de potentiel qui peuvent se produire, nous avons placé en parallèle sur chaque voie de mesure un condensateur haute tension d'une capacité de 0,5 microfarad ; il faut remarquer que ce montage diminue l'impédance d'entrée de notre ensemble, car la résistance d'isolement du condensateur n'est garantie que comme étant supérieure à $2 \cdot 10^9$ ohms. De plus, entre la sonde et le condensateur, nous avons placé en série sur le côté isolé une résistance de 500 000 ohms pour avoir une constante de temps correcte, et aussi pour protéger en cas de court-circuit notre ensemble de mesure.

Différents essais avec des tensions étalons nous ont montré que l'on peut estimer la précision des mesures de tension à $\pm 2 \%$.

5.2.3 - Mode opératoire

Le mode opératoire est *très simple*. Nous préparons nos solutions avec une eau distillée soigneusement désaérée, de façon à empêcher l'apparition sporadique de minuscules bulles de gaz qui perturberaient nos expériences. Après remplissage du tube d'électrophorèse et mise sous tension du générateur ainsi que de l'enregistreur, nous réglons le voltmètre et son décaleur à un niveau de mesure correct. Ensuite l'expérience se déroule seule, les deux courbes ΔV_{ij} utiles sont enregistrées automatiquement (*figures 5.3*) et l'opérateur n'intervient qu'en fin de manipulation pour arrêter l'ensemble des appareils.

5.2.4 - Calcul de la mobilité U de la zone frontière

L'enregistrement des deux courbes ΔV_{ij} et ΔV_{kl} nous permet de calculer la mobilité U de la zone frontière. A partir de là et suivant les différentes formules de correction déjà vues, nous pouvons en déduire la mobilité de l'ion qui nous intéresse.

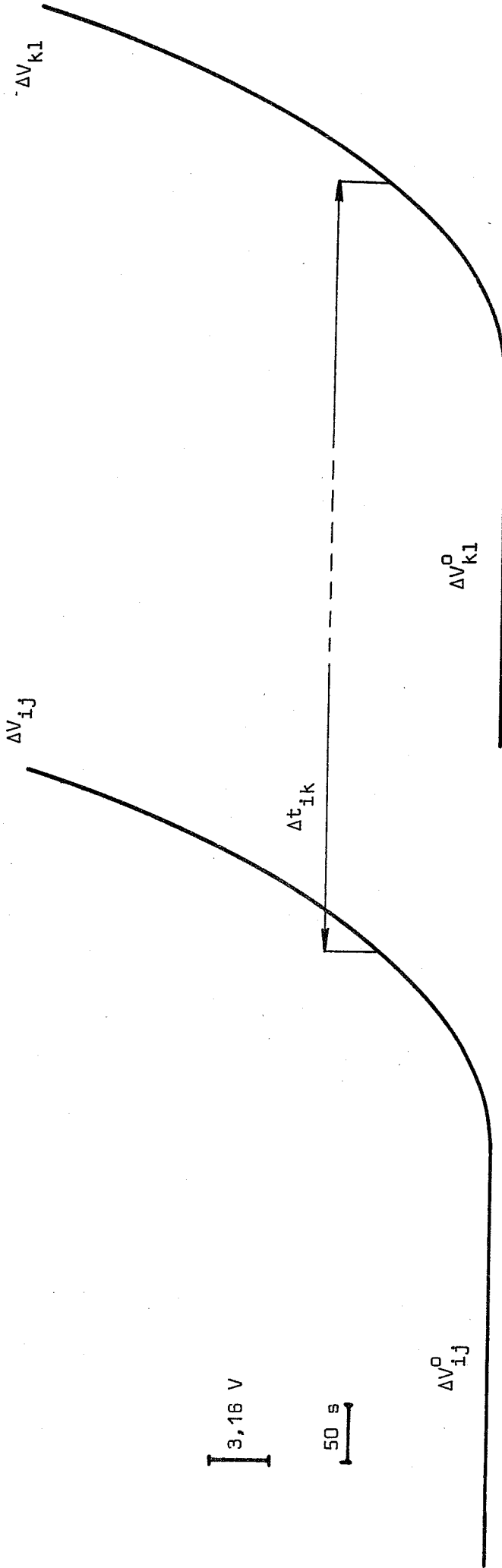
5.2.4.1 - Principe

Désignons par Δt_{ik} le temps mis par la frontière mobile pour parcourir la distance Δl_{ik} séparant nos deux sondes de référence (i) et (k). Cette durée Δt_{ik} s'évalue en mesurant la distance qui sépare sur le papier d'enregistrement deux points situés respectivement sur les courbes ΔV_{ij} et ΔV_{kl} et ayant la même cote au-dessus des lignes de base ΔV_{ij}^0 et ΔV_{kl}^0 . Cela nous permet en outre de vérifier que la frontière mobile se déplace bien par translation puisque les courbes $\Delta V_{ij}(t)$ et $\Delta V_{kl}(t)$ se déduisent l'une de l'autre par translation. Calculant d'autre part la valeur initiale du champ E_0 dans la zone à concentration constante, nous pouvons en déduire la mobilité de la frontière, soit :

$$U = \frac{\Delta l_{ik}}{E_0 \cdot \Delta t_{ik}}$$

Il faut signaler un résultat mis en évidence par les calculs théoriques : sur n'importe quelle courbe $\Delta V_{ij}(t)$, le point à variation rapide de pente ne correspond pas au début mais à la fin du passage de la zone frontière devant la sonde (i). La raison physique est claire : la distance entre les sondes (i) et (j)

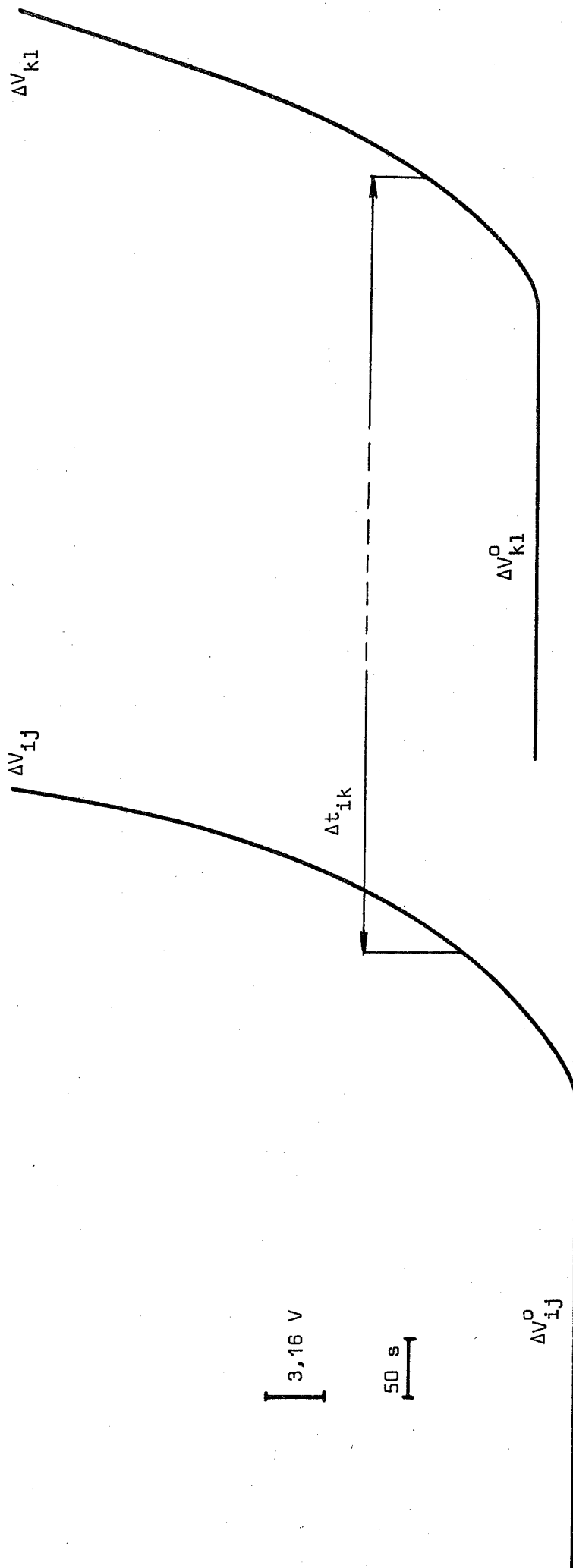
Electrophorèse d'acide chlorhydrique



$C = 10^{-3} \text{ M}$	$\Delta l_{ij}^1 = 8,133 \text{ cm}$	$\Delta V_{ij}^0 = 22,05 \text{ V}$
$\delta = 80 \text{ } \mu\text{A}$	$\Delta l_{kl}^1 = 8,056 \text{ cm}$	$\Delta V_{kl}^0 = 22,37 \text{ V}$
$\theta = 25^\circ\text{C}$	$\Delta l_{ik}^1 = 4,068 \text{ cm}$	$\Delta t_{ik} = 1\,875 \text{ s}$

- Figure 5.3 -

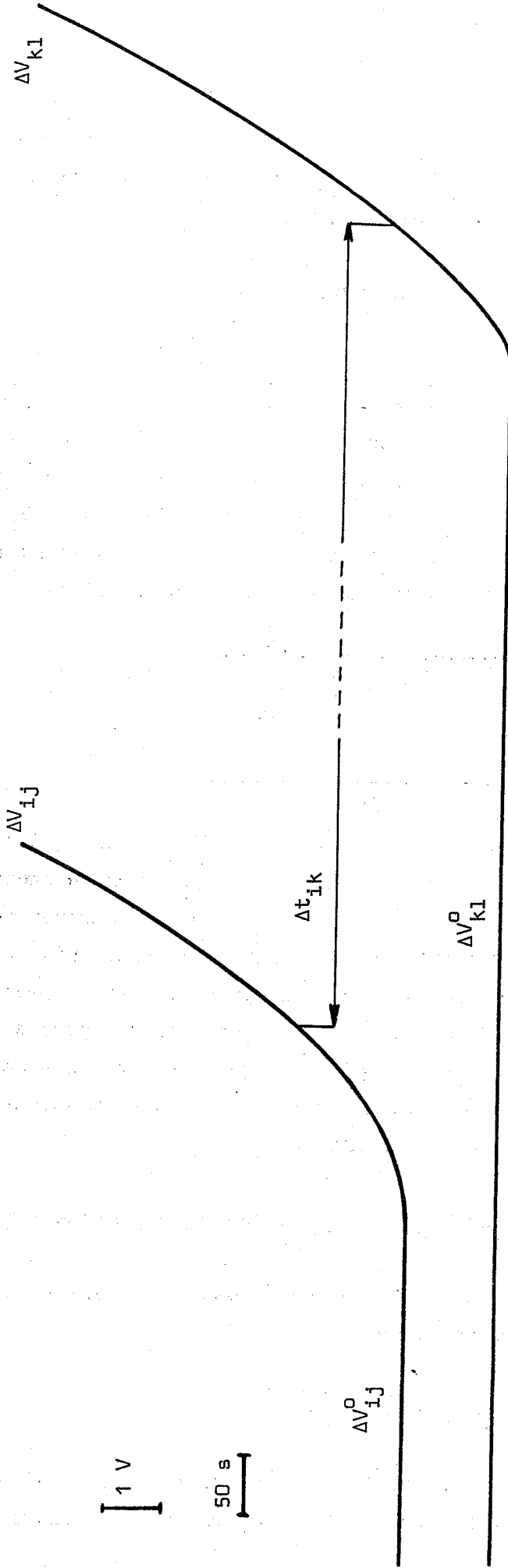
Electrophorèse d'acide monochloracétique



$C = 10^{-3} \text{ M}$	$\Delta l_{i,j}^1 = 4,068 \text{ cm}$	$\Delta V_{i,j}^0 = 39,44 \text{ V}$
$\delta = 180 \text{ } \mu\text{A}$	$\Delta l_{k,l}^1 = 4,065 \text{ cm}$	$\Delta V_{k,l}^0 = 42,00 \text{ V}$
$\theta = 25^\circ\text{C}$	$\Delta l_{i,k}^1 = 4,068 \text{ cm}$	$\Delta t_{i,k} = 1 \text{ 465 s}$

- Figure 5.3 -

Electrophorèse d'acétate d'ammonium
(mobilité de NH_4^+)



$C = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$\Delta l_{ij}^0 = 16,041 \text{ cm}$	$\Delta V_{ij}^0 = 80,4 \text{ V}$
$\delta = 70 \text{ } \mu\text{A}$	$\Delta l_{kl}^0 = 15,970 \text{ cm}$	$\Delta V_{kl}^0 = 79,9 \text{ V}$
$\theta = 25^\circ\text{C}$	$\Delta t_{ik}^0 = 4,068 \text{ cm}$	$\Delta t_{ik} = 1\,070 \text{ s}$

est grande devant l'épaisseur de la zone frontière et l'influence du déplacement de cette zone sur la différence de potentiel ΔV_{ij} ne devient mesurable que lorsque la zone a déjà dépassé la sonde (i).

5.2.4.2 - Evaluation du champ E_0

Les valeurs initiales des différences de potentiel $\Delta V_{ij}(t)$ et $\Delta V_{kl}(t)$ soit ΔV_{ij}^0 et ΔV_{kl}^0 sont les chutes de potentiel dans deux longueurs Δl_{ij} et Δl_{kl} du tube, alors que la concentration de l'électrolyte soumis à l'électrophorèse est toujours égale à la concentration initiale. Il suffit de diviser ΔV_{ij}^0 par Δl_{ij} , ou encore ΔV_{kl}^0 par Δl_{kl} pour obtenir le champ électrique E_0 dans la colonne d'électrolyte. En réalité, nous obtenons évidemment deux valeurs très voisines et nous adoptons pour E_0 la moyenne de ces deux déterminations.

$$E_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta V_{ij}^0}{\Delta l_{ij}} + \frac{\Delta V_{kl}^0}{\Delta l_{kl}} \right)$$

Le fait que les courbes représentant $\Delta V_{ij}(t)$ et $\Delta V_{kl}(t)$ soient bien horizontales tant que la frontière mobile n'a pas atteint respectivement les sondes i et k nous permet d'affirmer, en outre, que la température dans le tube reste bien constante. Cette remarque est importante : cela revient à utiliser comme corps thermométrique une colonne de liquide de forme géométrique et de composition invariables. Si on avait voulu placer un thermomètre dans la branche munie de sondes, il aurait perturbé l'électrophorèse par suite de son encombrement, il est d'autre part impossible pour des raisons d'isolement électrique, de placer une thermosonde dans le tube d'électrophorèse.

5.2.4.3 - Précision obtenue finalement pour la mesure de U

Evaluons d'abord l'erreur maximale possible par la théorie des erreurs, en partant de la formule simplifiée :

$$U = \Delta l^2 \cdot \Delta V^{-1} \cdot \Delta t^{-1}$$

L'erreur absolue sur une distance entre sondes Δl est au maximum égale au diamètre d'une sonde, et l'erreur relative sur une différence de potentiel entre

sondes ΔV est de l'ordre de 2 % ; il reste donc à évaluer l'erreur commise sur l'intervalle de temps Δt . Or celui-ci se calcule en mesurant la longueur du papier déroulé pendant ce temps par un moteur synchrone calé sur la fréquence du réseau de distribution électrique. L'Electricité de France, étant obligée, par décret, de délester le réseau à partir de 49 Herz (au lieu de 50 en régime normal), nous devons, en toute rigueur, prendre 2 % comme valeur de l'erreur relative sur la valeur de Δt .

L'erreur relative sur Δl étant négligeable, nous pouvons donc dire que la mobilité U d'une zone frontière se mesure avec une erreur relative de 2,2 %, cela dans l'hypothèse la plus pessimiste. En fait, la reproductibilité est bien meilleure, les écarts de fréquence de l'Electricité de France étant généralement moins importants ; finalement nous estimons que *nos mesures de U sont entachées d'une erreur de l'ordre de 1 %.*

Nous devons remarquer aussi que la seule façon correcte d'améliorer la précision de nos résultats est de rendre le déroulement du papier de notre enregistreur indépendant de la fréquence du réseau.

5.2.5 - Détermination de la mobilité u_A de l'anion

Nous ne décrivons pas nos expériences sur la mesure de mobilités électrophorétiques par électrophorèse d'acide fort, de base forte, d'acétate, d'anions ou de cations ou de sel d'ammonium. Ces expériences ne font que confirmer des résultats déjà connus : ceux de Clérin et Gilbert (10, 11). Par contre, nous insisterons sur la mesure de la mobilité des anions de monoacides faibles par électrophorèse de ces monoacides faibles eux-mêmes, car cette technique nous est particulière.

Nous venons de voir comment nous mesurons la mobilité U de la zone frontière. Au chapitre III, nous avons montré que la mobilité u_A de l'anion se déduisait de U par la formule :

(I)

$$u_A = \frac{1}{\alpha_0} \cdot U \left(1 - \frac{C^r}{C^0} \right)$$

où α_0 est le coefficient de dissociation de l'acide à la concentration ini-

tiale C^0 , C^r étant la concentration moyenne résiduelle de la couche d'eau. Le calcul de α_0 est immédiat, connaissant la constante de dissociation K_A de l'acide et sa concentration C^0 ; il reste à évaluer C^r pour effectuer ce que Gilbert a dénommé "correction de couche d'eau".

5.2.5.1 - Correction de couche d'eau

Ce calcul a été effectué par Clérin et Gilbert pour les acides forts. Nous le généralisons ici aux acides faibles. Supposons donc que nous électrolysions un monoacide faible AH de concentration C^0 ; la couche d'eau qui apparaît à la cathode est en réalité une solution acide beaucoup plus diluée, de concentration C^r . Cela est surtout dû à des déplacements de liquide par électroosmose (13) le long des parois du tube et au fait que le milieu n'est jamais idéalement calme. L'importance de ce phénomène est assez limitée et la couche d'eau se purifie continuellement, car les anions retardataires se trouvent soumis à un champ plus élevé et tendent à rejoindre la frontière mobile. Cette purification croissante de la couche d'eau explique pourquoi $\Delta V_{ij}(t)$ continue à croître même quand la frontière mobile a déjà dépassé la deuxième sonde (j). Dans la grande majorité des cas, il n'est donc pas possible, pratiquement, d'utiliser un tube muni seulement de deux sondes.

Le rapport $\left(\frac{C^r}{C^0}\right)$ s'évalue à partir des conductivités λ^0 et λ^r de l'électrolyte étudié et de la couche d'eau. La conductivité λ^0 est supposée connue, sinon on l'obtient à l'aide des données expérimentales d'électrophorèse par la formule :

$$\lambda_0 = \frac{\delta}{E_0} = \frac{i}{S} \cdot \frac{\Delta l_{ij}}{\Delta V_{ij}^0}$$

Quant à la conductivité résiduelle λ^r , nous l'obtenons indirectement en mesurant la pente de la courbe $\Delta V_{ij}(t)$ à un instant tel que la frontière mobile ait déjà dépassé la première sonde (i). Pendant l'intervalle de temps dt , la zone frontière mobile s'est déplacée de $ds = E_0 \cdot U \cdot dt$; le champ E_r dans la couche d'eau se calcule alors facilement :

$$E_r - E_0 = \frac{d(\Delta V_{ij})}{ds} = \frac{1}{E_0 \cdot U} \cdot \left(\frac{d(\Delta V_{ij})}{dt} \right)$$

donc
$$\frac{E_r}{E_0} = 1 + \frac{1}{E_0^2 U} \cdot \frac{d(\Delta V_{ij})}{dt}$$

Comme l'intensité est la même quelle que soit la section du tube considérée, on en déduit le rapport des conductivités λ_0 et λ_r , soit :

$$\frac{\lambda_0}{\lambda_r} = 1 + \frac{1}{E_0^2 U} \cdot \frac{d(\Delta V_{ij})}{dt}$$

En pratique, nous lisons donc la pente $\frac{d(\Delta V_{ij})}{dt}$ sur la partie ascendante de la courbe $\Delta V_{ij}(t)$; connaissant la mobilité de la frontière U et le champ agissant E_0 , on calcule le rapport des conductivités $\frac{\lambda_0}{\lambda_r}$. Ce rapport est égal à $\frac{C_A^0}{C_A^r}$, en désignant respectivement par C_A^0 et C_A^r les concentrations en anions A^- dans la zone acide à concentration constante et dans la "couche d'eau" cathodique. Cette affirmation n'est d'ailleurs vraie que dans la mesure où l'on peut valablement négliger la conductivité propre de l'eau par rapport au supplément de conductivité dû à la présence de l'acide AH. Sous cette réserve, on peut écrire

$$\frac{C_A^0}{C_A^r} \neq \frac{\lambda_0}{\lambda_r} = 1 + \frac{1}{U E_0^2} \cdot \frac{d(\Delta V_{ij})}{dt}$$

Même si l'acide est trop faible ou trop dilué pour que cette formule soit acceptable, on peut toujours déterminer C_A^r connaissant λ_r et la nature de l'acide. Un calcul électrochimique classique permet enfin de passer de la concentration en anions C_A^r à la concentration globale C^r en écrivant :

$$C^r = C_A^r + C_{AH}^r = C_A^r + \frac{C_A^r \cdot C_H^r}{K_A} = C_A^r + \frac{(C_A^r)^2}{K_A}$$

Il est alors possible d'appliquer effectivement la relation I du § 5.2.5 et de calculer ainsi la mobilité u_A de l'anion A^- , et non plus seulement la mobilité U de la zone frontière.

5.2.5.2 - Domaine des concentrations utilisables

Pour faire des expériences sur des solutions concentrées en anions

et pour qu'elles durent un temps raisonnable (quelques heures), nous sommes obligés d'utiliser des courants élevés sinon le champ E_0 serait trop faible. Mais dans ce cas, le dégagement de chaleur par effet Joule peut devenir très important dans la couche d'eau et détériorer ainsi la stabilité de notre frontière mobile en provoquant des mouvements de convection importants liés aux hétérogénéités de température. Le domaine des concentrations utilisables se trouve ainsi limité du côté des fortes concentrations en anions.

Pour les basses concentrations, nous sommes limités par le fait que notre alimentation haute tension ne peut réguler des courants d'intensité inférieure à 80 μA . Or pour des champs de 30 ou 50 V/cm, la frontière mobile devient aussi moins nette. De plus, la différence des conductivités λ^0 et λ^r régnant de part et d'autre de la zone frontière devient trop faible et les changements de pente sont difficiles à observer sur le diagramme enregistré. Nous rencontrons donc là une deuxième limitation, mais cette fois du côté des faibles concentrations.

Pratiquement, le domaine utilisable s'étend de 10^{-4} à 10^{-2} moles/litre pour la concentration en anions.

Il faut bien voir qu'il s'agit d'une limitation technologique ; nous avons d'ailleurs à l'étude un générateur qui permettrait de travailler avec des courants de quelques μA seulement.

5.2.5.3 - Résultats

Le tableau I rassemble les résultats obtenus pour l'acide monochloracétique et pour l'acide acétique. La constante de dissociation K_A ainsi que la valeur théorique de u_A sont lues dans les tables (14). Le coefficient de dissociation α_0 se calcule à partir de la constante de dissociation ; comme les solutions sont diluées, nous avons confondu activité et concentration. La mobilité de la frontière U est mesurée expérimentalement, C^r calculée comme il a été indiqué précédemment et on en a déduit par la formule (I) du § 5.2.5 la mobilité u_A de l'anion.

	Acide monochloracétique à 25°C			Acide acétique à 25°C
C^0 (mole/l)	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$0,98 \cdot 10^{-3}$	$0,49 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$
k	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$
α_0	0,56	0,68	0,78	0,11
E_0 (V/cm)	9,80	9,84	9,82	22,2
U (cm ² /Vs)	$2,34 \cdot 10^{-4}$	$2,89 \cdot 10^{-4}$	$3,26 \cdot 10^{-4}$	$0,515 \cdot 10^{-4}$
C^r (mole/l)	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
u_A (cm ² /Vs)	$4,10 \cdot 10^{-4}$	$4,08 \cdot 10^{-4}$	$3,94 \cdot 10^{-4}$	$4,50 \cdot 10^{-4}$
Valeur expérimentale moyenne de u_A	$4,04 \cdot 10^{-4}$			$4,50 \cdot 10^{-4}$
Valeur théorique	$4,12 \cdot 10^{-4}$			$4,24 \cdot 10^{-4}$

— Tableau I —

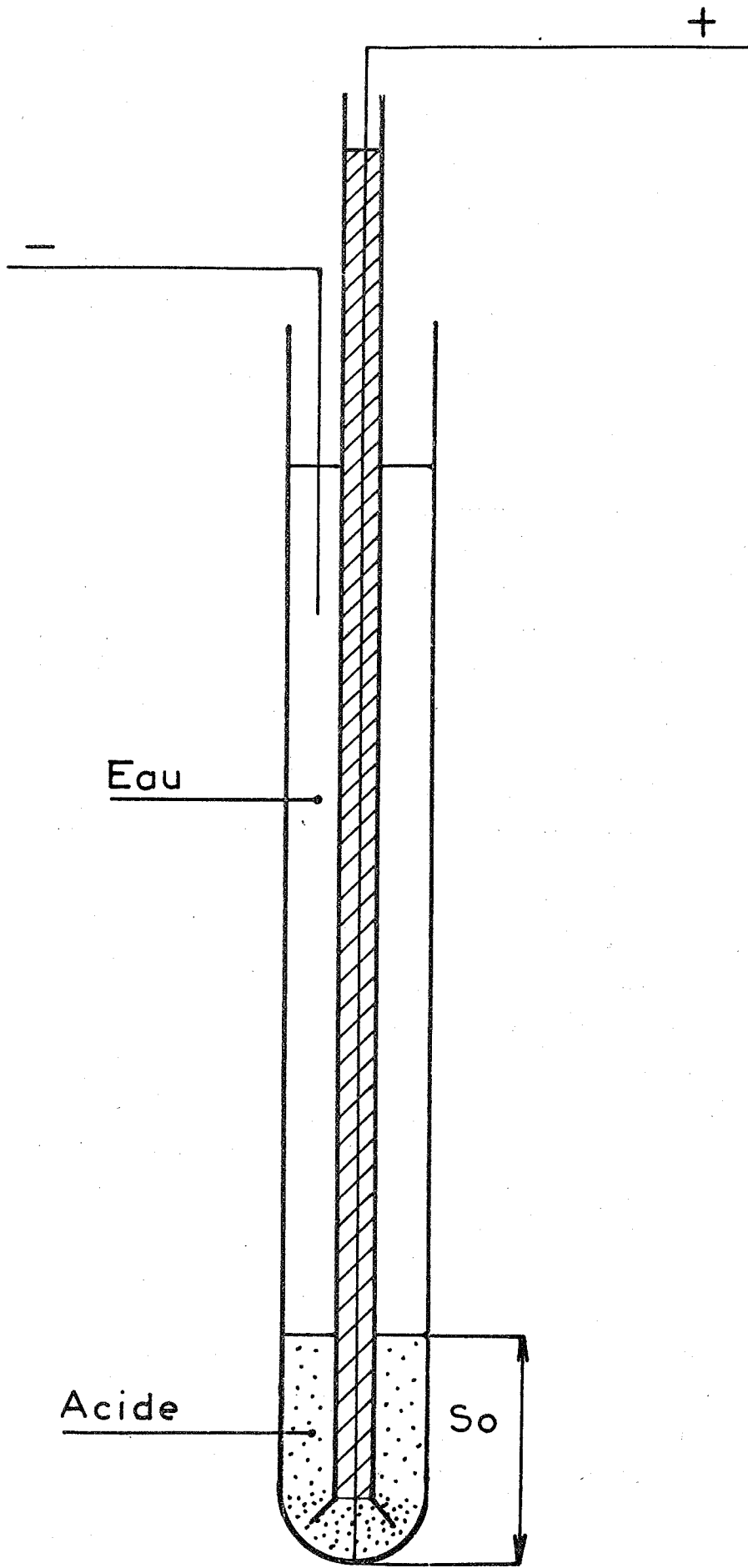
Pour l'acide monochloracétique les valeurs mesurées sont en excellent accord avec la théorie. Pour l'acide acétique, l'écart peut s'expliquer : nous avons déjà dit que nos expériences devenaient plus imprécises pour des concentrations en anions de l'ordre de 10^{-4} mole/litre.

5.3 Accumulation anodique

Aux chapitres 2 et 3, nous avons montré qu'il se produit une accumulation d'acide au voisinage de l'anode dès l'instant où les conditions opératoires sont telles que ce soient les ions OH^- et non pas les anions A^- , qui se déchargent à l'anode. Il en est bien ainsi dans nos expériences d'électrophorèse caractérisées par des électrodes inattaquables, des dilutions de l'ordre de 10^{-3} M et des densités de courant relativement faibles. La loi théorique donnant le profil limite de cette accumulation anodique étant relativement simple pour un acide fort, nous avons mis au point un montage expérimental permettant de vérifier notre théorie.

Sans renoncer à mesurer directement par une méthode physique d'analyse la concentration limite en chaque point, nous avons dès maintenant procédé à une vérification expérimentale indirecte. Elle consiste à mesurer la longueur de la zone d'accumulation pour un acide fort coloré soumis à l'électrophorèse dans un tube spécialement adapté. En effet, tous les résultats précédents supposent qu'il n'y a aucun phénomène de convection et notamment que les bulles gazeuses dégagées par l'électrolyse ne viennent pas brasser le liquide anodique : ainsi se justifie le montage schématisé par la figure 5.4 : le tube extérieur contenant l'acide est un tube d'eudiomètre gradué ; le tube central entourant l'anode est rempli d'un liquide électriquement isolant et non miscible à l'eau, ce qui permet le passage des gaz d'électrolyse tout en réduisant l'espace mort au voisinage de l'électrode.

Nous avons dans un premier temps essayé l'acide permanganique préparé par électrophorèse du permanganate de potassium. Malheureusement celui-ci n'est pas stable aux fortes concentrations, à moins d'opérer à des températures voisines de 0°C ; nous y avons donc renoncé.



- Figure 5.4 -

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'accumulation anodique de l'acide picrique. Le tableau II donne les longueurs limites de la zone exprimées en centimètres, à différentes concentrations et densités de courant, lors de l'électrophorèse de 80 cm³ d'acide picrique à température ambiante.

δ (mA/cm ²)	Concentrations			
	10 ⁻³ N		2.10 ⁻³ N	
	expérimentale	calculée	expérimentale	calculée
0,530	2,2	2,0	cristallisation	-
0,133	4,1	4,0	5,7	5,5
0,0666	5,5	5,5	7,6	7,8

- Tableau II -

Le tube central (*figure 5.4*) entourant l'anode est rempli d'octane. Nous avons vérifié par titration chimique que tout l'acide picrique introduit initialement dans l'appareil se retrouvait bien dans la phase aqueuse en fin d'expérience.

Il faut remarquer que les faibles valeurs de densité de courant employées rendent les expériences très longues : une semaine environ par point expérimental. Si l'on voulait employer des densités de courant plus élevées, la longueur de la zone d'accumulation anodique serait trop faible pour pouvoir être appréciée correctement. Pour un monoacide faible coloré, le temps d'expérience serait encore plus long, puisque la zone frontière mobile se déplace dans ce cas avec une mobilité $U = \alpha_0 u_A$ proportionnelle au coefficient de dissociation α_0 . Nous y avons donc renoncé provisoirement, mais l'examen du tableau II montre déjà que l'expérience vérifie convenablement notre théorie.

CONCLUSION

Tous nos calculs sur ordinateur et toutes nos expériences montrent que la formation *spontanée* d'une zone frontière mobile s'éloignant d'une électrode s'accompagne toujours des deux caractéristiques suivantes :

a) Le champ existant au voisinage de cette frontière du côté de l'électrode est plus grand que celui qui règne dans la zone centrale du tube.

b) La mobilité de cette frontière peut être reliée à celles des ions par un calcul traduisant un simple bilan matière.

En conséquence et d'un point de vue pratique, on pourra prévoir la *formation spontanée* d'une zone frontière mobile et son déplacement par translation en calculant les champs susceptibles de régner de part et d'autre de la surface frontière hypothétique. Si le champ régnant du côté de l'électrode est le plus grand, la surface frontière existera et sa mobilité sera donnée par un simple bilan matière.

Nous étudions actuellement l'extension de cette théorie aux polyacides, aux colloïdes... et plus généralement à tout corps ionisable dissout dans un solvant polaire quelconque.

Sur un plan expérimental, nous cherchons d'abord à rendre la méthode des sondes plus précise. Afin de mesurer directement les concentrations ioniques et moléculaires le long du tube, nous travaillons aussi à adapter à notre problème diverses méthodes physiques d'analyse, en particulier la spectrophotométrie d'absorption moléculaire et le marquage radioactif des ions.



ANNEXE 1

ELECTROPHORESE D'UN ACIDE FORT

1.1 Ordinogramme

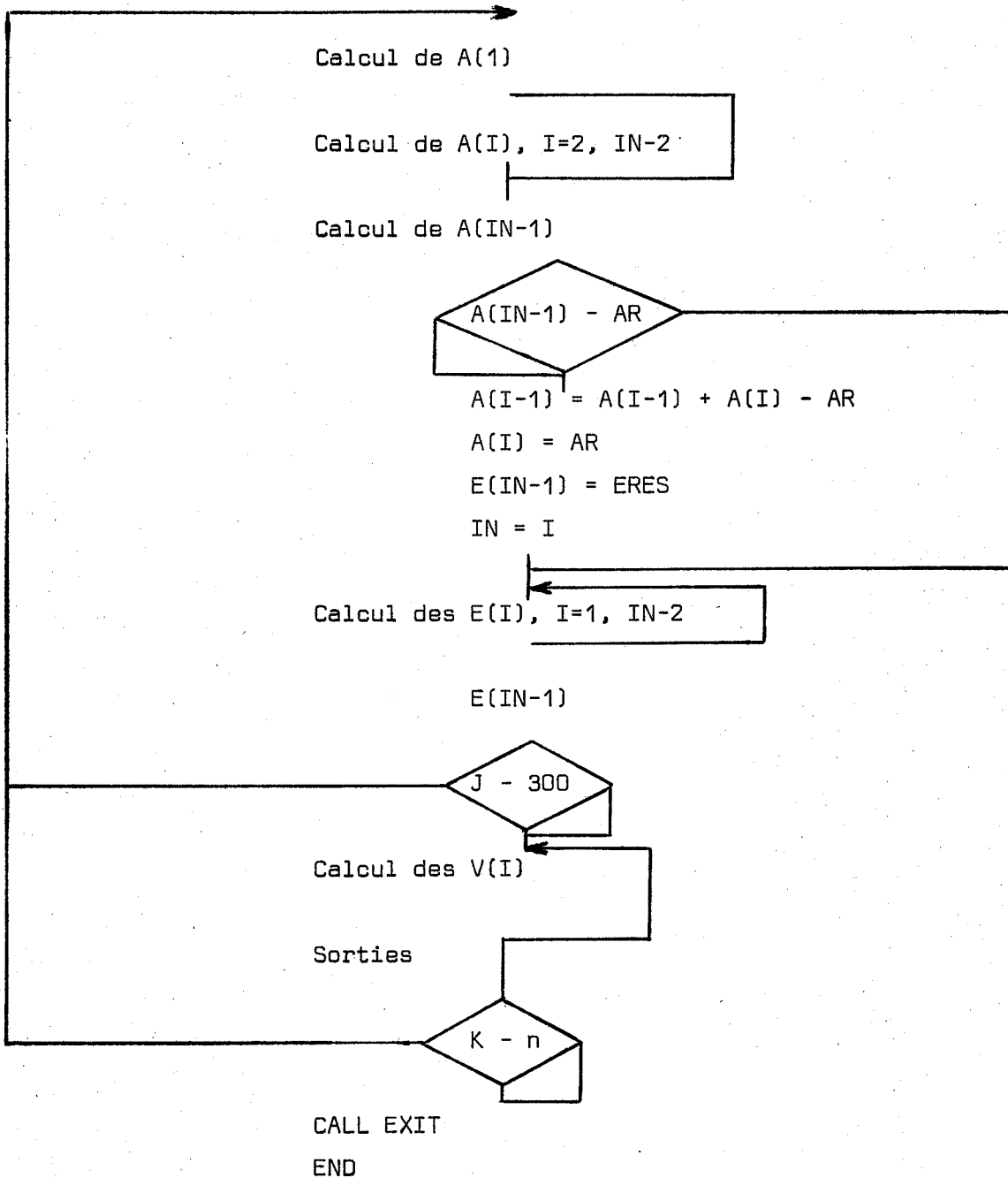
Lecture des données

Initialisation des tableaux

J = 1

K = 1

IN = 101



1.2 Programme de calcul

```
DIMENSION A(100),E(100),V(100)
READ(2,1001)UA,DIA,AO,WL,DELT
1001 FORMAT(3E7.3,F7.3,E7.3)
WRITE(3,1002)
1002 FORMAT(31H ELECTROPHORESE      ACIDE  FORT///)
WRITE(3,1003)UA,DIA,AO,WL,DELT
1003 FORMAT(4H UA ,E10.3,9H      DIA ,E10.3,8H      AO ,E10.3,8H      WL ,
1F7.3,10H      DELT ,E10.3////)
ALPHA=0.
AR=ALPHA*AO
UH=36.4E-4
UOH=-20.5E-4
DIH=9.34E-5
DIOH=5.23E-5
FAR=96.5E+03
WKP=1.E-20
DT=5.
DS=0.1
L=5
R1=(UA*DT)/(2.*DS)
R2=(DIA*DT)/(DS*DS)
R3=DELT/FAR
R4=4.*WKP
R5=DIOH*WKP
R6=1./DS
K=0
J=0
H=(AO+SQRT(AO*AO+R4))*0.5
OH=WKP/H
EO=R3/(UH*H-UA*AO -UOH*OH)
WRITE(3,1009)EO
1009 FORMAT(1X,17HCHAMP  INITIAL      ,E11.4////)
H=(AR+SQRT(AR*AR+R4))*0.5
OH=WKP/H
ERES=R3/(UH*H-UA*AR -UOH*OH)
DO1I=1,100
A(I)=AO
1 E(I)=EO
IN=101
4 J=J+L
AMEM1=A(1)
A(1)=A(1)-R1*(A(2)*(E(1)+E(2)))+R2*(A(2)-A(1))
AMEM2=AMEM1
IK=IN-2
DO3I=2,IK
AMEM1=A(I)
A(I)=A(I)+R1*(A(I)*(E(I-1)+E(I))-A(I+1)*(E(I)+E(I+1)))+R2*(AMEM2+A
1(I+1)-2.*A(I))
```

```
AMEM2=AMEM1
3 CONTINUE
  I=IN-1
  A(I)=A(I)+R1*(A(I)*(E(I-1)+E(I)))+R2*(AMEM2-A(I))
  IF(A(I)-AR)9,9,8
9  A(I-1)=A(I-1)+A(I)-AR
  A(I)=AR
  IN=I
  E(IN)=ERES
8  IK=IN-2
  DO2I=1,IK
  D=SQRT(A(I)*A(I)+R4)
  H=(A(I)+D)*0.5
  OH=WKP/H
  B=0.5*(1.+A(I)/D)
  Z=DIA-(R5*B)/(H*H)-DIH*B
2  E(I)=(R3-Z*R6*(A(I+1)-A(I)))/(UH*H-UA*A(I)-UOH*OH)
  I=IN-1
  H=(A(I)+SQRT(A(I)*A(I)+R4))*0.5
  OH=WKP/H
  E(I)=R3/(UH*H-UA*A(I)-UOH*OH)
  IF (J-300)4,5,5
5  K=K+1
  V(1)=0.
  DO6I=2,100
6  V(I)=V(I-1)+E(I)*DS
  M=300*K
  WRITE(3,1004)M
1004 FORMAT(1X,8H TEMPS ,8X,15,2X,10H SECONDES/)
  WRITE(3,1005)
1005 FORMAT(1X,13HCONCENTRATION/)
  WRITE(3,1006)A
1006 FORMAT(1X,10(E11.4,1X))
  WRITE(3,1007)
1007 FORMAT(1X,5HCHAMP/)
  WRITE(3,1006)E
  WRITE(3,1008)
1008 FORMAT(1X,9HPOTENTIEL/)
  WRITE(3,1006)V
  J=0
  IF(K-030)4,7,7
7  CALL EXIT
  END
```

ELECTROPHORESE D'UN MONOACIDE FAIBLE

Programme de calcul

```

CELECTROPHORESE ACIDE FAIBLE
  DIMENSION C(100),A(100),E(100),V(100),X(100)
  IE=2
  IS=3
  READ(IE,1001)UA,DIA,WKD,CO,DELT
1001 FORMAT(5E7.3)
  WRITE(IS,1002)
1002 FORMAT(1H1,32H ELECTROPHORESE ACIDE FAIBLE////)
  WRITE(IS,1003)UA,DIA,WKD,CO,DELT
1003 FORMAT(5H UA =,E10.3,8H DIA =,E10.3,8H WKD =,E10.3,7H CO =,E
110.3,9H DELT =,E10.3)
  UH=36.4E-4
  UOH=-20.5E-4
  DIH=9.34E-5
  DIOH=5.23E-5
  FAR=96.5E+03
  WKP=1.E-20
  DT=5.
  L=5
  DS=0.1
  K=0
  J=0
  AO=(-WKD+SQRT(WKD*WKD+4.*WKD*CO))*0.5
  H=(AO+SQRT(AO*AO+4.*WKP))*0.5
  OH=WKP/H
  EO=(DELT/FAR)/(UH*H-UA*AO-UOH*OH)
  WRITE(IS,1004)EO,AO
1004 FORMAT(1X,16H CHAMP INITIAL ,E11.4,10H VOLTS/CM ,15X,5HAO = ,E11.
14,////)
  DO1I=1,100
  C(I)=CO
  A(I)=AO
  1 E(I)=EO
  IN=101
  R1=UA*DT/DS
  R2=1./DS
  R3=(DIA*DT)/(DS*DS)
  R4=WKD*WKD
  R5=4.*WKD
  R6=4.*WKP
  R7=DIOH*WKP
  R8=DELT/FAR
  CR=0.001*CO
  2 J=J+L
  IK1=IN-1
  IK2=IN-2
  DO3I=2,IK1
  X(I)=R1*A(I)*0.5*(E(I-1)+E(I))
  IF(C(I)+X(I))5,5,3

```

```

5 X(I)=-C(I)
3 CONTINUE
  CMEM1=C(1)
  C(1)=C(1)-X(2)+R3*(C(2)-C(1))
  CMEM2=CMEM1
  DO6I=2,IK2
  CMEM1=C(I)
  C(I)=C(I)+X(I)-X(I+1)+R3*(CMEM2+C(I+1)-2.*C(I))
6 CMEM2=CMEM1
  C(IK1)=C(IK1)+X(IK1)+R3*(CMEM2-C(IK1))
  IF(C(IK1)-CR)7,7,8

7 C(IK1-1)=C(IK1-1)-CR+C(IK1)
  C(IK1)=CR
  IN=IK1
  GO TO 8
8 DO9I=1,IK1
9 A(I)=(-WKD+SQRT(R4+R5*C(I)))*0.5
  DO10I=1,IK2
  RR=SQRT(A(I)*A(I)+R6)
  H=(A(I)+RR)*0.5
  OH=WKP/H
  B=(1+A(I)/RR)*0.5
  Z=DIA-(R7*B)/(H*H)-DIH*B
10 E(I)=(R8-Z*R2*(A(I+1)-A(I)))/(UH*H-UA*A(I)-UOH*OH)
  I=IK1
  RR=SQRT(A(I)*A(I)+R6)
  H=(A(I)+RR)*0.5
  OH=WKP/H
  E(I)=R8/(UH*H-UOH*OH-UA*A(I))
  IF(J-300)2,14,14
14 K=K+1
  V(1)=0.
  DO15I=2,100
15 V(I)=V(I-1)+E(I)*DS
  M=300*K
  WRITE(IS,1005)M,IN
1005 FORMAT(1X,8H TEMPS ,5X,15,2X,8HSECONDES,15X,3HIN=,2X,14////)
  WRITE(IS,1006)
1006 FORMAT(1X,22HCONCENTRATION EN ACIDE //)
  WRITE(IS,1007)C
1007 FORMAI(1X,10(E11.4,1X))
  WRITE(IS,1008)
1008 FORMAT(//,1X,22HCONCENTRATION EN ANION//)
  WRITE(IS,1007)A
  J=0
  IF(K-100)2,16,16
16 CALL EXIT
  END

```

ACCUMULATION D'UN MONOACIDE FAIBLE

Programme de calcul

```

REAL JA(100),JH(100)
DIMENSION C(100),CA(101),S(101)
CA(101)=0.
IE=2
IS=3
1001 READ(IE,1001)UA,DIA,WKA,DELT,CM
      FORMAT(5E7.3)
      C(1)=CM
      DC=CM/100.
      DO1 I=2,100
1      C(I)=C(I-1)-DC
      DO2 I=1,100
2      CA(I)=(-WKA+SQRT(WKA*(WKA+4.*C(I))))/2.
      UH=36.4E-4
      DIH=9.34E-5
      FAR=96.5E+3
      R1=DELT/FAR
      R2=FAR/DELT
      R3=(UH-UA)*DIA/UA
      R4=DIA-DIH
      DO3 I=1,100
3      S(I)=R2*(R3*C(I)+R4*CA(I))
      Q=-S(1)*CM
      DO4 I=1,100
4      Q=Q+S(I)*DC
      S(101)=0.
      DO5 I=1,100
      DER=(CA(I)-CA(I+1))/(S(I)-S(I+1))
      CAE=(R1+(DIH-DIA)*DER)/(UH-UA)
      JA(I)=UA*CAE-DIA*DER
5      JH(I)=UH*CAE-DIH*DER
      WRITE(IS,1002)Q
      WRITE(IS,1003)C
      WRITE(IS,1003)CA
      WRITE(IS,1003)S
      WRITE(IS,1003)JA
      WRITE(IS,1003)JH
      CALL EXIT
1002  FORMAT(1X,2HQ=,3X,E11.4///)
1003  FORMAT(/1X,10(E11.4,1X))
      END

```

ELECTROPHORESE D'UN SEL MONOACIDE ET MONOBASE FORTS
--

Programme de calcul

```

      DIMENSION A(100),B(100),H(100),OH(100),E(100),V(100)
      IE=2
      IS=3
      READ(IE,1001)UA,DIA,A0,UB,DIB,B0,DELT
1001  FORMAT(7E7.3)
      WRITE(IS,1002)
1002  FORMAT(1H1,45HELECTROPHORESE MELANGE ACIDE FORT BASE FORTE ///)
      UH=36.4E-4
      UOH=-20.5E-4
      DIH=9.34E-5
      DIOH=5.23E-5
      FAR=96.5E+03
      WKP=1.E-20
      DT=5.
      DS=0.1
      R1=DELT/FAR
      R2=4.*WKP
      D=A0-B0
      IF(D)100,101,101
101  H(1)=0.5*(D+SQRT(D*D+R2))
      OH(1)=WKP/H(1)
      GOTO102
100  OH(1)=0.5*(-D+SQRT(D*D+R2))
      H(1)=WKP/OH(1)
102  E(1)=R1/(UH*H(1)-UOH*OH(1)+UB*B0-UA*A0)
      A(1)=A0
      B(1)=B0
      DO1I=2,100
      A(I)=A(1)
      B(I)=B(1)
      H(I)=H(1)
      OH(I)=OH(1)
1  E(I)=E(1)
      WL=100.*DS
      WRITE(IS,1003)UA,DIA,A0,WL,DELT
1003  FORMAT(4H UA ,E10.3,9H -- DIA ,E10.3,8H      A0 ,E10.3,8H      WL ,
1F7.3,10H      DELT ,E10.3//)
      WRITE(IS,1004)UB,DIB,B0,E(1)
1004  FORMAT(4H UB ,E10.3,9H      DIB ,E10.3,8H      BU ,E10.3,22X,3HEU ,E
110.3///// )
      L=5
      K=0
      J=0
      R3=(UA*DT)/(2.*DS)
      R4=(DIA*DT)/(DS*DS)
      R5=(UB*DT)/(2.*DS)
      R6=(DIB*DT)/(DS*DS)
      R7=DIH/DS
      R8=DIB/DS
      R9=-DIA/DS

```



```
R10=-D10H/DS
2 J=J+L
  AMEM1=A(1)
  A(1)=A(1)-R3*A(2)*(E(1)+E(2))+R4*(A(2)-A(1))
  AMEM2=AMEM1
  DO3I=2,99
  AMEM1=A(I)
  A(I)=A(I)+R3*(A(I)*(E(I-1)+E(I))-A(I+1)*(E(I)+E(I+1)))+R4*(AMEM2
1+A(I+1)-2.*A(I))
  AMEM2=AMEM1
  IF(A(I))4,3,3
4 IF(A(I-1))5,5,6
6 A(I-1)=A(I-1)+A(I)
  A(I)=0
  GO TO 3
5 K1=I-1
  DO 7N=2,K1
  J1=I-N
  IF(A(J1))7,7,9
9 A(J1)=A(J1)+AMEM2
  A(I)=0
  GO TO 3
7 CONTINUE
3 CONTINUE
  A(100)=A(100)+R3*A(100)*(E(99)+E(100))+R4*(AMEM2-A(100))
  IF(A(100))10,11,11
10 A(100)=0
11 BMEM1=B(1)
  B(1)=B(1)-R5*B(1)*(E(1)+E(2))+R6*(B(2)-B(1))
  BMEM2=BMEM1
  IF(B(1))12,13,13
12 B(1)=0
13 DO 14I=2,99
  BMEM1=B(I)
  B(I)=B(I)+R5*(BMEM2*(E(I-1)+E(I))-B(I)*(E(I)+E(I+1)))+R6*(BMEM2+
1B(I+1)-2.*B(I))
  BMEM2=BMEM1
  IF(B(I))15,14,14
15 IF(B(I-1)) 16,16,17
17 B(I-1)=B(I-1)+B(I)
  B(I)=0
  GO TO 14
16 DO27N=I,100
  IF(B(N))27,27,19
19 B(N)=B(N)+BMEM1
  B(I)=0
  GO TO 14
27 CONTINUE
14 CONTINUE
  B(100)=B(100)+R5*BMEM2*(E(99)+E(100))+R6*(BMEM2-B(100))
  DO20I=1,100
  D=A(I)-B(I)
  IF(D)200,201,201
201 H(I)=0.5*(D+SQRT(D*D+R2))
  OH(I)=WKP/H(I)
  GOTO20
200 OH(I)=0.5*(-D+SQRT(D*D+R2))
  H(I)=WKP/OH(I)
20 CONTINUE
  DO21I=1,99
```

```
21 E(I)=(R1+R7*(H(I+1)-H(I))+R8*(B(I+1)-B(I))+R9*(A(I+1)-A(I))+R10*(J
  1H(I+1)-OH(I)))/(UH*H(I)+UB*B(I)-UOH*OH(I)-UA*A(I))
  E(100)=R1/(UH*H(100)+UB*B(100)-UOH*OH(100)-UA*A(100))
  IF(J-300)2,22,22
22 K=K+1
  V(1)=J.
  DO23I=2,100
23 V(I)=V(I-1)+E(I)*DS
  M=300*K
  WRITE(IS,1005)M
1005 FORMAT(1X,/////////,8H TEMPS ,8X,15,2X,10H SECONDES/)
  WRITE(IS,1006)
1006 FORMAT(1X,26HCONCENTRATION EN ANION /)
  WRITE(IS,1007)A
1007 FORMAT(1X,10(E11.4,1X))
  WRITE(IS,1008)
1008 FORMAT(1X,///,26H CONCENTRATION EN CATION ,/)
  WRITE(IS,1007)B
  WRITE(IS,1009)
1009 FORMAT(1X,///,6H CHAMP,/)
  WRITE(IS,1007)E
  WRITE(IS,1010)
1010 FORMAT(1X,///,9HPOTENTIEL/)
  WRITE(IS,1007)V
  J=0
  IF(K-015)2,50,50
50 CALL EXIT
  END
```

ELECTROPHORESE D'UN SEL MONOACIDE ET MONOBASE
--

Programme de calcul

```

C ELECTROPHORESE MELANGE MONOACIDE ET MONOBASE
  DIMENSION CA(100),A(100),CB(100),B(100),H(100),OH(100),XA(100),XB(
  1100),E(100),V(100)
  IE=2
  IS=3
  READ(IE,1001)UA,DIA,WKA,CAO,UB,DIB,WKB,CBO,DELT
1001 FORMAT(4E7.3/4E7.3/E7.3)
  WRITE(IS,1002)
1002 FORMAT(1H1,45HELECTROPHORESE MELANGE MONOACIDE ET MONOBASE ///)
  UH=36.4E-4
  UOH=-20.5E-4
  DIH=9.34E-5
  DIOH=5.23E-5
  FAR=96.5E+03
  WKP=1.E-20
  DT=5.
  DS=0.1
  R11=DELT/FAR
C INITIALISATION DES TABLEAUX
  Y=1.E-10
  R5=WKP/WKA
  R6=WKP/WKB
  13 H(1)=Y
  OH(1)=WKP/H(1)
  X=(1.+CAO/(OH(1)+R5))/(1.+CBO/(H(1)+R6))
  Y=SQRT(X*WKP)
  D=ABS((H(1)-Y)/Y)
  IF(D-1.E-03)12,12,13
  12 H(1)=Y
  OH(1)=WKP/H(1)
  A(1)=CAO/(1.+H(1)/WKA)
  B(1)=CBO/(1.+OH(1)/WKB)
  E(1)=R11/(UH*H(1)+UB*B(1)-UOH*H(1)-UA*A(1))
  DO14I=1,100
  CA(I)=CAO
  A(I)=A(1)
  CB(I)=CBO
  B(I)=B(1)
  14 E(I)=E(1)
  WL=100.*DS
  WRITE(IS,1003)UA,DIA,CAO,A(1),DELT,WL
1003 FORMAT(4H UA ,E10.3,7H DIA ,E10.3,7H CAO ,E10.3,6H AO ,E10.3
  1,8H DELT ,E10.3,7H WL ,F7.3//)
  WRITE(IS,1004)UB,DIB,CBO,B(1),E(1)
1004 FORMAT(4H UB ,E10.3,7H DIB ,E10.3,7H CBO ,E10.3,6H BO ,E10.3
  1,8H EO ,E10.3//)
  L=5
  K=0
  J=0
  R1=(UA*DT)/(2.*DS)

```

```

R3=(DIA*DT)/(DS*DS)
R2=(UB*DT)/(2.*DS)
R4=(L IB*DT)/(DS*DS)
R7=DIH/DS
R8=DIB/DS
R9=-DIA/DS
R10=-DIOH/DS
INA=101
INB=0
15 J=J+L
C CALCUL DES CONCENTRATIONS CA
IA1=INA-1
IA2=INA-2
DO1I=2,IA1
XA(I)=R1*A(I)*(E(I-1)+E(I))
IF(CA(I)+XA(I))20,20,1
20 XA(I)=-CA(I)
1 CONTINUE
CAME1=CA(1)
CA(1)=CA(1)-XA(2)+R3*(CA(2)-CA(1))
CAME2=CAME1
DO2I=2,IA2
CAME1=CA(I)
CA(I)=CA(I)+XA(I)-XA(I+1)+R3*(CAME2+CA(I+1)-2.*CA(I))
2 CAME2=CAME1
CA(IA1)=CA(IA1)+XA(IA1)+R3*(CAME2-CA(IA1))
IF(CA(IA1))3,3,4
3 CA(IA1-1)=CA(IA1-1)+CA(IA1)
CA(IA1)=0.
IN=IA1
C CALCUL DES CONCENTRATIONS LB
4 IB1=INB+1
IB2=INB+2
DO 5I=IB1,99
XB(I)=R2*B(I)*(E(I)+E(I+1))
IF(CB(I)-XB(I))21,21,5
21 XB(I)=CB(I)
5 CONTINUE
CBME1=CB(IB1)
CB(IB1)=CB(IB1)-XB(IB1)+R4*(CB(IB1+1)-CB(IB1))
CBME2=CBME1
IF(CB(IB1))6,6,7
6 CB(IB1)=0.
INB=IB1
XB(IB1)=XB(IB1)+CB(IB1)
7 DO8I=IB2,99
CBME1=CB(I)
CB(I)=CB(I)+XB(I-1)-XB(I)+R3*(CBME2+CB(I+1)-2.*CB(I))
8 CBME2=CBME1
CB(100)=CB(100)+XB(99)+R4*(CBME2-CB(100))
C CALCUL DES CONCENTRATIONS IONIQUES
DO9I=1,100
11 H(I)=Y
OH(I)=WKP/H(I)
X=(1.+CA(I)/(OH(I)+R5))/(1.+CB(I)/(H(I)+R6))
Y=SQRT(X*WKP)
D=ABS((H(I)-Y)/Y)
IF(D-5.E-03)10,10,11
10 H(I)=Y
OH(I)=WKP/H(I)

```

```
A(I)=CA(I)/(1.+H(I)/WKA)
B(I)=CB(I)/(1.+OH(I)/WKB)
9 CONTINUE
C CALCUL DES CHAMPS
DO 18 I=1,99
18 E(I)=(R11+R7*(H(I+1)-H(I))+R8*(B(I+1)-B(I))+R9*(A(I+1)-A(I))+R10*(
10H(I+1)-OH(I)))/(UH*H(I)+UB*B(I)-UOH*OH(I)-UA*A(I))
E(100)=R11/(UH*H(100)+UB*B(100)-UOH*OH(100)-UA*A(100))
IF(J-100)15,16,16
16 K=K+1
J=0
V(1)=0.
DO17I=2,100
17 V(I)=V(I-1)+E(I)*DS
M=10(*K
WRITE(IS,1005)M
1005 FORMAT(1X,////////,10H TEMPS ,15////////)
WRITE(IS,1006)
1006 FORMAT(1X,18HCONC. TOT. ACIDE//)
WRITE(IS,1007)CA
1007 FORMAT(1X,10(E11.4,1X))
WRITE(IS,1008)
1008 FORMAT(1H,///,13H CONC. ANION//)
WRITE(IS,1007)A
WRITE(IS,1009)
1009 FORMAT(1X,///,18H CONC. TOT. BASE//)
WRITE(IS,1007)CB
WRITE(IS,1010)
1010 FORMAT(1X,///,14H CONC. CATION//)
WRITE(IS,1007)B
WRITE(IS,1011)
1011 FORMAT(1X,///,6H CHAMP//)
WRITE(IS,1007)E
WRITE(IS,1012)
1012 FORMAT(1X,///,9HPOTENTIEL//)
WRITE(IS,1007)V
I=0
IF(K-020)15,19,19
19 CALL EXIT
END
```

BIBLIOGRAPHIE

- (1) LODGE, *Brit. Assoc. Reports*, 1886, p. 389.
- (2) WHETHAM, *Phil. Trans.*, 1893, 184 A, 337 et 1895, 186 A, 507.
- (3) MASSON, *Phil. Trans.*, 1899, 192 A, 331.
- (4) STEELE, *J. Chem. Soc.*, 1901, 79, 414 ; *Phil. Trans.*, 1902, 198 A, 105.
- (5) DENISON et STEELE, *Phil. Trans.*, 1906, 205 A, 449.
- (6) *Techniques of Organic Chemistry*, Vol. 1, Part. IV, 3rd ed. (A. Weissberger, ed.), Interscience Publishers, New-York, 1960.
- (7) P. JOLIBOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1429 ; *Helv. Chim. Acta.*, 1940, 23, III. *C.R.*, 1941, 212, 858 ; *C.R.*, 1942, 215, 319 et 344.
- (8) J. CLERIN, *Thèse*, Paris, 1945.
- (9) J. GILBERT, *Thèse*, Paris, 1956.
- (10) J. NEWMAN, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, édité par Paul Delahay et Charles W. Tobias, Vol. 5, 1967, Interscience Publishers, p. 87 et suivantes.
- (11) KOLTHOFF LINGANE, *Polarography*, Interscience, New-York London, 1952, p. 47 et suivantes.
- (12) BLOCMENDAL, *Zone Electrophoresis in Block and Columns*, p. 140, Elsevier Publishing Company, 1963.
- (13) J. GILBERT, R. GOUTILLE, *C.R. Acad. Sc. Paris*, t. 254, p. 2756-2758.
- (14) PARSONS, *Handbook of Electrochemical Constants*, London, 1959.

Vu
Les Membres du Jury,

J.C. Merlin

J.C. MERLIN

J. Gilbert

J. GILBERT

M. Porthault

M. PORTHAULT

M. Chemla

M. CHEMLA

Vu et approuvé :

Le Directeur de l'UER de
CHIMIE - Biochimie

D. Guilgaultier

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 12 juin 1977

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. Boidin

J. BOIDIN

