

## Conductimétrie – Loi de Kohlrausch

### 1) Expérience

Considérons une cuve parallélépipédique dans laquelle se trouve une solution aqueuse ionique, par exemple une solution de chlorure de sodium contenant des ions solvatés sodium  $Na_{(aq)}^+$  et chlorure  $Cl_{(aq)}^-$  en concentration telle que les autres ions  $H_{(aq)}^+$  et chlorure  $HO_{(aq)}^-$  soient en concentration négligeable, ce qui sera le cas avec des concentrations en chlorure de sodium supérieures à  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

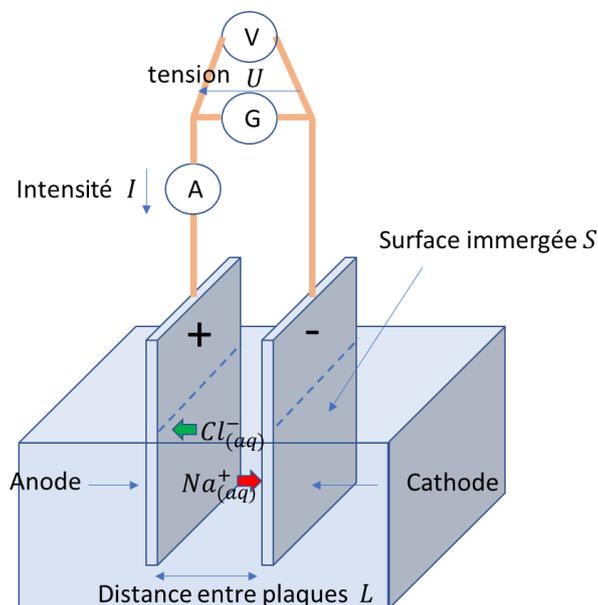
Faisons plonger dans cette cuve deux électrodes métalliques, dont la surface immergée  $S$  est réglable et relierons ces électrodes à un générateur de tension continue délivrant une tension  $U$  réglable et mis en série avec un ampèremètre mesurant l'intensité  $I$  du courant débité.

Alors, la **conductance** de la solution peut être mesurée. Elle se définit comme l'inverse de la résistance par la formule :

$$G = \frac{I}{U} \quad (\text{unité} = \text{Siemens de symbole } S)$$

La conductance n'est donc rien d'autre que l'intensité que le générateur débite sous 1 volt. Plus la solution est conductrice, plus la conductance sera élevée, d'où l'appellation.

### Dispositif expérimental :



### Observations :

- Pour une surface d'immersion  $S$  et une distance  $L$  entre plaques fixées, la conductance augmente avec la concentration en sel, plus précisément, si la concentration reste telle qu'on peut considérer la solution comme aqueuse (concentration en sel inférieure ou égale à 1 mole par litre), alors la conductance est proportionnelle à la concentration en sel.

- Pour une concentration  $c$  en sel et une distance  $L$  entre plaques fixées, la conductance augmente si la surface immergée  $S$  augmente. Plus précisément, elle lui est proportionnelle.
- Pour une concentration  $c$  en sel et surface d'immersion  $S$  fixées, la conductance diminue si la distance  $L$  entre plaques augmente. Plus précisément elle lui est inversement proportionnelle.

Mathématiquement cela s'écrit :

$$G = k c \frac{S}{L}$$

Où  $k$  est une constante.

On définit alors la **conductivité** de la solution comme étant :

$$\sigma = \frac{G L}{S} = k c$$

## 2) Loi de Kohlrausch

Reprenant le dispositif expérimental précédent mais pour une solution pouvant comporter un nombre quelconque de cations et d'anions, la loi de Kohlrausch s'exprime, pour une solution dite aqueuse donc pas trop concentrée, sous la forme suivante :

$$I = \sigma \frac{S}{L} U$$

où  $\sigma$  est la conductivité de la solution qui vérifie :

$$\sigma = \sum_{\text{cations}} \lambda_{\text{cation}} [\text{cation}] + \sum_{\text{anions}} \lambda_{\text{anion}} [\text{anion}]$$

et  $\lambda_{\text{cation}}$ ,  $\lambda_{\text{anion}}$  sont respectivement les conductivités molaires d'un cation, d'un anion de la solution

**Attention ! Dans cette formule, les concentrations doivent être exprimées en  $\text{mol m}^{-3}$**

Voici les valeurs expérimentales des conductivités molaires de quelques ions couramment rencontrés :

Conductivité molaire	$\lambda_{Na^+_{(aq)}}$	$\lambda_{Cl^-_{(aq)}}$	$\lambda_{H^+_{(aq)}}$	$\lambda_{HO^-_{(aq)}}$
$\text{mS m}^2 \text{mol}^{-1}$	5,008	7,631	34,965	19,8

A noter la forte conductivité molaire de l'ion  $H^+_{(aq)}$  qui s'explique par sa forte mobilité. Il est peu encombrant, formé d'un proton lié par liaison hydrogène à une molécule d'eau, il se déplace donc plus facilement qu'un ion sodium  $Na^+_{(aq)}$  portant la même charge.

### Exemples :

Pour une **solution de chlorure de sodium** de concentration  $c$  on a ainsi :

$$\sigma = \lambda_{Na^+_{(aq)}} [Na^+_{(aq)}] + \lambda_{Cl^-_{(aq)}} [Cl^-_{(aq)}] = (\lambda_{Na^+_{(aq)}} + \lambda_{Cl^-_{(aq)}}) c$$

Soit numériquement, si  $c = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} = 10^2 \text{ mol m}^{-3}$ :

$$\sigma = (5,008 + 7,631) \times 10^2 \approx 1263 \text{ mS m}^{-1}$$

Dans une **solution d'eau pure**, on aurait :

$$\sigma = \lambda_{H^+(aq)} [H^+(aq)] + \lambda_{HO^-(aq)} [HO^-(aq)] = (\lambda_{H^+(aq)} + \lambda_{HO^-(aq)}) [H^+(aq)]$$

Où :

$$[H^+(aq)] = 10^{-pH} = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} = 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}$$

Soit numériquement :

$$\sigma = (34,965 + 19,8) \times 10^{-4} \approx 0,0055 \text{ mS m}^{-1}$$

On comprend aisément pourquoi l'eau pure est mauvaise conductrice de l'électricité. Elle contient bien des ions de très bonne conductivité mais en infime quantité.

### 3) Interprétation de la loi de Kohlrausch

**Cette interprétation est celle de l'auteur de ce document.**

Nous reprenons le dispositif expérimental décrit en 1) et nous considérons une solution aqueuse contenant des cations notés  $X^{n+}$  porteurs chacun d'une charge  $n e$  où  $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$  est la charge élémentaire, et des anions notés  $Y^{m-}$  porteurs chacun d'une charge  $-m e$ .

Nous faisons l'hypothèse que chaque cation parvenant à la cathode y prélève  $n$  électrons et chaque anion parvenant à l'anode y donne  $m$  électrons.

La valeur de l'intensité se stabilisant quasi instantanément dès la fermeture de l'interrupteur, nous considérons le **régime stationnaire atteint** et donc que les cations sont animés entre les plaques d'une vitesse uniforme  $v_X$  et les anions d'une vitesse uniforme  $v_Y$ .

Les plaques sont supposées distantes d'une longueur  $L$  faible devant leur diamètre, de telle sorte qu'on peut considérer le champ électrique  $\vec{E}$  régnant entre les plaques comme constant de norme :

$$E = \frac{U}{L}$$

On fait l'hypothèse d'une force de frottement fluide s'opposant au déplacement des ions de la forme :

$$\vec{f} = -K \vec{v}$$

Où  $K$  dépend de la géométrie de l'ion.

La seconde loi de Newton appliqué aux cations et aux anions s'écrit alors vectoriellement :

$$-K_X \vec{v}_X + n e \vec{E} = \vec{0}$$

$$-K_Y \vec{v}_Y - m e \vec{E} = \vec{0}$$

Soit en norme :

$$K_X v_X = n e E$$

$$K_Y v_Y = m e E$$

Ainsi :

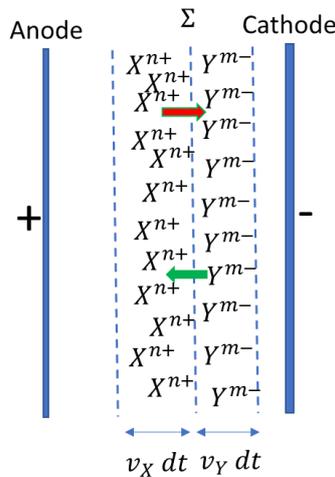
$$v_X = \frac{n e E}{K_X} = \frac{n e U}{K_X L}$$

$$v_Y = \frac{n e E}{K_Y} = \frac{n e U}{K_Y L}$$

Déterminons alors l'intensité à partir de ces données en faisant l'hypothèse que les cations se déplacent entre les électrodes de l'anode à la cathode selon des lignes de courant perpendiculaires à ces électrodes et pour les anions c'est l'inverse.

L'intensité  $I$  est alors la quantité d'électricité transférée par unité de temps à travers une section  $\Sigma$  de surface  $S$ , parallèle aux plans des électrodes dans le sens allant de l'anode à la cathode.

Notons alors  $dq$  la variation de la charge électrique du milieu situé à droite de  $\Sigma$  pendant un temps infinitésimal  $dt$ . Cette variation se décompose en une somme de deux termes, le premier,  $dq^+ > 0$  est la variation due au transfert de cations  $X^{n+}$  de la gauche vers la droite et le second  $dq^- > 0$  la variation due à la disparition d'anions par un transfert d'anions de la droite vers la gauche.



Or  $dq^+$  correspond à la charge portée par les  $dN^+$  cations se situant dans un cylindre droit de hauteur  $v_X dt$  et de section  $S$  se situant à gauche de  $\Sigma$  donc de volume  $S v_X dt$ . Ainsi :

$$dq^+ = n e dN^+ = n e [X^{n+}] S v_X dt$$

De même  $dq^-$  correspond à la charge en valeur absolue portée par les  $dN^-$  anions se situant dans un cylindre droit de hauteur  $v_Y dt$  et de section  $S$  se situant à droite de  $\Sigma$  donc de volume  $S v_Y dt$ . Ainsi :

$$dq^- = m e dN^- = m e [Y^{m-}] S v_Y dt$$

Or par définition de l'intensité :

$$I = \frac{dq}{dt}$$

Donc :

$$I = \sum_{\text{cations } X} n e [X^{n+}] S v_X + \sum_{\text{anions } Y} m e [Y^{m-}] S v_Y$$

Soit :

$$I = \sum_{\text{cations } X} n e [X^{n+}] S \frac{n e U}{K_X L} + \sum_{\text{anions } Y} m e [Y^{m-}] S \frac{n e U}{K_Y L}$$

Et en factorisant :

$$I = \left( \sum_{\text{cations } X} \frac{(n e)^2}{K_X} [X^{n+}] + \sum_{\text{anions } Y} \frac{(m e)^2}{K_Y} [Y^{m-}] \right) \frac{S}{L} U$$

On peut alors noter :

$$\lambda_{X^{n+}} = \frac{(n e)^2}{K_X}$$
$$\lambda_{Y^{m-}} = \frac{(m e)^2}{K_Y}$$

On a alors :

$$I = \left( \sum_{\text{cations } X} \lambda_{X^{n+}} [X^{n+}] + \sum_{\text{anions } Y} \lambda_{Y^{m-}} [Y^{m-}] \right) \frac{S}{L} U$$

D'où la conductivité :

$$\sigma = \sum_{\text{cations } X} \lambda_{X^{n+}} [X^{n+}] + \sum_{\text{anions } Y} \lambda_{Y^{m-}} [Y^{m-}]$$