

# LOI DE KOHLRAUSCH

La loi de Kohlrausch a été établie en 1874 par Friedrich Kohlrausch. Elle énonce le fait que, pour une solution diluée, la conductivité électrique est la somme de la conductivité de chaque ion, celle-ci étant proportionnelle à la concentration en ion :

$$\sigma = \sum_{i \in \{\text{ions}\}} \lambda_i C_i$$

La conductivité molaire ionique  $\lambda_i$  est une grandeur caractéristique d'un ion, c'est l'apport de l'ion à la conductivité électrique de la solution. Elle dépend notamment de la concentration, de la température, de la charge et de la taille de l'ion. On propose dans cet exercice de montrer cette loi à partir d'un modèle de conduction électrique.

Considérons un ion de charge  $q_k$  et de masse  $m_k$  initialement au repos. Lorsqu'on applique un champ électrique stationnaire  $\vec{E}$  à la solution, cet ion est soumis en plus de la force électrique à une force de freinage opposée à la vitesse  $\vec{F} = -\alpha_k \vec{v}_k$ .

1) En admettant que le champ électrique  $\vec{E} = E_0 \vec{u}_x$  est uniforme, établir l'expression de  $\vec{v}_k(t)$ . On fera apparaître un temps de relaxation  $\tau_k$  dans l'équation différentielle obtenue.

## Correction

On applique le PFD sur un ion.

$$m_k \frac{d\vec{v}_k}{dt} = q_k \vec{E} - \alpha_k \vec{v}_k \Rightarrow \frac{d\vec{v}_k}{dt} + \frac{\vec{v}_k}{\tau_k} = \frac{q_k \vec{E}}{m_k} \quad \text{avec : } \tau_k = \frac{m_k}{\alpha_k}$$

2) On définit la mobilité  $u_k$  de l'ion, la norme de la vitesse limite atteinte par cet ion dans un champ électrique de norme unité  $E_0 = 1 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ . Donner la relation entre le temps de relaxation  $\tau_k$  et la mobilité  $u_k$ .

## Correction

Avec ce qui précède, on en déduit :

$$\frac{u_k}{\tau_k} = \frac{q_k E_0}{m_k} \Rightarrow \tau_k = \frac{u_k m_k}{q_k E_0} \quad \text{avec : } E_0 = 1 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$$

3) Montrer que la conductivité  $\sigma$  d'une solution contenant plusieurs types d'ions de charge  $q_k = z_k e$  ( $e$  la charge élémentaire) peut se mettre sous la forme :

$$\sigma = \sum_k |z_k| \lambda_k C_k$$

où  $\lambda_k$  représente la conductivité molaire limite de l'ion  $k$  dont on donnera l'expression en fonction de  $e$ ,  $\mathcal{N}_A$  (le nombre d'Avogadro) et  $u_k$ .

## Correction

Par définition :

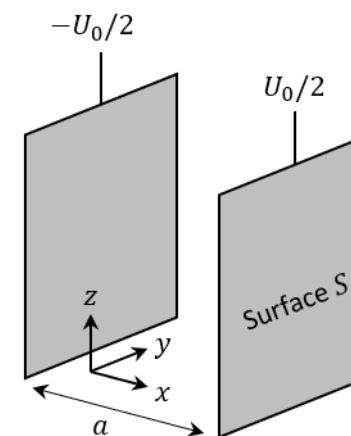
$$\vec{j} = \sigma \vec{E} = \sum_k n_k q_k \vec{v}_k \quad \text{avec : } \begin{cases} n_k = C_k \mathcal{N}_A \\ q_k = z_k e \\ \vec{v}_k = \frac{\tau_k q_k \vec{E}}{m_k} = \pm \frac{u_k \vec{E}}{E_0} \end{cases}$$

où le signe de  $\pm$  dépend du signe de la charge donc de  $z_k$ .

On en déduit donc (en posant  $E_0 = 1 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ ) :

$$\sigma = \sum_k |z_k| \lambda_k C_k \quad \text{avec : } \boxed{\lambda_k = e \mathcal{N}_A u_k}$$

Deux électrodes métalliques, portées au potentiel  $+U_0/2$  pour l'une et  $-U_0/2$  pour l'autre, sont immergées dans une solution de chlorure de potassium à la concentration  $C_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On suppose, à ce stade, que la solution en régime stationnaire est électriquement neutre en tout point de la solution et on négligera les ions autres que  $\text{K}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .



4) Exprimer la conductivité  $\sigma$  en fonction des conductivité ioniques limites des deux ions.

**Correction**

On a :

$$\sigma = C_0 (\lambda_{K^+} + \lambda_{Cl^-})$$

5) Donner l'équation aux dérivées partielles vérifiée par le potentiel électrique  $V$  dans la solution.

**Correction**

La solution est localement neutre, donc  $\rho = 0$ . On obtient l'équation de Poisson :

$$\operatorname{div}(\vec{E}) = 0 \Rightarrow \Delta V = 0$$

6) Établir l'expression de  $V(x)$  puis du champ électrique pour  $-a/2 < x < a/2$ .

**Correction**

On intègre deux fois pour obtenir  $V(x)$ .

$$V(x) = Ax + B$$

Avec les conditions aux limites :

$$V\left(x = \pm \frac{a}{2}\right) = \pm \frac{U_0}{2} \Rightarrow V(x) = \frac{U_0 x}{a}$$

On en déduit :

$$\vec{E} = -\frac{dV}{dx} \vec{u}_x = -\frac{U_0}{a} \vec{u}_x$$

7) Exprimer la résistance de cellule  $R$  en fonction de la conductivité en négligeant les effets de bord. Expliquer alors le principe de la mesure d'un conductimètre utilisé en TP de chimie.

**Correction**

Calculons le courant électrique en convention récepteur (de  $a/2$  vers  $-a/2$ ).

$$I = \vec{j} \cdot \vec{S} \quad \text{avec :} \quad \vec{S} = -S \vec{u}_x$$

Ainsi,

$$I = -\sigma \vec{E} \cdot S \vec{u}_x = \frac{\sigma U_0 S}{a}$$

On en déduit la résistance :

$$R = \frac{U_0}{I} = \frac{a}{\sigma S}$$

La mesure de la résistance de la cellule permet de remonter à  $\sigma$ .