

Conductivité ionique

https://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Kohlrausch

La loi de Kohlrausch a été établie en 1874 par Friedrich Kohlrausch. Elle énonce que, pour une solution diluée, la conductivité électrique* d'un électrolyte est proportionnelle, toutes choses égales par ailleurs, à sa concentration C : $\sigma = \lambda C$

La constante de proportionnalité λ est appelée conductivité molaire de la solution. Il s'agit de la loi de migration des ions obtenue en supposant que chaque ion se comporte comme s'il était seul, ce qui suppose que la solution soit suffisamment diluée pour que les interactions entre ions puissent être négligées. La conductivité électrique propre à cet ion, appelée conductivité ionique, est donnée par : $\sigma_i = \lambda_i C_i$

La conductivité molaire ionique λ_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. Pour une solution, les conductivités s'additionnent : $\sigma = \sum \sigma_i$ et la loi de Kohlrausch prend alors la forme générale suivante : $\sigma = \sum \lambda_i C_i$

* Inverse de la résistance électrique : $\sigma = 1/R$

Conductivité molaire d'un ion : $\lambda = z u F$ avec

λ : la conductivité molaire en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ (S : siemens, $1 S = 1 \Omega^{-1}$)

z : le nombre de charge en valeur absolue de l'ion

u : la mobilité en $m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$

F : faraday en $C \cdot mol^{-1}$ (F = charge d'une mole d'électrons = $e \times N_A = 9,64853321233100184 \times 10^4 C \cdot mol^{-1} \approx 96\,500 C \cdot mol^{-1}$)

L'élévation de la température entraîne une augmentation de la mobilité de l'ion. En effet, la viscosité de l'électrolyte diminue (forces de frottements plus faibles).

<https://perso.ens-lyon.fr/manon.leconte/pedago/fichiers/solutions/conductivite.pdf> Extraits

Les conductivités ioniques ont des valeurs de l'ordre de 10^{-4} à $10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$. Cependant, les ions oxoniums et hydroxydes font figures d'exceptions : $\lambda^\circ(H_3O^+) = 35 \times 10^{-3} S \cdot m^2 / mol$; $\lambda^\circ(HO^-) = 20 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$, à $25^\circ C$. [...]

La conductivité molaire ionique dépend de la température et de la concentration de tous les ions présents en solution. Néanmoins, les conductivités molaires ioniques sont tabulées dans leur état standard* (à dilution infinie), alors appelées conductivité molaire ionique limite λ° .

On fait généralement l'approximation $\lambda_i \approx \lambda^\circ$ pour avoir accès aux grandeurs tabulées. [...]

Conductivité molaire d'un électrolyte : $\Lambda = \sigma / c = \lambda^+ + \lambda^-$, où λ^+ est la conductivité molaire du cation de l'électrolyte et λ^- celle de l'anion.

On distingue en outre deux types d'électrolytes, en fonction de leur degré de dissociation. Cela induit des différences de comportement de leurs conductivités en fonction de leur concentration.

Electrolyte fort : électrolyte totalement dissocié en solution, sur une large gamme de concentrations.

Exemples : NaCl, HCl... Les électrolytes forts suivent la loi phénoménologique de Kohlrausch : $\Lambda = \Lambda^\circ - A \sqrt{C}$ où A est une constante ne dépendant que de la nature de l'électrolyte. On voit ainsi que la conductivité molaire de l'électrolyte est égale à la conductivité molaire standard lorsque la solution est infinitement diluée. On peut aisément la déterminer par extrapolation de la courbe $\Lambda = f(\sqrt{C})$, puisqu'elle est une fonction affine.

Electrolyte faible : électrolyte partiellement dissocié en solution. Exemple : acides faibles...

Les électrolytes faibles suivent une loi dépendant de leur degré de dissociation α : $\Lambda = \alpha \Lambda^\circ - A \alpha \sqrt{\alpha C}$. Comme le degré de dissociation de l'électrolyte dépend de la concentration, d'après la loi de dilution d'Ostwald, cette relation n'est pas linéaire en la racine de la concentration, contrairement aux électrolytes forts. On ne peut donc pas accéder à Λ° par extrapolation de la courbe lorsque la solution est infinitement diluée.

* L'état standard d'une substance est défini comme un état particulier servant de référence pour les bases de données physico-chimiques. Il correspond généralement au corps pur sous un état particulier, parfois virtuel, à une température particulière et sous la pression standard : $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.