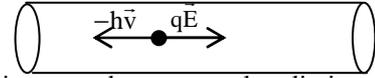


loi d'Ohm locale et conductivité d'un électrolyte ; loi de Kohlrausch

Supposons un ion d'un électrolyte portant la charge $q > 0$ soumis à l'action d'un champ électrique, et à une force de frottement proportionnelle à la vitesse, et de sens opposé : la relation fondamentale de la dynamique donne:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -h\vec{v} + q\vec{E} \quad \text{et la solution est : } \vec{v} = \frac{q\vec{E}}{h} (1 - e^{-\frac{h}{m}t}) \quad \text{si } \vec{v}(0) = \vec{0}$$



Si on s'intéresse uniquement au régime permanent ($t \rightarrow \infty$), on voit que la vitesse tend vers une valeur limite

$$\vec{v}_\ell = \frac{q\tau\vec{E}}{m} = \frac{q\vec{E}}{h} \quad \text{soit en projection sur Ox : } v_1 = (q/h)E = \mu E \quad \text{où } \mu \text{ est la mobilité de l'ion ;}$$

la densité de courant s'exprime alors par $j = nqv_1 = nq\mu E$ or la concentration est $c = n/N_a$ et $q = ze$

donc $j = nq\mu E = N_a c q \mu E = cz N_a e \mu E = cz F \mu E = cz \lambda E = \sigma E$ (loi d'Ohm locale)

$F = N_a e$ est la constante de Faraday

$\lambda = F\mu$ est la **conductivité ionique molaire** de l'ion considéré (en $\text{s.m}^2.\text{mol}^{-1}$)

$\sigma = cz\lambda$ est la conductivité de la solution en (en s.m^{-1} si c est en mol.m^{-3})

dans le cas de plusieurs types d'ions on obtient la formule de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i (|z_i| c_i \lambda_i) \quad (\text{ou } \sigma = \sum_i (c_i \Lambda_i) \text{ si on pose } \Lambda_i = |z_i| \lambda_i)$$

mais pour un ion donné, la conductivité ionique dépend de la concentration : on observe que la conductivité de la solution σ varie comme \sqrt{c} ce qui signifie que λ diminue lorsque la concentration augmente (la quantité d'ions de même signe augmente, donc sa mobilité diminue) c'est pourquoi on définit la conductivité ionique limite λ^0 , qui est la valeur extrapolée de λ lorsque c tend vers 0 mol.l^{-1} ; ces valeurs sont contenues dans le tableau ci-dessous :

Conductivités molaires ioniques limites



cation	λ^0 ($\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$)	anion	λ^0 ($\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$)
H_3O^+	34,98	HO^-	19,92
Li^+	3,86	F^-	5,54
Na^+	5,01	Cl^-	7,63
K^+	7,35	Br^-	7,81
NH_4^+	7,34	I^-	7,70
Ag^+	6,20	H_2PO_4^-	3,60
$1/2 \text{Ba}^{2+}$	6,36	NO_3^-	7,14
$1/2 \text{Ca}^{2+}$	5,95	HCOO^-	5,46
$1/2 \text{Zn}^{2+}$	5,28	CH_3COO^-	4,09
$1/2 \text{Fe}^{2+}$	5,35	$1/2 \text{HPO}_4^{2-}$	5,70
$1/3 \text{Al}^{3+}$	6,30	HSO_4^-	5,2
$1/3 \text{Fe}^{3+}$	6,80	$1/3 \text{PO}_4^{3-}$	9,28
$1/2 \text{Pb}^{2+}$	7,00	HCO_3^-	4,45
		$1/2 \text{CO}_3^{2-}$	6,93
		$1/2 \text{SO}_4^{2-}$	8,00