

Loi de Kohlrausch

Cours de sciences physiques - niveau Terminale

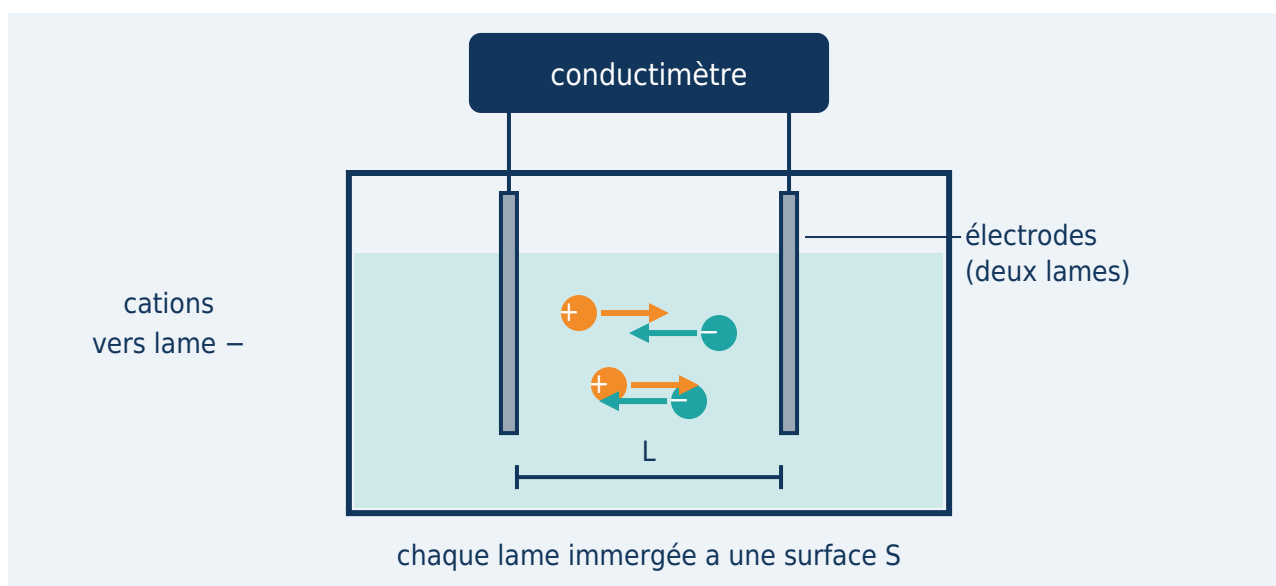
*L'eau pure conduit à peine le courant, alors que l'eau salée de la mer le conduit très bien : ce sont les ions qui transportent la charge. La **loi de Kohlrausch** relie la conductivité d'une solution aux concentrations de ses ions, ce qui permet de doser une espèce, de contrôler une eau ou de suivre une réaction avec un simple conductimètre.*

Ce cours est à **télécharger en PDF et à imprimer gratuitement** : le bouton se trouve en bas de la page, sans inscription.

Conduction du courant dans une solution ionique

Dans un métal, le courant est un déplacement d'électrons. Dans une solution, ce sont les **ions** qui se déplacent : les cations vers l'électrode négative, les anions vers l'électrode positive. Plus la solution contient d'ions, plus elle conduit le courant. Une solution de sucre, sans ion, conduit très peu.

Le **conductimètre** mesure la **conductance** G d'une portion de solution comprise entre deux électrodes planes parallèles : il applique une tension alternative (pour éviter l'électrolyse) et mesure le courant. La conductance, inverse de la résistance, est $G = I \div U$; elle s'exprime en **siemens** (S).



Cellule conductimétrique : le courant est porté par les ions entre deux électrodes de surface S , distantes de L .

Conductance, conductivité et constante de cellule

La conductance dépend de la solution mais aussi de la géométrie de la cellule. On définit donc une grandeur propre à la solution, la **conductivité σ** , liée à G par la **constante de cellule k** $k = L \div S$ (en m^{-1}).

FORMULE À RETENIR

$$G = \sigma \times S \div L = \sigma \div k \text{ soit } \sigma = k \times G$$

G en siemens (S), σ en siemens par mètre (S/m), S en m^2 , L en m, k en m^{-1} . Conversion : $1 \text{ mS/cm} = 0,1 \text{ S/m}$.

APPLICATION NUMÉRIQUE

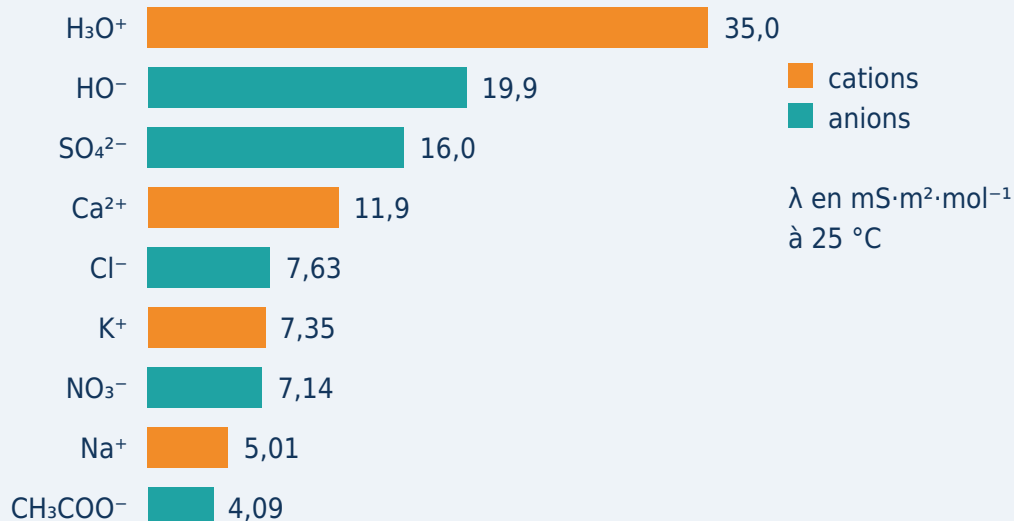
Une cellule a des électrodes de surface $S = 1,0 \text{ cm}^2$ distantes de $L = 1,0 \text{ cm}$: $k = 1,0 \text{ cm} \div 1,0 \text{ cm}^2 = 1,0 \text{ cm}^{-1} = \mathbf{100 \text{ m}^{-1}}$. Pour une conductance $G = 0,80 \text{ mS}$, $\sigma = k G = 100 \times 0,80 \times 10^{-3} = \mathbf{0,080 \text{ S/m}}$.

La loi de Kohlrausch

Chaque ion X_i contribue à la conductivité selon sa **conductivité molaire ionique λ_i** (en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) et sa concentration $[X_i]$. Ces valeurs dépendent de l'ion et de la température.

LOI DE KOHLRAUSCH

Pour une solution diluée (concentration totale en solutés inférieure à environ 10^{-2} mol/L), la conductivité est la somme des contributions de tous les ions : $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$, avec $[X_i]$ en $\mathbf{\text{mol/m}^3}$ ($1 \text{ mol/L} = 1\,000 \text{ mol/m}^3$).



Conductivités molaires ioniques à 25 °C : l'ion oxonium H₃O⁺ et l'ion hydroxyde HO⁻ conduisent nettement mieux que les autres ions.

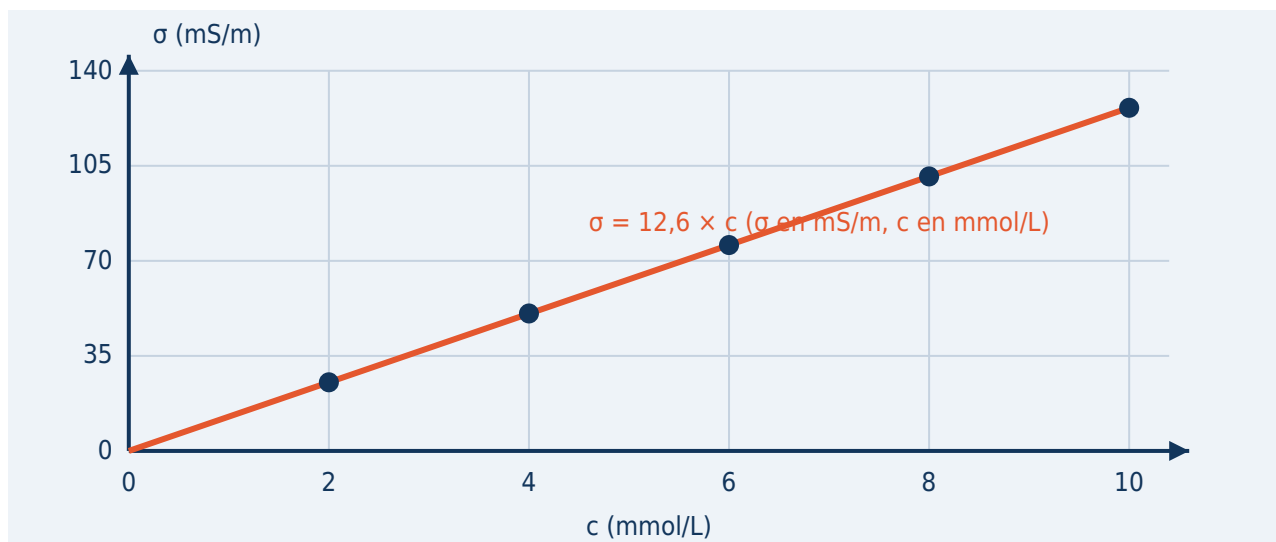
APPLICATION NUMÉRIQUE

Solution de chlorure de sodium de concentration $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} = 10 \text{ mol/m}^3$:
 $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 10 \text{ mol/m}^3$. $\sigma = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \times c = (5,01 + 7,63) \times 10^{-3} \times 10 = \mathbf{0,126 \text{ S/m}}$.
 Pour une solution de chlorure de calcium de concentration $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 5,0 \text{ mol/m}^3$ et $[\text{Cl}^-] = 10 \text{ mol/m}^3$: $\sigma = 11,9 \times 10^{-3} \times 5,0 + 7,63 \times 10^{-3} \times 10 \approx \mathbf{0,136 \text{ S/m}}$.

La conductivité augmente avec la température (environ 2 % par °C) : on mesure donc à température constante, ou on la note. Dans la loi de Kohlrausch, tous les ions comptent, y compris les ions « spectateurs » : le chlorure d'un sel de sodium, par exemple.

Étalonnage d'un conductimètre et dosage par étalonnage

Pour une même espèce ionique dissoute, σ est proportionnelle à la concentration c tant que la solution est diluée : $\sigma = (\sum \lambda) \times c = K c$. Pour doser une solution, on prépare par **dilution** une gamme de solutions étalons de concentrations connues, on mesure leurs conductivités et on trace la **droite d'étalonnage** $\sigma = f(c)$. On mesure ensuite σ de la solution inconnue et on lit sa concentration sur la droite.



Droite d'étalonnage du chlorure de sodium : la pente $12,6 \text{ mS}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$ est la somme $\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)$.

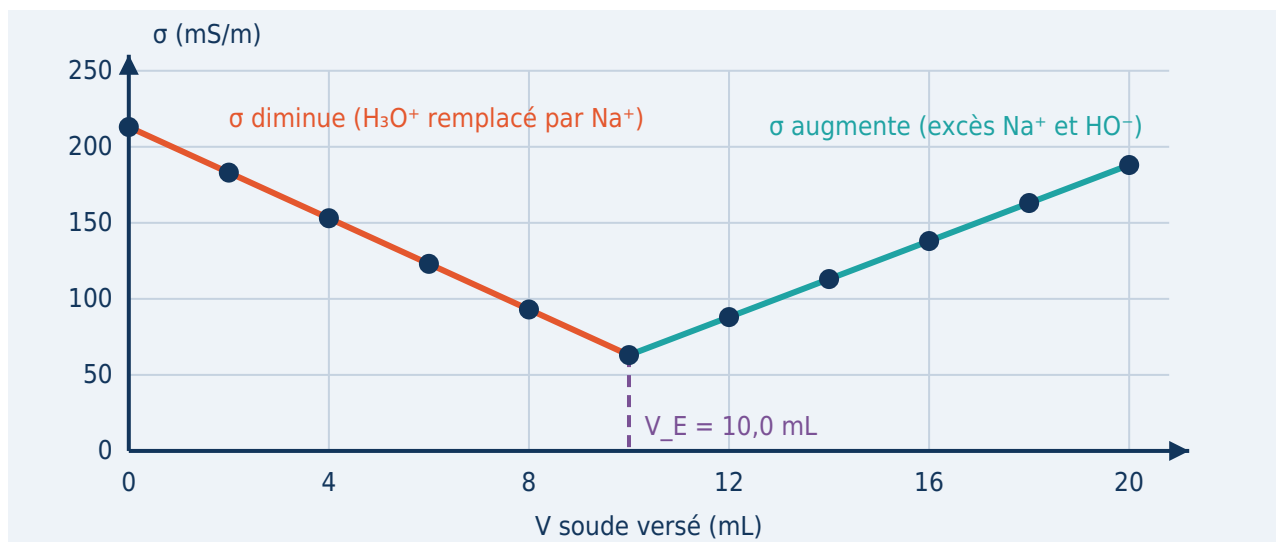
ERREUR FRÉQUENTE

La proportionnalité $\sigma = K c$ n'est valable que pour des solutions **diluées** (en dessous de 10^{-2} mol/L environ). Il faut donc diluer l'échantillon avant la mesure et ne jamais extrapoler la droite au-delà de la gamme d'étalonnage. Autre piège : exprimer c en mol/L au lieu de mol/m³ dans $\sigma = \sum \lambda c$.

Dosage par suivi conductimétrique

On peut aussi suivre un titrage : on verse progressivement la solution titrante et on relève σ . La courbe $\sigma = f(V)$ est formée de **deux segments de droite** dont l'intersection donne le volume à l'équivalence. Exemple : titrage de l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) par la soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $0,100 \text{ mol/L}$, le volume total étant gardé grand devant le volume versé (on ajoute de l'eau pour négliger la dilution). Réaction du dosage : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.

- **Avant l'équivalence** : chaque HO^- versé fait disparaître un H_3O^+ ($\lambda = 35,0$) et apparaît un Na^+ ($\lambda = 5,01$) : σ **diminue**.
- **Après l'équivalence** : le réactif limitant est H_3O^+ ; l'excès de Na^+ et HO^- ($\lambda = 19,9$) fait **augmenter** σ .



Dosage conductimétrique : le minimum de conductivité, intersection de deux droites, repère l'équivalence.

À l'équivalence, les quantités sont dans les proportions stœchiométriques : $c_A V_A = c_B V_E$.
Avec $V_A = 20,0$ mL d'acide, $c_B = 0,100$ mol/L et $V_E = 10,0$ mL : $c_A = 0,100 \times 10,0 \div 20,0 = 5,00 \times 10^{-2}$ mol/L.

L'essentiel à retenir

- Le conductimètre mesure la conductance G (siemens) ; $\sigma = k G$ avec $k = L \div S$ (m^{-1}).
- Loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$, avec $[X_i]$ en mol/ m^3 , valable en solution diluée.
- Les ions H_3O^+ et HO^- ont les plus grandes conductivités molaires ioniques.
- Étalonnage : σ est proportionnelle à c en solution diluée ; la droite permet de doser.
- Dosage par suivi conductimétrique : deux droites, équivalence à l'intersection.
- La température influence σ : mesurer à température constante.