

Problème 2 : Etude d'une cellule conductimétrique

Partie I - Résistance d'une cellule de mesure.

I.A – Une solution de chlorure de potassium de concentration c contient des ions K^+ et Cl^- chacun en concentration c (sel très soluble de formule KCl). Ainsi, la conductivité γ de la solution vaut :

$$\gamma = \underbrace{\left[z_{K^+} \right]}_{=1} \underbrace{c_{K^+}}_{=c} \lambda_{K^+}^0 + \underbrace{\left[z_{Cl^-} \right]}_{=1} \underbrace{c_{Cl^-}}_{=c} \lambda_{Cl^-}^0 = c \times (\lambda_{K^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0)$$

$$\text{AN : } c = 1,00.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = 10,0 \text{ mol.m}^{-3} = \boxed{0,150 \text{ S m}^{-1}}$$

I.B – D'après la loi d'Ohm locale, $\vec{j} = \gamma \vec{E}$; donc : $\boxed{\vec{j} = -\gamma \overrightarrow{\text{grad}} V}$

Les lignes de courant électrique sont donc **orthogonales aux surfaces potentielles**.

I.C - Cellule à électrodes planes parallèles.

1- On est en symétrie plane donc $\vec{E} = E_x(x) \vec{u}_x$. Le théorème de Gauss appliqué à un cylindre d'axe Ox fermé par deux disques l'un à l'abscisse $x > 0$ et l'autre à l'abscisse 0 :

$$\oiint_{P \in S_{\text{Gauss}}} \vec{E}(P) \cdot d\vec{S}_{\text{ext}}(P) = \frac{Q_{\text{int}}}{\epsilon_0 \epsilon_r} = 0 \text{ car la solution est électriquement neutre.}$$

$$\text{Or } \oiint_{P \in S_{\text{Gauss}}} \vec{E}(P) \cdot d\vec{S}_{\text{ext}}(P) = (E_x(x) - E_x(0))S$$

Ainsi $E_x(x) = E_x(0) = E_0$ et le champ est uniforme entre les armatures.

Comme $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V$: $V = -E_0 x + \text{cst}$

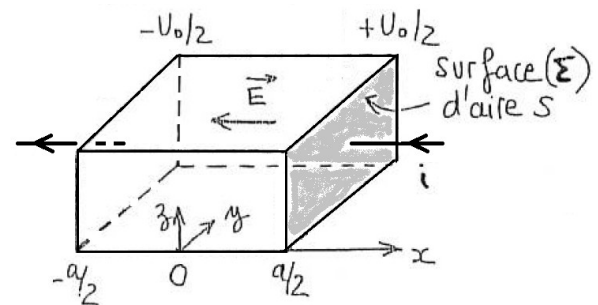
Les conditions aux limites : $V(x = -a/2) = -U_0/2$ & $V(x = +a/2) = +U_0/2$. On obtient :

$$\boxed{V(x) = U_0 \frac{x}{a}}$$

On en déduit ensuite le champ électrique par : $\boxed{\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V = -(U_0/a) \vec{u}_x}$

2- Par définition, le courant i en régime permanent est égal au flux de $\vec{j} = \gamma \vec{E}$ à travers toute section Σ du conducteur, i.e. à travers tout plan $x = \text{Cte}$ (cf. schéma ci-contre).

Attention : le potentiel le plus élevé étant celui de la plaque située en $x = +a/2$, on souhaite définir i comme le **courant algébrique circulant dans le sens décroissant de l'axe x** (afin de se trouver en **convention récepteur** relativement à la définition de la tension U_0) et on oriente donc la surface Σ par la normale $\vec{n} = -\vec{u}_x$.



$$\text{Il vient : } i = \iint_{\Sigma} \gamma \vec{E} \cdot d\vec{S} \vec{n} = \iint_{\Sigma} -\gamma (U_0/a) \vec{u}_x \cdot d\vec{S} (-\vec{u}_x) = \boxed{\gamma U_0 S/a}$$

3- La résistance de la cellule est donc : $\boxed{R_{\text{cell}} = U_0/i = a/\gamma S}$.

4- AN : $\boxed{R_{\text{cell}} = 668 \Omega}$.

Partie II - Réponse d'une cellule à un échelon de tension : modèle de Helmholtz.

Quelques remarques préliminaires :

Dans toute cette partie on effectue, conformément aux indications en tête d'énoncé, une hypothèse d'ARQS ; on prolonge donc les résultats de l'électrostatique, en particulier

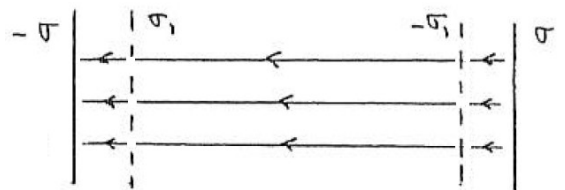
$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V \text{ (qui est faux en régime variable hors ARQS).}$$

Dans ce contexte, l'énoncé note maladroitement le potentiel $V(x)$ mais il s'agit en réalité de $V(x, t)$ puisque les densités surfaciques de charge portées par les différents plans varient au cours du temps (cf. question D).

Le théorème de Gauss et l'équation de Maxwell-Gauss que nous allons également utiliser ici sont, quant à eux, valables pour tout régime.

II.A – Compte tenu de la relation $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V = -\frac{dV}{dx}\vec{u}_x$, le graphe du potentiel en fonction de x peut donner lieu aux commentaires suivants :

- $\vec{E}$ est **uniforme dans chaque région** / entre chaque plan chargé [car V est affine par morceaux] ; ceci n'est pas étonnant, il s'agit d'une propriété bien connue des distributions de charge à symétrie plane.
- La norme de $\vec{E}$ est **forte au voisinage immédiat des électrodes** [forte pente de la courbe $V(x)$] et **plus faible au cœur de la solution** [plus faible pente de la courbe $V(x)$] ; les charges $\pm \sigma_1$ portées par les plans de Helmholtz ont visiblement un effet d'écran sur le champ créé par les charges $\pm \sigma$ portées par les deux électrodes (leur présence amoindrit le champ créé par les charges $\pm \sigma$).
- $\vec{E}$ est constamment dirigé selon $-\vec{u}_x$ [car $dV/dx > 0$] ; **ce sens est manifestement imposé par le signe des charges $\pm \sigma$** portées par les deux électrodes, les charges $\pm \sigma_1$ portées par les plans de Helmholtz ne produisant qu'un effet d'écran et non une inversion du sens du champ.
- Enfin, $\vec{E}$ est **discontinu au niveau des plans de Helmholtz** [car dV/dx est discontinu], ce qui est dû à la **modélisation surfacique** des charges sur ces plans.



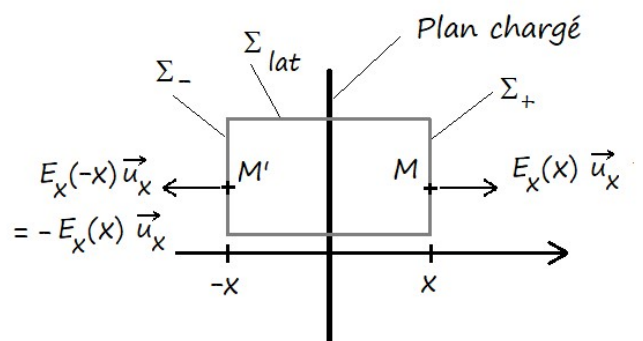
On obtient ainsi la carte de champ ci-contre.

II.B – On peut procéder de deux façons différentes : par le théorème de Gauss ou en utilisant la relation de Maxwell-Gauss et la relations de passage de $\vec{E}$ (ce raisonnement n'est pas encore faisable en 3/2).

Par le théorème de Gauss :

Il faut s'appuyer sur la symétrie des charges par rapport au plan lui-même ; en paramétrant temporairement par un système de coordonnées cartésiennes centrées sur le plan (voir ci-dessous), on a alors : $E_x(-x) = -E_x(x)$. On raisonne comme suit :

- Soit M quelconque de cote $x > 0$.
Soit Σ la surface de Gauss parallélépipédique représentée ci-contre en coupe, dont une face carrée Σ_+ , d'aire notée A , passe par M et une autre Σ_- , identique, passe par un point M' de cote $x' = -x$.



- Le flux de $\vec{E}$ à travers Σ se réduit au flux à travers Σ_- et Σ_+ (il est nul à travers la surface latérale) et s'écrit :

$$\Phi_{\Sigma, \vec{E}} = \iint_{\Sigma} \vec{E} \cdot d\vec{S} = (-E_x(-x) + E_x(x)) \times A = 2E_x(x) \times A$$

- Or, par le théorème de Gauss : $\Phi_{\Sigma, \vec{E}} = \frac{Q_{\text{int à } \Sigma}}{\epsilon_0 \epsilon_r}$, avec : $Q_{\text{int à } \Sigma} = \sigma A$

Ainsi :

$$\begin{cases} E_x(x > 0) = \frac{\sigma}{2\epsilon_0 \epsilon_r} \\ E_x(x < 0) = -\frac{\sigma}{2\epsilon_0 \epsilon_r} \end{cases} \quad \text{et :} \quad \underline{\vec{E}(x = 0^+) - \vec{E}(x = 0^-) = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \vec{u}_x}$$

Cette discontinuité est conforme à la « relation de passage » du champ $\vec{E}$ et est en réalité une **discontinuité apparente due à la modélisation surfacique**, le champ variant en réalité continument mais très brutalement dans la zone chargée.

II.C – Par superposition des plans des champs des différents plans, on obtient :

$$\begin{cases} E_x(-a/2 < x < -a/2 + e) = -\frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \\ E_x(-a/2 + e < x < a/2 - e) = -\frac{\sigma - \sigma_1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \\ E_x(a/2 - e < x < a/2) = -\frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \end{cases}$$

On peut facilement vérifier les propriétés énoncées à la question II.A, valables si $\sigma_1 < \sigma$.

C'est à partir de cette question que le régime apparait clairement variable et que l'hypothèse d'ARQS est incontournable.

II.D – Le plus simple, pour obtenir la relation demandée, est de calculer la circulation de $\vec{E}$ d'une électrode à l'autre, le long d'un contour rectiligne colinéaire à (Ox) :

$$U_0(t) = V\left(x = \frac{a}{2}, t\right) - V\left(x = -\frac{a}{2}, t\right) = \int_{a/2}^{-a/2} \vec{E}(x, t) \cdot dx \vec{u}_x = \int_{-a/2}^{a/2} -\vec{E}(x, t) \cdot dx \vec{u}_x$$

(Attention au sens d'intégration !)

En découpant l'intégrale selon les trois zones de l'espace et compte tenu de la continuité de V à travers les plans de Helmholtz, il vient :

$$\begin{aligned} U_0(t) &= \int_{-a/2}^{-a/2+e} \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0 \epsilon_r} dx + \int_{-a/2+e}^{a/2-e} \frac{\sigma(t) - \sigma_1(t)}{\epsilon_0 \epsilon_r} dx + \int_{a/2-e}^{a/2} \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0 \epsilon_r} dx \\ &= \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0 \epsilon_r} e + \frac{\sigma(t) - \sigma_1(t)}{\epsilon_0 \epsilon_r} (a - 2e) + \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0 \epsilon_r} e \end{aligned}$$

Soit finalement :

$$U_0(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0 \epsilon_r} a - \frac{\sigma_1(t)}{\epsilon_0 \epsilon_r} (a - 2e)$$

ou encore :

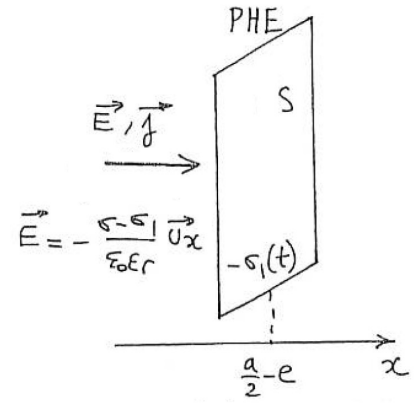
$$\sigma(t) = \sigma_1(t) \times \left(1 - \frac{2e}{a}\right) + \frac{\epsilon_0 \epsilon_r U_0(t)}{a}$$

II.E – Effectuons un bilan de charges pour le plan de Helmholtz (PHE) situé en $a/2 - e$, dont la charge surfacique est $-\sigma_1(t)$:

- A l'instant t , la charge de ce plan s'écrit : $Q(t) = -\sigma_1(t) \times S$
- Entre t et $t + dt$, la charge varie du fait du courant qui arrive en $x = (a/2 - e)^-$ depuis la solution conductrice ; en revanche, aucun courant n'arrive en $x = (a/2 - e)^+$, la zone entre le PHE et l'électrode située en $a/2$ étant supposée isolante. On a donc :

$$\frac{dQ}{dt}(t) = \frac{Q(t+dt) - Q(t)}{dt} = \iint_{\text{PHE}} \vec{j} \cdot d\vec{S} = \int_{\text{PHE}} j_x(x = (a/2 - e)^-, t) \cdot dS$$

$$= \gamma E_x(x = (a/2 - e)^-, t) \times S$$



- Après simplification par S , il vient donc : $-\frac{d\sigma_1}{dt}(t) = -\gamma \frac{\sigma(t) - \sigma_1(t)}{\epsilon_0 \epsilon_r}$

Puis en éliminant σ à partir de la relation obtenue à la question C :

$$-\frac{d\sigma_1}{dt}(t) = -\frac{\gamma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\sigma_1(t) \times \left(1 - \frac{2e}{a}\right) + \frac{\epsilon_0 \epsilon_r U_0(t)}{a} - \sigma_1(t) \right) = \frac{\gamma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sigma_1(t) \times \frac{2e}{a} - \frac{\gamma}{a} U_0(t)$$

ce qui donne :

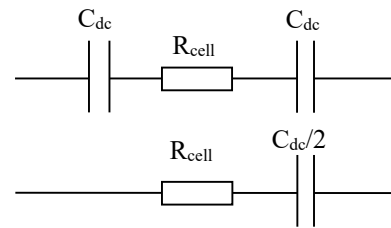
$$\frac{d\sigma_1}{dt}(t) + \frac{1}{\tau} \sigma_1(t) = \frac{\gamma}{a} U_0(t) \quad \text{avec : } \tau = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r a}{2\gamma e}$$

et met en évidence le temps caractéristique demandé.

II.F – Le modèle électrocinétique proposé pour l'ensemble de la cellule est donné ci-contre

associant les deux condensateurs en série, on obtient le modèle RC série ci-contre dont le temps

caractéristique est : $\tau = R_{\text{cell}} \times \frac{C_{\text{dc}}}{2} = \frac{a}{\gamma S} \times \frac{C_{\text{dc}}}{2}$



Modélise la couche d'épaisseur e

Or, ce temps doit s'identifier à $\tau = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r a}{2\gamma e}$ trouvé à la question E, d'où :

$$C_{\text{dc}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{e}$$

On retrouve l'expression usuelle de la **capacité d'un condensateur plan d'épaisseur e** , ce qui est parfaitement normal puisque C_{dc} modélise la zone d'épaisseur e entre chaque électrode et son PHE !

III.G – AN : $C_{\text{dc}} = 73 \mu\text{F}$. Il s'agit d'une valeur bien plus élevée que celles des capacités usuellement rencontrées en TP (1 nF à 1 μF), ce qui n'est pas étonnant compte tenu qu'ici e et S ont des ordres de grandeur très différents de ceux des condensateurs usuels, en particulier pour l'épaisseur e qui est très faible, de l'ordre du nanomètre, ce qui a tendance à élever la capacité.

Partie III - Accumulation des charges au voisinage d'une électrode.

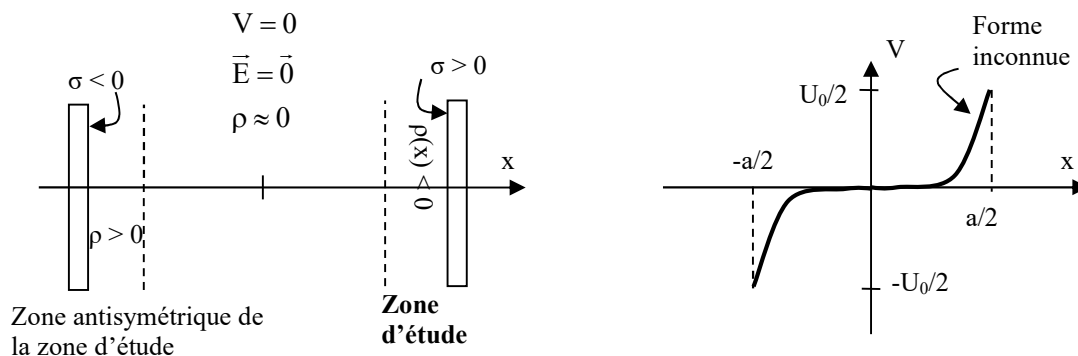
III.A - Modèle de Gouy et Chapman.

III.A.1- Pour schématiser la situation et tracer l'allure du potentiel, il faut bien analyser le texte et les modifications par rapport à la partie précédente. Les points importants sont :

- On ne décrit plus l'afflux de charges vers les électrodes par des plans de Helmholtz, mais par une **non électroneutralité de la solution au voisinage immédiat des électrodes**. Ainsi au voisinage des électrodes, **l'allure de $V(x)$ n'est certainement plus affine par morceaux** et le champ n'est certainement plus uniforme
- En revanche, les signes des charges portées par les électrodes ne sont pas modifiés dans ce modèle donc le champ est toujours dirigé selon $-\vec{u}_x$ et **le potentiel est toujours une fonction croissante de x** ; en effet, les charges qui viennent s'accumuler près des électrodes ont toujours un **effet d'écran** sans inverser pour autant le sens du champ. L'allure globale du potentiel n'a donc pas changé par rapport au modèle de Helmholtz.
- **L'antisymétrie des charges par rapport au plan $x = 0$** est conservée, ce qui explique que l'on puisse se limiter à étudier le domaine $0 \leq x \leq a/2$ et donc centrer l'étude autour de l'électrode au potentiel $U_0/2$ située en $x = a/2$. Cette antisymétrie implique aussi que **V est rigoureusement nul en $x = 0$** (comme c'était le cas dans le modèle de Helmholtz).
- Enfin, on nous dit que « le potentiel est quasi nul dans la solution loin de l'électrode », ce qui signifie que **V est quasi nul dans tout un domaine autour de $x = 0$** et ne varie qu'au voisinage de chaque électrode. Ceci revient à dire que **le champ est quasi nul dans tout un domaine autour de $x = 0$** (ce n'était pas le cas dans le modèle de Helmholtz !).

Physiquement, cela signifie qu'au centre de la cellule **le champ créé par les électrodes est quasiment compensé par celui des charges de la solution accumulées à leur voisinage** (l'effet d'écran discuté plus haut y est quasi-total).

En conclusion, on peut schématiser la situation comme suit :



III.A.2- A x fixé, d'après la loi de Boltzmann :

- c_+ [respectivement c_-] augmente si $E_p^+(x)$ [respectivement par $E_p^-(x)$] diminue.

Ceci est conforme aux lois de la mécanique : les forces (en l'occurrence les forces électriques) dirigent les particules vers les zones de faible énergie potentielle.

- c_+ et c_- tendent vers une valeur commune c_0 lorsque la température devient très élevée [$\exp(-E_p(x)/k_B T) \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 1$].

Ceci est logique car une température élevée signifie une forte agitation thermique / un fort désordre à l'échelle microscopique : les ions sont alors moins sensibles aux effets attractif ou répulsif de l'électrode (En l'absence de forces électriques, l'agitation thermique homogénéise la répartition des cations et des anions et le désordre est absolu ; les forces électriques dues aux charges positives portées par l'électrode ont tendance à attirer les anions et repousser les cations, c'est-à-dire à créer un ordre à l'échelle microscopique, mais cet effet est contrarié par le désordre lié à l'agitation thermique).

III.A.3- On peut penser à deux relations complètement différentes pour exprimer V en fonction de ρ (n'importe laquelle des deux convient pour répondre à cette question) :

- Le théorème de Gauss (tel qu'énoncé à la question IIC1-) donne

$$\oiint_{P \in S_{\text{Gauss}}} \vec{E}(P) \cdot d\vec{S} \cdot \vec{n}_{\text{ext}}(P) = (E_x(x) - E_x(0))S = \frac{Q_{\text{int}}}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{S}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int_{x'=0}^x \rho(x') dx'$$

$$E_x(x) = E_x(0) + \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int_{x'=0}^x \rho(x') dx'$$

$$\frac{dE_x}{dx} = -\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (\text{cette équation porte le nom d'équation de Poisson})$$

$$\boxed{\rho(x) = -\epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2V}{dx^2}}$$

- Le lien qui existe entre ρ et les densités particulières n_+ et n_- des ions, que l'on peut exprimer en fonction des concentrations c_+ et c_- via le nombre d'Avogadro N_a , ces concentrations dépendant elles-mêmes de V via la loi de Boltzmann puisque les énergies potentielles des anions et des cations s'écrivent : $E_p^+(x) = qV(x)$ et $E_p^-(x) = -qV(x)$. On a ainsi :

$$\rho = q(n_+ - n_-) = qN_a(c_+ - c_-) = qN_a c_0 \left(e^{-qV/k_B T} - e^{qV/k_B T} \right)$$

$$\text{soit : } \boxed{\rho = -2qN_a c_0 \operatorname{sh}\left(\frac{qV}{k_B T}\right)}$$

III.A.4- L'équation différentielle demandée s'obtient en éliminant ρ à partir des deux relations

$$\text{précédentes : } \boxed{\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{2qN_a c_0}{\epsilon_0 \epsilon_r} \operatorname{sh}\left(\frac{qV}{k_B T}\right)} \quad (\text{Equation dite de Poisson-Boltzmann})$$

En multipliant ensuite chaque membre de cette égalité par dV/dx et en intégrant, il vient :

$$\underbrace{\frac{d^2V}{dx^2} \times \frac{dV}{dx}}_{\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{2}\left(\frac{dV}{dx}\right)^2\right)} = \frac{2qN_a c_0}{\epsilon_0 \epsilon_r} \underbrace{\operatorname{sh}\left(\frac{qV}{k_B T}\right) \times \frac{dV}{dx}}_{\frac{d}{dx}\left(\frac{k_B T}{q} \operatorname{ch}\left(\frac{qV}{k_B T}\right)\right)}$$

$$\text{d'où : } \frac{1}{2}\left(\frac{dV}{dx}(x)\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{dV}{dx}(x=0)\right)^2 = \frac{2N_a c_0 k_B T}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\operatorname{ch}\left(\frac{qV(x)}{k_B T}\right) - \operatorname{ch}\left(\frac{qV(x=0)}{k_B T}\right) \right)$$

sachant (cf. qu. 1) que : $V(x=0) = 0$ et $\frac{dV}{dx}(x=0) = -E_x(x=0) \approx 0$, il vient :

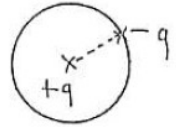
$$\boxed{\frac{1}{2}\left(\frac{dV}{dx}\right)^2 \approx \frac{2N_a c_0 k_B T}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\operatorname{ch}\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right)}$$

III.A.5- A la surface de l'électrode : $E_x \left(x = \frac{a}{2} \right) = -\frac{dV}{dx} \left(x = \frac{a}{2} \right) \approx -\sqrt{\frac{4N_a c_0 k_B T}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\text{ch} \left(\frac{qU_0}{2k_B T} \right) - 1 \right)}$

AN : $\left| E_x \left(x = a/2 \right) \right| = 1,03.10^9 \text{ V.m}^{-1}$.

Comparons au champ électrique exercé par le proton de charge q sur l'électron de l'atome d'hydrogène de rayon a_0 :

$\left\| \vec{E} \right\|_{pe} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} = 5,12.10^{11} \text{ V.m}^{-1}$ d'où : $\left| E_x \left(x = a/2 \right) \right| \approx \left\| \vec{E} \right\|_{pe} / 500$



Lorsqu'on s'intéresse au champ « à la surface d'une électrode », on peut penser qu'on se place typiquement à une distance de 10^{-9} m de l'électrode, cet ordre de grandeur étant donné par l'épaisseur e de la double couche dans le modèle de Helmholtz, donc à $\approx 20 a_0$ ($a_0 \approx 5.10^{-11}$ m) ; puisque le champ décroît comme l'inverse du carré de la distance, il est logique de trouver un rapport $\left| E_x \left(x = a/2 \right) \right| / \left\| \vec{E} \right\|_{pe} \approx 1/20^2 = 1/400$.

III.A.6- On peut procéder de deux façons différentes : par le théorème de Gauss ou par calcul direct en exploitant l'équation de Poisson. Dans les deux méthodes, le domaine d'étude est l'ensemble de la solution comprise entre les abscisses $x = 0$ et $a/2$.

Par calcul direct :

Par définition : $q_{sol} = \iiint_{\text{Domaine d'étude}} \rho(x, y, z) dx dy dz = S \times \int_{x=0}^{a/2} \rho(x) dx$

d'où par l'équation de Poisson :

$q_{sol} = -\epsilon_0 \epsilon_r S \times \int_{x=0}^{a/2} \frac{d^2 V}{dx^2} dx = -\epsilon_0 \epsilon_r S \times \left(\frac{dV}{dx} \left(a/2 \right) - \underbrace{\frac{dV}{dx} (0)}_{\approx 0} \right) \approx -\epsilon_0 \epsilon_r S \underbrace{\frac{dV}{dx} \left(a/2 \right)}_{\approx \sqrt{\frac{4N_a c_0 k_B T}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\text{ch} \left(\frac{qU_0}{2k_B T} \right) - 1 \right)}}$

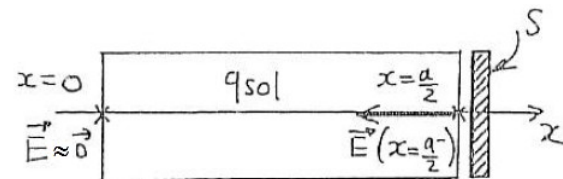
Ainsi :

$q_{sol} \approx -S \sqrt{4\epsilon_0 \epsilon_r N_a c_0 k_B T \left(\text{ch} \left(\frac{qU_0}{2k_B T} \right) - 1 \right)} = -S \sqrt{8\epsilon_0 \epsilon_r N_a c_0 k_B T} \text{sh} \left(\frac{qU_0}{4k_B T} \right)$

qui est bien négative comme prévu.

Par le théorème de Gauss :

On applique le théorème à la surface fermée Σ représentée ci-dessous, qui englobe tout le domaine d'étude (toute la solution mais pas l'électrode) ; il s'agit d'un cylindre de longueur $a/2$ et d'aire de base S égale à celle de l'électrode.



- La charge intérieure à cette surface est précisément q_{sol} .
- Le flux de $\vec{E}$ à travers la surface de base située en $x = 0$ est ≈ 0 car le champ y est ≈ 0 .
- Le flux de $\vec{E}$ à travers la surface latérale, qui constitue un tube de champ, est nul .
- Le flux de $\vec{E}$ à travers Σ se réduit donc au flux à travers la surface de base située en $x = a/2$;

le champ y étant uniforme, il vient : $\Phi_{\vec{E}, \Sigma} \approx \vec{E} \left(a/2 \right) \cdot S \vec{u}_x = -S \frac{dV}{dx} \left(a/2 \right)$

Ainsi, par le théorème de Gauss : $\Phi_{\vec{E}, \Sigma} = \frac{q_{sol}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \approx -S \frac{dV}{dx} \left(a/2 \right)$ ce qui redonne le même

résultat

III.A.6- Par électroneutralité de l'ensemble du dispositif (et par antisymétrie par rapport au plan $x = 0$), on a :

$$q_{\text{elec}} = -q_{\text{sol}} = S \sqrt{8 \epsilon_0 \epsilon_r N_a c_0 k_B T} \operatorname{sh} \left(\frac{q U_0}{4 k_B T} \right)$$

Lorsque $U_0 \rightarrow 0$, on a : $\frac{q U_0}{4 k_B T} \ll 1$ et on peut effectuer un DL de l'expression :

$$q_{\text{elec}} \approx S \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r q^2 N_a c_0}{2 k_B T}} U_0$$

III.A.7- Par définition de la capacité : $C_{\text{GC}} = \frac{q_{\text{elec}}}{U_0} \approx S \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r q^2 N_a c_0}{2 k_B T}}$

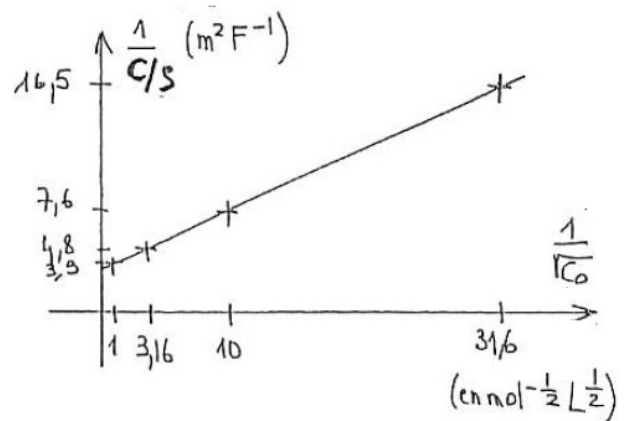
III.B- Confrontation à l'expérience : modèle de Stern.

III.B.1- Le mieux est de vérifier graphiquement que

$$\frac{1}{C/S} = f \left(\frac{1}{\sqrt{c_0}} \right) \text{ est bien une droite.}$$

Si on effectue à la calculatrice une régression linéaire des données, on obtient, avec les unités du tableau :

$$\frac{1}{C/S} = 3,50 + \frac{0,412}{\sqrt{c_0}}$$

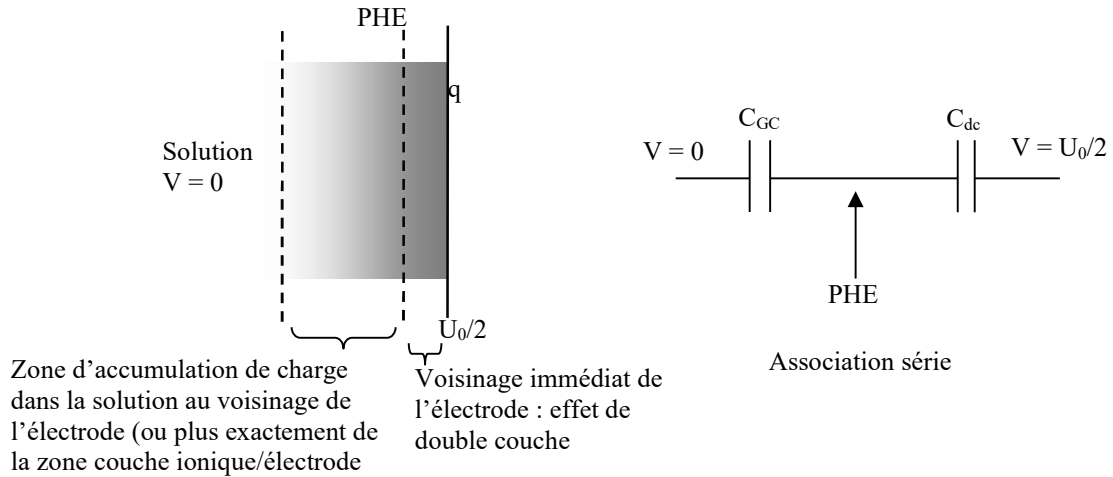


III.B.2- Le modèle de Helmholtz prévoit une capacité

indépendante de c_0 , mais cette capacité ne rend compte que de l'effet des doubles couches situées au voisinage immédiat des électrodes, et pas des effets liés à une éventuelle accumulation de charges au sein même de la solution ; ces effets de solution chargée, modélisés par Gouy et Chapman, conduisent quant à eux à une capacité évoluant comme la racine carrée de c_0 . Or, si les deux effets existent simultanément, les condensateurs qui les modélisent doivent par construction être associés en série (schéma ci-dessous) et leur prise en compte simultanée conduit donc à une capacité totale qui vérifie :

$$\frac{1}{C_{\text{TOT}}} = \frac{1}{C_{\text{dc}}} + \frac{1}{C_{\text{GC}}} = A + \frac{B}{\sqrt{c_0}}$$

ce qui est conforme aux résultats expérimentaux !



III.C– Longueur de Debye de l'électrolyte.

III.C1- La linéarisation de l'équation revient à écrire : $\text{sh}\left(\frac{qV}{k_B T}\right) \approx \frac{qV}{k_B T}$, ce qui suppose $\frac{qV}{k_B T} \ll 1$.

On a alors : $\frac{d^2 V}{dx^2} \approx \frac{2q^2 N_a c_0}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} V$ ou encore : $\frac{d^2 V}{dx^2} \approx \frac{1}{\lambda_D^2} V$ avec : $\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2q^2 N_a c_0}}$

On obtient des solutions de la forme : $V(x) \approx A \exp(x/\lambda_D) + B \exp(-x/\lambda_D)$

En imposant un potentiel impair ou encore $V(0) = 0$ (cf. question 1) il vient : $B = -A$ puis avec la condition limite $V(x = a/2) = U_0/2$, on obtient :

$$V(x) \approx \frac{U_0}{2} \frac{\text{sh}(x/\lambda_D)}{\text{sh}(a/2\lambda_D)}$$

Cette solution est tout à fait compatible avec la forme qualitative proposée à la question 1 ; pour obtenir une croissance très marquée au niveau des électrodes et un potentiel quasi nul au voisinage de $x = 0$, c'est-à-dire un très fort « ordre » dans la solution, il suffit que l'on ait :

$$\lambda_D \ll a.$$

III.C2– La **longueur de Debye** λ_D est celle exhibée à la question précédente. Plus cette longueur est faible, plus les ions sont tassés au voisinage des électrodes et conduisent à une variation brutale de V (« l'ordre domine ») ; plus elle est grande et plus la solution est homogène, le potentiel variant alors lentement spatialement (« le désordre domine »).

Or, on constate logiquement que λ_D **diminue** lorsque T **diminue** et lorsque le rapport qc_0/ϵ_r **augmente** ; en effet, une diminution de T est une diminution de l'agitation thermique, ce qui favorise le maintien des ions au voisinage des électrodes via les forces électriques (« diminution du désordre ») ; tandis qu'une augmentation du rapport qc_0/ϵ_r constitue une augmentation directe de l'intensité des forces électriques mises en jeu (« augmentation de l'ordre »).

Rq : Il n'y a pas lieu de commenter la dépendance de λ_D vis-à-vis de N_a et k_B car il s'agit de constantes fondamentales.

