

DEVOIR SURVEILLÉ MP* n°2
Samedi 18 octobre 2025 – Durée 4h

Problème 1 : Anneau de stockage pour molécules polaires (d'après X)

Le problème analyse le principe du piégeage dans une région restreinte de l'espace de molécules CH_3F qui possèdent un moment dipolaire électrique, en utilisant l'interaction avec un champ électrostatique inhomogène. De tels pièges permettent l'étude des collisions moléculaires ainsi que la construction de faisceaux moléculaires utilisés en nanolithographie et pour la réalisation de dépôts de surface. Les 3 parties de ce problème sont en grande partie indépendantes.

Données : permittivité du vide : $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

I. Hexapôle électrostatique

On étudie la possibilité de guider le mouvement de molécules polaires avec un système électrostatique formé de six électrodes cylindriques et parallèles $\{C_i, i = 1, 2, \dots, 6\}$ disposées aux sommets d'un hexagone régulier auquel elles sont orthogonales (figure 1).

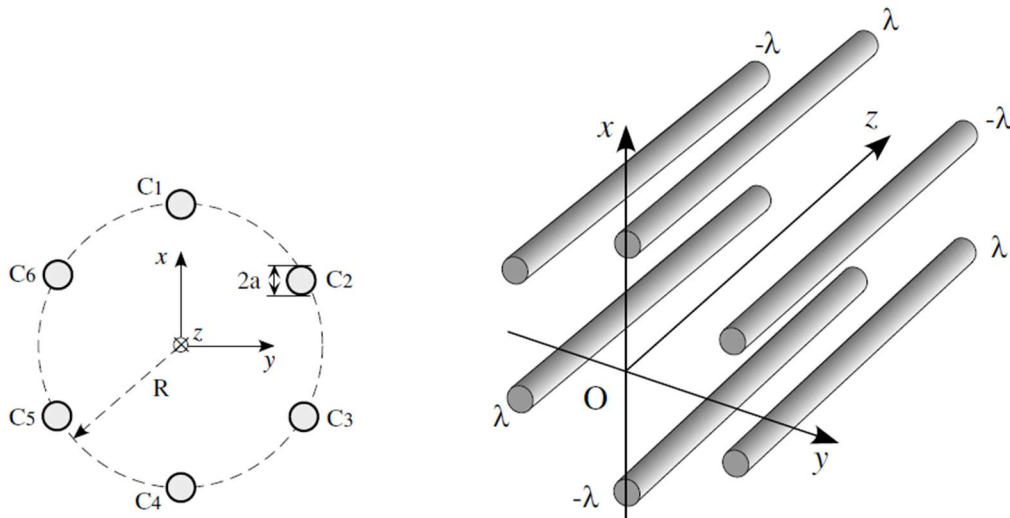


Figure 1

Leur rayon a est très inférieur au côté R de l'hexagone, $a \ll R$. Elles portent des densités linéiques de charge égales alternativement à λ ($\lambda > 0$) pour les électrodes impaires et $-\lambda$ pour les paires ; on considèrera que ces charges sont fixes et uniformément réparties à leur surface. On négligera les effets d'extrémités, l'ensemble pouvant être considéré comme invariant par translation selon l'axe central Oz du système. On utilisera un système de coordonnées cylindriques (r, θ, z) avec comme repère orthonormé $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_z)$.

1- Analyse des symétries

- 1a-** Quelles conclusions sur le champ $\vec{E}$ et le potentiel électrostatique V tire-t-on de l'invariance par translation du système ?
- 1b-** Considérer la symétrie par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe. Quelle propriété du champ électrique $\vec{E}$ en déduit-on ?
- 1c-** Même question pour l'un des trois plans passant par l'axe central et les axes de deux électrodes opposées.
- 1d-** Montrer que les trois plans passant par l'axe et à égale distance des électrodes sont équipotentiels.

1e- Quelle est la période angulaire d'invariance du système par rotation autour de l'axe Oz ? En déduire une expression générale du potentiel $V(r, \theta, z)$ sous forme d'une série.

2- Soit une électrode de densité linéique de charge λ . Déterminer le champ électrostatique créé par cette électrode en un point P à l'aide de la distance D de ce point à son axe ($D > a$). En déduire une expression du potentiel électrostatique correspondant.

3- On considère maintenant l'ensemble des électrodes du système. Montrer que, en le choisissant nul sur l'axe central, le potentiel électrostatique en un point P est donné par l'expression :

$$V(P) = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0} \ln \left(\frac{D_2 D_4 D_6}{D_1 D_3 D_5} \right)$$

où D_i désigne la distance de P à l'axe de l'électrode C_i .

4- Pour expliciter le potentiel en fonction des coordonnées de P, il est commode de considérer le plan xOy comme plan de représentation des nombres complexes. Le point P y est repéré par $\underline{Z} = x + iy = r.e^{i\theta}$, les axes des électrodes impaires le sont par $(R; jR; j^2R)$ et ceux des

électrodes paires par $(-R; -jR; -j^2R)$, avec $j = e^{\frac{2\pi}{3}}$ racine cubique de l'unité. Montrer que :

$$\frac{D_2 D_4 D_6}{D_1 D_3 D_5} = \left| \frac{R^3 + \underline{Z}^3}{R^3 - \underline{Z}^3} \right|$$

5- On s'intéresse à la partie centrale $r \ll R$. Montrer que le potentiel électrostatique y est donné

par $V(r, \theta, z) \approx \frac{\lambda}{\pi\epsilon_0} \left(\frac{r}{R} \right)^3 \cos(3\theta)$. Cette expression respecte-t-elle les symétries étudiées en question 1. ?

6- Déterminer les potentiels V_0 des électrodes impaires dans l'hypothèse $a \ll R$ en fonction de R; a et λ . Quel est celui des électrodes paires ?

7- On considère le système comme un condensateur, les trois électrodes impaires formant l'une des armatures, les trois paires l'autre. Déterminer la capacité par unité de longueur correspondante C.

Montrer que le potentiel électrostatique dans la partie centrale de l'hexapôle s'exprime simplement en fonction de cette capacité linéique et de la tension V_0 .

8- Application numérique. Calculer la capacité électrostatique par unité de longueur d'un hexapôle ayant $R = 2,5$ cm et $a = 2,5$ mm.

II. Mouvement de molécules polaires dans un hexapôle électrostatique

Dans cette partie, on analyse le mouvement de molécules, possédant un moment dipolaire permanent $\vec{d}$, dans le champ électrique de l'hexapôle électrostatique étudié en partie I. Dans le vide, les molécules, libres de tourner, ont un mouvement de rotation ; l'énergie et le moment cinétique correspondant sont quantifiés. Seul compte, pour le couplage avec le champ électrique, la projection

$d_{\text{eff}} = \vec{d} \cdot \frac{\vec{E}}{\|\vec{E}\|}$ du moment dipolaire sur la direction du champ électrique ; d_{eff} est une constante **positive**,

négative ou nulle, donnée pour chaque état moléculaire.

- 1- Rappeler l'expression générale de l'énergie potentielle d'un dipôle $\vec{d}$ dans un champ électrostatique $\vec{E}$. L'écrire à l'aide de d_{eff} .
- 2- Déterminer l'expression du champ électrostatique $\vec{E}(r, \theta, z)$ en coordonnées cylindriques dans la partie centrale de l'hexapôle (pour $r \ll R$). Expliciter l'expression de l'énergie potentielle puis celle de la force exercée par l'hexapôle électrostatique sur une molécule en fonction de son moment dipolaire effectif d_{eff} .
- 3- Montrer que l'équation différentielle régissant le mouvement d'une molécule de masse m dans le champ hexapolaire s'écrit sous la forme $m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -K \vec{r}$, où $\vec{r} = r \vec{e}_r$ et $K = 12 \frac{V_0}{\ln\left(\frac{2R}{3a}\right)} \frac{d_{\text{eff}}}{R^3}$.
À quelle condition sur le signe de d_{eff} le mouvement est-il périodique ? Quelle est alors la fréquence f_0 et la pulsation ω_0 correspondante ? Quel est le mouvement des molécules ayant d_{eff} de signe contraire ?
- 4- Résoudre cette équation différentielle pour un mouvement périodique d'une molécule située à l'instant $t = 0$ sur l'axe central et ayant une vitesse $\vec{v}(t=0) = v_{0x} \vec{e}_x + v_{0y} \vec{e}_y + v_{0z} \vec{e}_z$.

Un jet moléculaire effusif est généré à partir d'une enceinte contenant CH_3F gazeux, à température T , munie d'un orifice de sortie. Le jet est collimaté par un diaphragme de petit diamètre donnant pour direction moyenne du jet celle de l'axe central Oz de l'hexapôle.

- 5- Montrer que l'hexapôle permet de refocaliser (ramener sur l'axe) les molécules, en opérant une sélection selon le moment dipolaire. Préciser la distance de première refocalisation.
- 6- Dans un tel jet, la distribution des vitesses est donnée par l'expression
$$dN(v) = A v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv$$
où $dN(v)$ est le nombre de molécules qui ont le module de leur vitesse entre v et $v + dv$ et A un facteur ne dépendant que de la température.
Établir l'expression de la vitesse la plus probable du jet. La comparer à la vitesse quadratique moyenne dans l'enceinte.
- 7- Application numérique. On donne $R = 2,5 \text{ cm}$; $a = 2,5 \text{ mm}$; $V_0 = 50 \text{ kV}$ et $T = 140 \text{ K}$. On analyse le mouvement des molécules CH_3F ayant un moment dipolaire $|d_{\text{eff}}| = 3 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$.
- 7a- Calculer ω_0 .
- 7b- Calculer la position du premier point P (0, 0, 1) où les molécules, ayant la vitesse la plus probable du jet, sont refocalisées sur l'axe Oz.

III- Un anneau de stockage pour les molécules polaires

Pour stocker des molécules polaires dans une région limitée de l'espace, on modifie l'hexapôle étudié auparavant en courbant les électrodes pour les transformer en tores, tous de même axe Ox (figure 2) ; l'axe central de l'hexapôle est devenu un cercle de rayon ρ_T , et dans un plan méridien passant par Ox , les électrodes gardent la même position relative, aux sommets d'un hexagone régulier de côté R .

Lorsque le rayon du tore ρ_T est très grand par rapport au rayon de l'hexapôle R , on admettra qu'il n'y a pas, au voisinage du cercle central, de distorsion significative du champ électrostatique par rapport au cas linéaire étudié en partie II. Pour confiner le mouvement des molécules dans la région centrale du potentiel électrostatique, on interpose un diaphragme vertical, centré sur la circonférence $\rho = \rho_T$ du tore, qui laisse passer les molécules à travers un trou de rayon r_D .

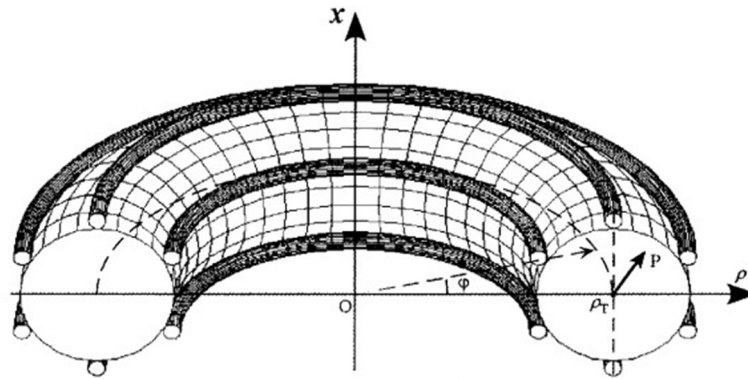


Figure 2

On utilise un système de coordonnées cylindriques (ρ, φ, x) .

- 1- En utilisant les résultats de la partie II, montrer que la force qui agit sur une molécule de moment dipolaire effectif d_{eff} a pour expression $\vec{F} = -K \left((\rho - \rho_T) \vec{e}_\rho + x \vec{e}_x \right)$. En déduire les trois équations différentielles qui régissent le mouvement des molécules dans le tore.

Dans la suite du problème on prendra
$$K = 12 \frac{V_0}{\ln\left(\frac{2R}{3a}\right)} \frac{d_{\text{eff}}}{R^3}$$

- 2- Montrer que le moment cinétique L_x des molécules par rapport à l'axe Ox est une constante de mouvement.

Expliciter en coordonnées cylindriques l'énergie mécanique totale $E(\rho, \dot{\rho}, \varphi, \dot{\varphi}, x, \dot{x})$ des molécules et montrer qu'elle est la somme de deux termes reliés respectivement au mouvement radial et angulaire et au mouvement selon Ox . Montrer que chacun de ces deux termes se conserve.

- 3- On analyse le mouvement des molécules qui suivent des trajectoires circulaires $\rho(t) = \rho_0$ dans le plan $x = 0$.

- 3a- Comparer ρ_0 à ρ_T et commenter le résultat obtenu (on étudiera en particulier les 2 états $K > 0$ et $K < 0$).

- 3b- Exprimer la vitesse radiale $v_\rho = \dot{\rho}$ en fonction du rayon de la trajectoire.

- 3c- Application numérique. On considère un anneau de stockage avec les caractéristiques suivantes : rayon moyen $\rho_T = 0,5 \text{ m}$, rayon de l'hexapôle $R = 2,5 \text{ cm}$ et rayon des électrodes $a = 2,5 \text{ mm}$. Les électrodes sont aux potentiels $\pm V_0$ avec $V_0 = 50 \text{ kV}$ et $r_D = 2,5 \text{ mm}$.

Représenter graphiquement la dépendance $v_\varphi = v_\varphi(\rho_0)$ pour les molécules qui suivent des trajectoires circulaires dans ce système. En déduire la valeur maximale $v_\varphi^{\max}$ de la vitesse pour laquelle le mouvement reste confiné à l'intérieur du tube torique de rayon r_D pour $|d_{\text{eff}}| = 3.10^{-30} \text{ C.m}$.

Dans toute la suite on ne s'intéressera qu'au cas $K > 0$

4- On analyse le mouvement des particules décrivant une trajectoire sur la surface cylindrique $\rho(t) = \rho_0$.

4a- Déterminer $x = x(t)$ dans le cas $K > 0$ (stable) pour les conditions initiales $x(t=0) = 0$ et $\dot{x}(t=0) = v_{x0}$

4b- Estimer la valeur maximale de la vitesse v_{x0} pour laquelle le mouvement reste confiné à l'intérieur du tube torique de rayon r_d . Représenter graphiquement la dépendance $v_{x0}^{\max} = v_{x0}^{\max}(\rho_0)$ en employant les valeurs données en 3.c).

5- On analyse le mouvement des molécules dans le plan ($\rho(t), \varphi(t), x = 0$). Les molécules sont injectées au centre de l'anneau $\rho(t=0) = \rho_T$ avec une vitesse initiale $\vec{v}(t=0) = v_{\varphi 0} \vec{e}_\varphi + v_{\rho 0} \vec{e}_\rho$ où $v_{\varphi 0}$ est inférieure à $v_\varphi^{\max}$ déterminé en 3c-.

5a- Montrer que l'énergie mécanique des molécules peut se mettre sous la forme

$$E = \frac{m \dot{\rho}^2}{2} + U_{\text{eff}}(\rho)$$
 où le dernier terme correspond à une énergie potentielle effective à expliciter.

5b- Montrer, en utilisant une représentation graphique, que le mouvement radial est contenu dans un intervalle $[\rho^{\min}, \rho^{\max}]$.

5c- Calculer la valeur maximale $v_{\rho 0}^{\max}$ de la vitesse radiale pour laquelle le mouvement reste confiné à l'intérieur du tube torique de rayon r_D pour une vitesse $v_{\varphi 0}$ donnée. Montrer que cela impose également une condition sur la valeur maximale $v_\varphi^{\max}$ plus stricte que celle déterminée en 3c-.

5d- Application numérique. Représenter graphiquement la dépendance $v_{\rho 0}^{\max} = v_{\rho 0}^{\max}(v_{\varphi 0})$ en utilisant les valeurs de 3c-.

6- Afin de remplir l'anneau de stockage des molécules, on utilise un jet moléculaire effusif dont l'axe de propagation est tangent à la circonférence $\rho = \rho_T$ du tore qui n'est pas sous tension initialement. Le jet est d'abord collimaté, puis un hexapôle linéaire le focalise sur la circonférence du tore. Le jet est périodiquement haché, et lorsqu'un paquet de molécules arrive sur la circonférence du tore, on applique les tensions de stockage $\pm V_0$.

6a- Expliquer l'effet du diaphragme de rayon r_D sur la distribution de vitesses du jet et son intérêt pour ce dispositif expérimental.

6b- Estimer à partir de **II 7-** et **III 5c-**, la probabilité pour qu'une molécule ayant un moment dipolaire effectif d_{eff} donné soit stockée dans l'anneau. Évoquer quelques possibilités pour augmenter cette probabilité.

Problème 2 : Etude d'une cellule conductimétrique (Extrait remanié de Centrale MP 2004)

Un conductimètre permet de mesurer la résistance entre deux électrodes métalliques immergées dans la solution étudiée. Les conductimètres doivent être alimentés en courant variable de valeur moyenne rigoureusement nulle afin d'éviter le phénomène de polarisation des électrodes. En effet, la conduction ionique s'accompagne de phénomènes électrostatiques parasites localisés au voisinage des électrodes. Ce sont ces phénomènes qui sont étudiés ici.

Pour traiter ce problème, on admettra les trois résultats suivants (cf. cours d'électromagnétisme de cette semaine et des semaines à venir...) :

- En tout point de la solution ionique, le champ électrique et le vecteur densité de courant sont liés par la relation suivante, appelée « **loi d'Ohm locale** » :

$$\vec{j} = \gamma \vec{E}$$

où γ est appelée **conductivité** de la solution et dépend des ions présents.

Pour des concentrations suffisamment faibles en ions, la conductivité γ d'une solution contenant plusieurs types d'ions de charges respectives $q_k = z_k e$ ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C) et de concentrations respectives c_k , peut se mettre sous la forme (cf. cours de chimie de MPSI) :

$$\gamma = \sum_k |z_k| c_k \lambda_k^0$$

Le coefficient λ_k^0 est caractéristique de la mobilité de l'ion de type k dans la solution et est appelé conductivité molaire limite de l'ion.

- Bien que le régime étudié soit un régime variable, on suppose dans tout le problème que les variations des grandeurs sont suffisamment **lentes** pour pouvoir utiliser les résultats de l'électrostatique. Cette approximation s'appelle « l'A.R.Q.S. électrique ». Plus précisément, toutes les formules d'électrostatique seront **prolongées en régime variable** en incluant la dépendance en temps des grandeurs, comme dans l'exemple suivant :

- * Le potentiel électrostatique V créé en un point M de l'espace à l'extérieur d'une sphère de rayon R , chargée avec la densité volumique ρ_0 , s'écrit :

$$V(r) = \frac{\rho_0 R^3}{3\epsilon_0 r}$$

- * Si cette sphère possède une densité volumique de charge lentement variable $\rho_0(t)$, le potentiel créé en M s'écrit alors :

$$V(r, t) = \frac{\rho_0(t) R^3}{3\epsilon_0 r}$$

- La cellule de mesure étudiée est immergée dans une solution aqueuse ; or la molécule d'eau possède un moment dipolaire électrique valeur élevée qui rend a priori l'étude des phénomènes électrostatique assez complexes. Nous admettrons qu'il est possible de prendre en compte simplement la présence de l'eau en raisonnant comme dans le vide mais en remplaçant **la permittivité du vide** $\epsilon_0 = 8,84 \cdot 10^{-12}$ USI par le **produit** $\epsilon_0 \cdot \epsilon_r$ où $\epsilon_r = 83$ (sans dimension) ; le coefficient ϵ_r est appelé permittivité relative de l'eau.

Note : Les trois parties du problème sont, dans une large mesure, indépendantes.

Partie I - Résistance d'une cellule de mesure.

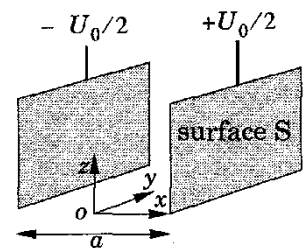
Deux électrodes métalliques, portées au potentiel $+U_0/2$ pour l'une et $-U_0/2$ pour l'autre, sont immergées dans une solution de chlorure de potassium à la concentration $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. On suppose, à ce stade, que la solution en régime stationnaire est électriquement neutre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

I.A - Calculer numériquement la conductivité γ de la solution en prenant garde à la cohérence des unités ; on donne : $\lambda^\circ(\text{K}^+) = 7,35 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$; $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7,63 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$

I.B – Comment les lignes de courant électrique au sein du liquide sont-elles liées au potentiel V et plus particulièrement aux surfaces équipotentielles ?

I.C - Cellule à électrodes planes parallèles.

On considère un premier type de cellule constituée d'un corps en verre ou en matière plastique supportant deux plaques de platine platiné (c'est-à-dire recouvert de platine finement divisé) parallèles, de surface S , placées en $x = \pm a/2$. On négligera les effets de bords en supposant que V ne dépend que de x .



I.C.1- Établir l'expression de $V(x)$ puis celle du champ électrique en tout point de l'espace inter-plaques.

I.C.2- En déduire l'intensité du courant traversant l'espace inter-plaques en fonction de U_0 .

I.C.3- Exprimer la résistance de la cellule notée R_{cell} .

On donne la loi d'Ohm locale : $\vec{j} = \gamma \vec{E}$ et le lien entre I et $\vec{j}$: $I_{\text{à travers } S} = \iint_{P \in S} \vec{j}(P) \cdot d\vec{S}_P \vec{n}(P)$

I.C.4- Application numérique : $a = 10 \text{ mm}$, $S = 1,0 \text{ cm}^2$.

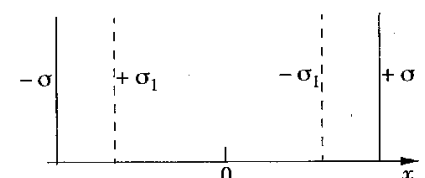
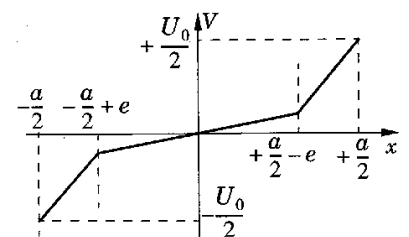
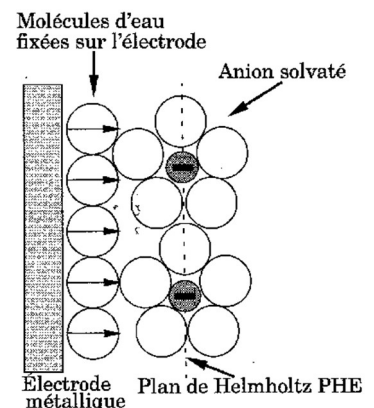
Partie II - Réponse d'une cellule à un échelon de tension : modèle de Helmholtz.

Comme indiqué dans l'introduction, la mesure de R_{cell} doit être effectuée en alimentant la cellule par une tension variable de valeur moyenne rigoureusement nulle, afin d'éviter un phénomène parasite appelé polarisation des électrodes.

Pour étudier ce phénomène, une cellule conductimétrique biplane comme celle décrite dans la partie II est soumise à un échelon de tension : la différence de potentiel entre les électrodes est nulle pour $t < 0$ et vaut U_0 pour $t > 0$. Après un bref passage de courant, on constate que la cellule devient isolante suite à une accumulation d'ions au voisinage des électrodes. Le modèle de double couche de Helmholtz décrit ci-dessous a pour but d'estimer le temps caractéristique τ de la cellule.

Selon ce modèle, le champ électrique intense qui règne au voisinage immédiat des surfaces métalliques oriente les moments dipolaires électriques des molécules d'eau (figure ci-contre). Il en résulte une couche moléculaire d'épaisseur $e \approx 10^{-9} \text{ m}$ qui empêche ensuite les ions, eux-mêmes solvatés, d'atteindre la surface chargée de l'électrode.

Dans ce contexte on suppose que les ions mis en mouvement par le champ électrique régnant en solution durant le régime transitoire s'accumulent sur deux plans, dénommés plans de Helmholtz (PHE), placés en $x = (a/2) - e$ et



$x = -(a/2) + e$. La figure ci-contre donne les variations du potentiel $V(x)$ au sein de la cellule, à un instant donné $t > 0$.

On adopte alors le modèle suivant pour rendre compte des faits expérimentaux : on assimile les plans de Helmholtz (PHE) à des surfaces chargées portant une densité superficielle de charges $\pm \sigma_1$ ($\sigma_1 > 0$), selon le schéma ci-contre. On note σ la densité superficielle de charge portée par l'électrode dont le potentiel est égal à $+U_0/2$. En dehors des PHE, la solution est supposée localement neutre et on néglige les effets de bord.

II.A - Commenter la courbe des variations du potentiel $V(x)$ dans la cellule. Représenter sur un schéma quelques lignes du champ électrique $\vec{E}$.

II.B – Démontrer l'expression du champ créé par un plan chargé, portant la densité surfacique de charge σ , de part et d'autre de ce plan. Que vaut la discontinuité du champ de part et d'autre du plan ? Commenter.

II.C - Exprimer le champ électrique dans chacun des trois domaines constituant la cellule en fonction des densités de charge σ et σ_1 ainsi que des constantes du problème.

II.D - Sachant que l'électrode située en $x = +a/2$ est portée au potentiel constant $+U_0/2$ pour $t > 0$, établir la relation liant les densités surfaciques $\sigma(t)$ et $\sigma_1(t)$.

II.E - À cause de l'accumulation des ions au voisinage des électrodes, on suppose isolante la couche située entre une électrode et son PHE. En revanche, le reste de la solution $-(a/2) + e \leq x \leq (a/2) - e$ est supposé conducteur de conductivité γ . En effectuant un bilan de charges sur le plan PHE en $x = (a/2) - e$ entre deux instants t et $t + dt$ très proches, établir l'équation différentielle vérifiée par $\sigma_1(t)$. Mettre en évidence le temps caractéristique τ .

II.F - Le modèle électrocinétique d'une cellule conductimétrique associe la résistance R_{cell} définie en I.D.3 et deux condensateurs de double couche, chacun ayant une capacité égale à C_{dc} . En exploitant l'expression de τ , donner l'expression de C_{dc} en fonction de ϵ_0 , ϵ_r , S et e . Ce résultat était-il prévisible ?

II.G - Calculer numériquement C_{dc} . Commenter ce résultat numérique en le comparant aux capacités des condensateurs que vous avez eu l'occasion d'utiliser en Travaux Pratiques. On prendra $S = 1 \text{ cm}^2$.

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

III.A - Modèle de Gouy et Chapman.

Contrairement à ce que montre l'expérience, le modèle de Helmholtz ne prévoit ni l'influence de la concentration en ions ni celle du potentiel de l'électrode sur la capacité de double couche. Gouy et Chapman ont élaboré en 1910 un modèle plus performant qui intègre l'agitation thermique de la solution et les phénomènes électriques.

On étudie toujours une solution de chlorure de potassium, dont la concentration est notée c_0 , en se limitant au seul cation K^+ et au seul anion Cl^- . Dans ce modèle, on considère que l'électroneutralité de la solution n'est plus vérifiée au voisinage de chaque électrode et que les concentrations $c_+(x)$ des cations et $c_-(x)$ des anions dépendent de x suivant la statistique de Boltzmann :

$$c_+(x) = c_0 \exp\left(-\frac{E_p^+(x)}{k_B T}\right) \quad \text{et} \quad c_-(x) = c_0 \exp\left(-\frac{E_p^-(x)}{k_B T}\right)$$

- $E_p^+(x)$ (respectivement $E_p^-(x)$) est l'énergie potentielle électrostatique d'un cation de charge q [respectivement d'un anion de charge $-q$] situé à l'abscisse x dans la solution.
- k_B est la constante de Boltzmann et T la température de la solution.
- c_0 est une concentration qui dépend de la température.

On s'intéresse alors au voisinage de l'électrode de droite, située dans le plan $x = + a/2$. On considère que dans la solution, loin de l'électrode, le potentiel est quasi nul, et que cette électrode est portée au potentiel $U_0/2$.

III.A.1- Schématiser la situation et proposer une allure du potentiel $V(x)$ dans la solution, pour $0 \leq x \leq a/2$. Pourquoi peut-on se limiter à l'intervalle $0 \leq x \leq a/2$ pour mener l'étude ? Que vaut rigoureusement $V(x=0)$? Comment expliquer que le potentiel soit quasi nul loin de l'électrode ?

III.A.2- Comment, à x fixé, la concentration c_+ [respectivement c_-] évolue-t-elle avec la valeur prise en x par E_p^+ [respectivement par E_p^-] ?

Quel effet une augmentation de température T a-t-elle sur la dépendance en x de c_+ et c_- ? Proposer une explication qualitative à ces comportements.

III.A.3- Donner, en fonction de $V(x)$, l'expression de la densité volumique de charges $\rho(x)$.

III.A.4- Quelle est l'équation différentielle du second ordre vérifiée par $V(x)$? En déduire par

intégration que :
$$\frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dx} \right)^2 \approx \frac{2N_a c_0 k_B T}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\text{ch} \left(\frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right) \quad \text{avec} \quad \text{ch}(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

III.A.5- Exprimer puis calculer l'intensité du champ électrique à la surface de l'électrode. On donne :

$N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$; $U_0/2 = 0,25 \text{ V}$; $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $T = 300 \text{ K}$.

Comparer au champ électrique exercé par le proton sur l'électron dans l'atome d'hydrogène, dont le rayon atomique vaut $0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

III.A.6- Exprimer la charge totale q_{sol} accumulée dans la solution entre $x = 0$ et $a/2$.

III.A.7- Quelle est l'expression de la charge q_{elec} portée par l'électrode métallique ? sa limite aux faibles valeurs de U_0 ?

III.A.8- Exprimer, dans le cadre du modèle de Gouy et Chapman et dans la limite des faibles tensions, la capacité C_{GC} de l'interface électrode - solution.

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

Des mesures portant sur l'interface Mercure - Fluorure de sodium ont fourni les données consignées dans le tableau ci-dessous. Les valeurs de capacité électrode - solution ont été ramenées à une surface unité de 1 m^2 .

c_0 en mol.L^{-1}	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$1,00$
C/S en F.m^{-2}	0,0605	0,131	0,207	0,257

III.B.1- Montrer que ces résultats expérimentaux s'accordent avec une relation du type :

$$\frac{1}{C} = A + \frac{B}{\sqrt{c_0}}.$$

III.B.2- Justifier cette loi expérimentale en associant, comme le fit le chimiste Stern, le modèle de Helmholtz à celui de Gouy et Chapman.

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

Lorsque la température est assez élevée, l'équation du second ordre sur le potentiel, obtenue à la question III.A.4-, peut être linéarisée.

III.C.1- Effectuer la linéarisation et discuter la forme de la solution de l'équation ainsi obtenue, en particulier l'accord qualitatif avec l'allure proposée à la question IV.A.1).

III.C.2- On appelle longueur de Debye la longueur caractéristique des variations du potentiel au voisinage de l'électrode, notée λ_D . Exprimer cette longueur en fonction des données et commenter.