II.A - Étude préliminaire : longueur de Debye dans un électrolyte

Soit un électrolyte à la température T, globalement neutre, constitué d'une solution aqueuse contenant majoritairement des ions Na^+ et Cl^- avec un nombre de cations Na^+ par unité de volume uniforme.
La permittivité de l'électrolyte est notée ε.

On introduit dans cet électrolyte une plaque isolante chargée négativement ; les charges liées à la plaque sont réparties de manière uniforme sur sa surface. La plaque est confondue avec le plan $x = 0$ et l'électrolyte occupe le demi-espace $x > 0$. Les effets de bord sont négligés. Loin de la plaque, la densité des ions Na^+ et Cl^- est n.

II.A.1) Représenter qualitativement sur un schéma la répartition des ions dans l'électrolyte. Que peut-on dire de la densité volumique de charge électrique dans une région proche de la plaque ?

À présent, les densités volumiques des ions Na^+ et Cl^- en un point M sont notées respectivement $n_+(M)$ et $n_-(M)$. Ces ions obéissent à la loi de Fick avec des coefficients de diffusion D_+ pour Na^+ et D_- pour Cl^-.

II.A.2) Exprimer les vecteurs densités de courant volumique électrique $\overrightarrow{j_{D+}}$ et $\overrightarrow{j_{D-}}$ associés respectivement à la diffusion des ions Na^+ et Cl^-.

II.A.3) Soumis à un champ électrostatique $\vec{E}$, un ion acquiert une vitesse limite $\mu_{ion}\vec{E}$ où le coefficient μ_{ion} est sa mobilité. Les mobilités de Na^+ et Cl^- sont notées μ_+ et μ_-. Donner les expressions des vecteurs densités de courant volumique électrique $\overrightarrow{j_{e+}}$ et $\overrightarrow{j_{e-}}$ associés à l'action du champ électrostatique $\vec{E}$ respectivement sur les ions Na^+ et Cl^-.

II.A.4) Écrire les équations de Maxwell de l'électrostatique dans l'électrolyte, en présence d'une densité volumique de charge ρ due à un déséquilibre local entre le nombre de cations et le nombre d'anions ; on admettra que la prise en compte de la permittivité de l'électrolyte consiste à remplacer par ε la permittivité ε_0 du vide. Montrer que tout champ électrostatique $\vec{E}$ dérive d'un potentiel scalaire ψ. On écrira dans la suite $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}\,\psi$.

Par la suite, on se place dans le cadre unidimensionnel, c'est-à-dire que tous les champs eulériens ne dépendent plus que de l'abscisse x (coordonnée cartésienne normale à la plaque chargée) : $\vec{E} = E(x)\vec{e}_x$; $\psi = \psi(x)$; $n_+ = n_+(x)$; $n_- = n_-(x)$.

II.A.5) On suppose que l'équilibre est réalisé.

a) Écrire pour chaque ion, une relation simple valable à l'équilibre, entre son vecteur densité de courant volumique électrique de diffusion et son vecteur densité de courant volumique électrique dû à l'action du champ électrostatique. En déduire, pour chaque ion, l'équation différentielle liant sa densité volumique au potentiel électrostatique $\psi(x)$.

b) Déterminer la loi de variation de la densité volumique de chaque ion en fonction de $\psi(x)$. Le potentiel électrostatique sera supposé nul loin de la plaque :

$$\psi(\infty) = \lim_{x \to +\infty} \psi(x) = 0.$$

c) En utilisant la relation d'Einstein qui relie la mobilité d'un ion à son coefficient de diffusion $\mu_\pm / D_\pm = \pm e/k_B T$, où e est la charge élémentaire, k_B est la constante de Boltzmann et T la température de l'électrolyte, montrer que les densités volumiques de ions peuvent finalement s'écrire :

$$n_+(x) = n\exp\left(-\frac{e\psi(x)}{k_B T}\right) \quad \text{et} \quad n_-(x) = n\exp\left(+\frac{e\psi(x)}{k_B T}\right).$$

Quel nom donneriez-vous à ces lois de variation ?

II.A.6) On désire déterminer la densité volumique de charge électrique $\rho(x)$ à l'équilibre.

a) Exprimer $\rho(x)$ en fonction de $\psi(x)$, n, e, k_B et T. Simplifier cette expression dans l'hypothèse où $|e\psi(x)| \ll k_B T$. Dans la suite de cette partie, on utilisera l'expression simplifiée de $\rho(x)$.

b) Déduire de l'une des équations de Maxwell, une équation différentielle liant $\rho(x)$ à $\psi(x)$.

c) En déduire l'équation différentielle vérifiée par $\psi(x)$. On fera apparaître une longueur caractéristique λ, appelée *longueur de Debye*, que l'on exprimera en fonction de e, n, ε (permittivité de l'électrolyte), k_B et T.

d) Résoudre l'équation différentielle précédente sachant que $E(x = 0^+) = \sigma_{eff}/\varepsilon$ où σ_{eff} représente la densité surfacique de charge de la plaque.
On exprimera la solution $\psi(x)$ en fonction de x, λ, ε et σ_{eff} (que l'on ne cherchera pas à déterminer). Vérifier que $\sigma_{eff} < 0$.

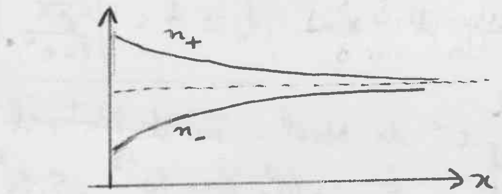
e) En déduire la loi de variation de la densité volumique de charge $\rho(x)$.
Exprimer la charge Q_{volume} de l'électrolyte.
Exprimer la charge $Q_{surface}$ de la plaque puis vérifier que la charge Q_{volume} globalement attirée par la plaque est l'opposée de la charge $Q_{surface}$ portée par la plaque.

À quelle distance caractéristique de la plaque peut-on considérer que le potentiel électrostatique et la densité volumique de charge électrique sont négligeables ?

Centrale PC 08

II.A.1)

La plaque chargée ⊖ va attirer les ions ⊕ en son voisinage, alors que loin d'elle cet effet sera inexistant.
La concentration des charges ⊕ sera plus élevée que celle des charges ⊖ au voisinage de la plaque ; les deux concentrations se retrouvent égales loin de la plaque



II A.2). $\vec{j}_{D+}$ = "densité de courant volumique élec"
= e × densité de courant vol. de matière

. Loi de Fick : densité de courant vol. de mat = $-D\,\overrightarrow{\text{grad}}\,n$

donc $\boxed{\vec{j}_{D^+} = -eD_+\overrightarrow{\text{grad}}\,n_+}$ $\boxed{\vec{j}_{D^-} = eD_-\overrightarrow{\text{grad}}\,n_-}$

II A.3) Relation $\vec{j} = nq\vec{v}$
donc $\vec{j}_{e+} = n_+ e\vec{v}_+$ et $\vec{j}_{e-} = n_-(-e)\vec{v}_-$

L'énoncé dit "l'ion acquiert une vitesse limite $\mu\vec{E}$"

càd $\vec{v}_+ = \mu_+\vec{E}$ et $\vec{v}_- = \mu_-\vec{E}$

d'où $\boxed{\vec{j}_{e+} = n_+ e\mu_+\vec{E}}$ et $\boxed{\vec{j}_{e-} = -n_- e\mu_-\vec{E}}$

II A 4) $\boxed{\text{div}\,\vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon}}$

$\boxed{\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{E} = \vec{0} \text{ en statique}}$

or $\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{grad}}\ ) = 0$ donc $\vec{E}$ dérive d'un gradient
(analogie avec $\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{v} = \vec{0}$ donc $\vec{v} = \overrightarrow{\text{grad}}\,\phi$ pour l'écoulement irrotationnel)

II A.5. a) A l'équilibre le vecteur densité de courant électrique est globalement nul.

Donc
pour ⊕	$\vec{j}_{D+} + \vec{j}_{e+} = \vec{0}$
pour ⊖	$\vec{j}_{D-} + \vec{j}_{e-} = \vec{0}$

on déduit : $-eD_+\frac{\partial n_+}{\partial x} + n_+ e\mu_+ E = 0$

$$eD_-\frac{\partial n_-}{\partial x} - n_- e\mu_- E = 0$$

Avec $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}\,\psi$: $E = -\frac{\partial \psi}{\partial x}$

d'où
$$\boxed{\begin{gathered}\frac{\partial n_+}{\partial x} + \frac{\mu_+ n_+}{D_+}\frac{\partial \psi}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial n_-}{\partial x} + \frac{\mu_- n_-}{D_-}\frac{\partial \psi}{\partial x} = 0\end{gathered}}$$

II A.5. b) Chaque équa. diff. peut être vue comme équ. à 2 variables n et ψ en simplifiant par ∂x.

$dn + \frac{\mu n}{D}d\psi = 0 \longrightarrow \frac{dn}{n} = -\frac{\mu}{D}d\psi$

d'où $\left[\ln n\right]_x^{x\to\infty} = -\frac{\mu}{D}\left[\psi\right]_x^{x\to\infty}$

Avec $n(\infty) = n$ cité dans l'intro du II A

$\ln\frac{n}{n(x)} = -\frac{\mu}{D}(0 - \psi(x))$ ou $n(x) = n\exp\left(-\frac{\mu}{D}\psi(x)\right)$

Pour ⊕	$n_+(x) = n\exp\left(-\frac{\mu_+}{D_+}\psi(x)\right)$
Pour ⊖	$n_-(x) = n\exp\left(-\frac{\mu_-}{D_-}\psi(x)\right)$

II A.5. c) Avec $\frac{\mu_\pm}{D_\pm} = \pm\frac{e}{k_BT}$ on a $\boxed{\begin{gathered}n_+(x) = n\exp\left(-\frac{e\psi(x)}{k_BT}\right) \\ n_-(x) = n\exp\left(+\frac{e\psi(x)}{k_BT}\right)\end{gathered}}$

Statistique de Boltzmann

II.A.6. a) $\rho = e(n_+ - n_-) = ne\left(\exp\left(-\frac{e\psi}{k_BT}\right) - \exp\left(\frac{e\psi}{k_BT}\right)\right)$

$\boxed{\rho = -2ne\,\text{sh}\frac{e\psi}{k_BT}}$

si $|e\psi| \ll k_BT$ alors $\text{sh}\,\alpha \simeq \alpha$ $\boxed{\rho \simeq -\frac{2ne^2\psi(x)}{k_BT}}$

II A.6. b) Eq$^{\circ}$ de Poisson $\boxed{\Delta\psi + \frac{\rho}{\varepsilon} = 0}$
(provient de $\text{div}\,\vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon}$ et $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}\,\psi$)

ici $\boxed{\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\rho}{\varepsilon} = 0}$

II.A.6.c) Remplacer ρ $\frac{d^2\psi}{dx^2} - \frac{2ne^2\psi}{k_BT\varepsilon} = 0$

Soit $\boxed{\lambda = \sqrt{\frac{k_BT\varepsilon}{2ne^2}}}$ alors $\boxed{\frac{d^2\psi}{dx^2} - \frac{\psi}{\lambda^2} = 0}$

II. A.6.d) $\psi = Ae^{\frac{x}{\lambda}} + Be^{-\frac{x}{\lambda}}$
Mais l'électrolyte occupant le $\frac{1}{2}$ espace $x > 0$, on ne peut concevoir $\psi \xrightarrow[x\to\infty]{} \infty$ donc $A = 0$

De plus la condition aux limites est $E(x=0) = \frac{\sigma_{eff}}{\varepsilon}$

or $E = -\frac{d\psi}{dx}$ donc $+\frac{B}{\lambda} = \frac{\sigma_{eff}}{\varepsilon}$

Finalement $\boxed{\psi(x) = \frac{\lambda \sigma_{eff}}{\varepsilon} \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)}$

La plaque est chargée $\ominus$ donc $\sigma_{eff} < 0$

On le vérifie du fait que $\rho > 0$ (cf courbe II A1) puisque $n^+ > n^-$, d'où $\psi < 0$ car ρ et ψ sont de signe opposé, d'où $B < 0$ d'où $\sigma_{eff} < 0$

II A.6.c) Eq de Poisson $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{\rho}{\varepsilon} = 0$

$$\boxed{\rho = -\frac{\sigma_{eff}}{\lambda} \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)}$$ Rq : $\rho > 0$

La charge dans l'électrolyte est $Q_{volume} = \int_{x=0}^{\infty} \rho S dx$

soit $Q_{volume} = -\frac{\sigma_{eff}}{\lambda} S \int_0^{\infty} e^{-\frac{x}{\lambda}} dx = -\frac{\sigma_{eff} S}{\lambda} \left[\frac{e^{-\frac{x}{\lambda}}}{-\frac{1}{\lambda}}\right]_0^{\infty} = -\sigma_{eff} S > 0$

La plaque est recouverte d'ions de densité surfacique σ_{eff} en $x = 0^+$ ce qui correspond à la charge $Q_{surface} = \sigma_{eff} S < 0$

On a $Q_{volume} + Q_{surface} = 0$ ce qui traduit que la charge globalement attirée par la plaque Q_{volume}, est l'opposée de la charge $Q_{surface}$ portée par la plaque

ψ et ρ sont en $e^{-\frac{x}{\lambda}}$; donc négligeables à partir de la distance λ de la plaque