

SESSION 2013

---

AGRÉGATION  
CONCOURS EXTERNE

Section : PHYSIQUE-CHIMIE  
Option : PHYSIQUE

PROBLÈME DE PHYSIQUE

Durée : 6 heures

---

*Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.*

*L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.*

*Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.*

*De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.*

**NB :** *La copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

**Tournez la page S.V.P.**

# Électro-osmose : principe et applications

Ce problème aborde quelques aspects et applications du transport de liquide aux interfaces. La première section décrit les propriétés électrostatiques au voisinage d'une surface chargée dans une solution d'électrolyte. L'énoncé fournit explicitement les éléments de cette section nécessaires pour la suite du problème. La deuxième section porte sur les phénomènes électrocinétiques induits par une surface chargée en solution. La troisième section étudie une application de ces phénomènes à la conversion d'énergie. Les deux premières parties de cette dernière section sont indépendantes de la section 2.

## Données :

Charge de l'électron :	$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
Énergie thermique à 20 °C :	$k_B T = 4,0 \times 10^{-21} \text{ J}$
Nombre d'Avogadro :	$\mathcal{N}_A = 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante diélectrique de l'eau à 20 °C :	$\varepsilon = 7,1 \times 10^{-10} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
Viscosité dynamique de l'eau à 20 °C :	$\eta = 1,0 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$
Produit ionique de l'eau à 20 °C :	$\text{p}K_e = 14$

## Quelques notations :

$c_0$	concentration molaire d'un soluté ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
$n_0 = 10^3 \mathcal{N}_A c_0$	concentration numérique (nombre de molécules/d'ions par unité de volume) associée à la concentration molaire $c_0$
$l_B$	longueur de Bjerrum
$l_D$	longueur de Debye
$l_G$	longueur de Gouy
$\sigma$	densité surfacique de charge
$m^*$	mobilité
$D$	coefficient de diffusion
$\tilde{\mu}$	potentiel électrochimique
$V, \phi$	potentiels électrostatiques

Dans toutes les applications numériques demandées, on considèrera que la température de la solution est égale à 20 °C.

## Formulaire :

$$\cosh x = 1 + 2 \sinh^2 \left( \frac{x}{2} \right) \quad ; \quad \int \frac{dx}{\sinh x} = \ln \left( \tanh \left( \frac{x}{2} \right) \right)$$

Les notations  $\sinh$ ,  $\cosh$  et  $\tanh$  sont utilisées pour désigner respectivement les fonctions sinus hyperbolique, cosinus hyperbolique et tangente hyperbolique.

# 1 – Surface chargée en solution aqueuse.

La plupart des surfaces qui sont plongées dans l'eau se chargent du fait de l'adsorption d'ions présents à l'état de trace dans l'eau ou de la dissociation de groupements chimiques portés par la surface lorsqu'ils sont en contact avec l'eau. Dans cette première partie, on s'intéresse au potentiel électrostatique et à la concentration en ions au voisinage d'une surface plongée dans une solution aqueuse et portant une densité surfacique de charge électrostatique  $\sigma_0$ .

Les ions en solution dans l'eau sont ici considérés comme immergés dans un milieu diélectrique de constante diélectrique  $\varepsilon = \varepsilon_o \varepsilon_r$ . On se limitera dans tout le problème au cas d'ions monovalents, sauf à la question 1.1.2.

Loin de la surface considérée, l'eau est un liquide électriquement neutre. On note  $n_0$  la concentration numérique (nombre d'ions par  $m^3$ ) commune aux ions positifs et négatifs dans l'eau. On note  $c_0 = 10^{-3} n_0 / \mathcal{N}_A$  la concentration molaire ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) commune aux ions positifs et négatifs dans l'eau. On supposera que  $c_0$  et  $\sigma_0$  sont indépendantes.

On définit tout d'abord quelques échelles caractéristiques de longueur.

## 1.1. Longueur de Bjerrum

1.1.1. On définit la longueur de Bjerrum  $l_B$  comme la distance entre deux ions pour laquelle leur énergie d'interaction électrostatique est égale à l'énergie des fluctuations thermiques  $k_B T$ .

a) Rappeler l'expression de l'énergie potentielle d'interaction électrostatique entre deux ions identiques monovalents en solution dans l'eau.

b) Exprimer  $l_B$  en fonction de  $k_B T$ ,  $e$  et  $\varepsilon$ .

c) Calculer la valeur de  $l_B$  à  $20^\circ\text{C}$ . On exprimera le résultat en nanomètres.

d) Calculer la distance moyenne  $d_o$  entre ions de même nature et plus proches voisins dans une solution de concentration  $c_0 = 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Comparer  $d_o$  à la longueur de Bjerrum. Qu'en concluez-vous?

## 1.1.2. Longueur de Bjerrum pour des ions de valence $Z$

a) Exprimer la longueur de Bjerrum  $l_B(Z)$  lorsque les ions ont tous même valence  $Z$ .

b) Calculer la concentration ionique  $c(Z)$ , en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , d'une solution aqueuse dans laquelle les ions de même charge et plus proches voisins sont en moyenne à la distance  $l_B(Z)$ .

c) Donner les valeurs de  $c(Z)$  pour  $Z = 1$  et  $Z = 2$ . Qu'en concluez-vous?

Dans toute la suite du problème, on se limitera à des solutions aqueuses ne contenant que des ions monovalents et on notera  $l_B$  la longueur de Bjerrum correspondante.

## 1.2. Longueur de Debye

On définit la longueur de Debye comme  $l_D = \sqrt{\varepsilon k_B T / 2n_0 e^2}$ .

**1.2.1.** Déterminer l'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction électrostatique entre une boule de rayon  $r$  qui ne contiendrait que des ions monovalents de même signe en concentration  $n_0$ , et un ion monovalent situé à la surface de cette boule. On exprimera cet ordre de grandeur en fonction de  $e, \varepsilon, r$  et de la densité d'ions  $n_0$  en solution. En déduire une interprétation physique de  $l_D$ .

**1.2.2.** Donner les valeurs de  $l_D$  dans l'eau à 20 °C correspondant à des concentrations molaires  $c_0 = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $c_0 = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On exprimera les résultats en nanomètre.

**1.2.3.** *Longueurs de Debye et de Bjerrum dans l'eau pure*

- Exprimer  $n_0$  en fonction de  $l_B$  et  $l_D$ .
- Quelle est la valeur  $c_0$  de la concentration en ions de l'eau idéalement pure à 20 °C ?
- En déduire la valeur de la longueur  $l_D$  dans l'eau pure à 20 °C.

## 1.3. Longueur de Gouy

**1.3.1.** On considère un corps solide plongé dans l'eau. Ce corps porte une densité surfacique de charge uniforme  $\sigma_0$ . On suppose que le champ électrostatique à l'intérieur du corps est nul. Donnez la direction et la norme du champ  $\vec{E}_s$  régnant dans l'eau au voisinage immédiat de la surface chargée.

**1.3.2.** On définit la longueur de Gouy comme  $l_G = 2\varepsilon k_B T / \sigma_0 e$ . On notera que  $l_G$  est algébrique.

- Donner une interprétation physique de  $l_G$ .
- Exprimer  $\sigma_0$  en fonction de  $l_G, e$ , et  $l_B$ .

**1.3.3.** On considère une densité surfacique de charge  $\sigma_0 = 2,5 \text{ mC}\cdot\text{m}^{-2}$ , représentative de la charge de surface de la silice à  $\text{pH} = 7$ .

- Donner la valeur correspondante de  $l_G$ . On exprimera le résultat en nanomètre.
- Quelle est la distance moyenne entre charges sur cette surface ? On supposera que les charges sont monovalentes.

#### 1.4. Potentiel électrostatique dans la solution

On considère une solution d'électrolyte de concentration numérique  $n_0$  (nombre d'ions monovalents identiques par unité de volume) en contact avec une surface qui acquiert une densité surfacique de charge supposée uniforme  $\sigma_0$ . On cherche à déterminer la répartition de charges dans la solution liée à la présence de cette surface chargée.

Pour ce faire, lorsque la solution est suffisamment diluée, on remplace l'interaction coulombienne entre ions dans le fluide, de constante diélectrique  $\varepsilon$ , par l'action d'un potentiel électrostatique extérieur  $V(\vec{r})$  satisfaisant la loi de Poisson :

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\varepsilon} = -\frac{en_+(\vec{r}) - en_-(\vec{r})}{\varepsilon}, \quad (1)$$

où  $n_+(\vec{r})$  et  $n_-(\vec{r})$  sont les concentrations numériques des ions positifs et négatifs au point  $\vec{r}$ .

Les ions sont donc supposés n'avoir aucune interaction entre eux ni avec le fluide, et être soumis seulement au potentiel  $V(r)$ .

**1.4.1.** A quelle condition sur  $n_+(r)$  et  $n_-(r)$  cette approximation vous semble-t-elle raisonnable ? Pourquoi ?

**1.4.2.** En utilisant la loi de répartition de Boltzmann, exprimer les densités  $n_+(\vec{r})$  et  $n_-(\vec{r})$  en fonction de  $V(\vec{r})$ . On prendra un potentiel de référence nul à très grande distance de la surface.

**1.4.3.** On définit le potentiel électrostatique adimensionné  $\tilde{V}(\vec{r}) = eV(\vec{r})/k_B T$ .

a) Donner la valeur numérique de l'échelle de potentiel  $k_B T/e$  à 20 °C.

b) Montrer que  $\tilde{V}(\vec{r})$  est solution de l'équation différentielle :

$$\Delta \tilde{V} = \frac{1}{l_D^2} \sinh \tilde{V}$$

**1.4.4.** On note  $Oz$  l'axe perpendiculaire à la surface dirigé vers la solution, l'origine  $z = 0$  coïncidant avec un point de la surface.

a) Expliquer pourquoi, au voisinage immédiat de la surface, on peut considérer que le potentiel  $\tilde{V}$  ne dépend que de la coordonnée  $z$ .

b) Donner l'équation différentielle vérifiée par  $\tilde{V}(z)$ . Par quelle échelle de longueur pourrait-on dimensionner  $z$  pour rendre cette équation sans dimension ?

c) Préciser les conditions aux limites satisfaites par  $d\tilde{V}/dz$ . On exprimera ces conditions exclusivement en fonction de longueur(s) introduite(s) précédemment.

**1.4.5.** On suppose dans un premier temps que  $|\tilde{V}(z)| \ll 1$  dans la solution.

- a) Établir l'expression du potentiel réduit  $\tilde{V}(z)$ .
- b) En déduire l'expression du potentiel réduit  $\tilde{V}_s$  de la surface.
- c) Quelle est la taille caractéristique de la couche de fluide chargée au voisinage de la surface  $z = 0$  ?

1.4.6. On suppose maintenant que le potentiel réduit  $\tilde{V}(z)$  ne vérifie pas  $|\tilde{V}(z)| \ll 1$ .

- a) En utilisant les conditions aux limites satisfaites par  $d\tilde{V}/dz$ , montrer que le potentiel réduit  $\tilde{V}_s$  de la surface vérifie la relation :

$$\sinh\left(\frac{\tilde{V}_s}{2}\right) = \frac{l_D}{l_G} \quad (2)$$

- b) Donnez la valeur du potentiel de surface réduit  $\tilde{V}_s$  et du potentiel réel  $V_s$  d'une surface portant une charge  $\sigma_0 = 2,5 \text{ mC} \cdot \text{m}^{-2}$  dans une solution de concentration molaire  $c_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Conclure quant à l'hypothèse  $|\tilde{V}(z)| \ll 1$  envisagée à la question 1.4.5.

- c) Établir l'expression du potentiel réduit  $\tilde{V}(z)$ .
- d) Donnez une expression approchée de  $\tilde{V}(z)$  lorsque  $z \gg l_D$ .
- e) Tracez l'allure de  $\ln(\tilde{V}(z))$  en fonction de  $z$ .
- f) En utilisant la loi de Poisson (1), déterminer la charge totale du liquide contenu dans un cylindre de section unité et compris entre  $z = 0$  et  $z = \infty$ . Quelle est l'origine de cette charge ?
- g) Exprimez les densités  $n_+(z)$  et  $n_-(z)$  d'ions positifs et négatifs. Quelle est la densité la plus importante et où se situe-t-elle ? Calculez la concentration maximale associée pour  $c_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $\sigma_0 = 2,5 \text{ mC} \cdot \text{m}^{-2}$ . Qu'en concluez-vous concernant l'approximation effectuée au début de la section 1.4 ?

*En résumé, la surface du solide plongée dans une solution électrolytique acquiert une charge surfacique  $\sigma_0$ . Il apparaît, à l'équilibre, au voisinage de la surface, une couche de fluide chargée dont l'épaisseur est déterminée par la concentration en électrolyte de la solution. En dehors de cette couche de faible épaisseur, la solution est localement neutre.*

## 2 – Transport au voisinage d'une surface chargée

On considère une surface solide plane, portant une charge surfacique uniforme  $\sigma_o$ , au contact d'une solution d'un électrolyte de concentration numérique  $n_0$  (nombre d'ions monovalents identiques par unité de volume). Les ions en solution sont mobiles et, en l'absence d'écoulement, la densité de flux d'ions de type  $i$  ( $i = +$  ou  $i = -$ ) au point  $\vec{r}$  s'écrit :

$$\vec{J}_i(\vec{r}) = -D_i \vec{\nabla} n_i(\vec{r}) + n_i(\vec{r}) m_i^* \vec{F}, \quad (3)$$

où  $m_i^*$  est la mobilité de l'ion  $i$  et  $\vec{F}$  est la force s'exerçant au point  $\vec{r}$  sur un ion de type  $i$ .

Dans la suite les solutions étudiées sont suffisamment diluées pour que l'on puisse négliger toute variation de  $D_i$  ou  $m_i^*$  avec la densité d'ions  $n_i$ .

### 2.1. Transport des ions en solution

**2.1.1.** Interpréter chacun des deux termes du membre de droite de la relation (3). Que représente  $D_i$  et quelle est sa dimension ?

**2.1.2.** Les ions sont placés dans un potentiel  $V(\vec{r})$ . On notera  $q = ie$  leur charge.

a) Exprimer la force s'exerçant sur un ion.

b) Quelle est la condition satisfaite par  $\vec{J}_i$  à l'équilibre ? En déduire une relation entre  $n_i(\vec{r})$  et  $V(\vec{r})$ .

c) En utilisant la loi de répartition de Boltzmann, établir une relation entre  $m_i^*$  et  $D_i$ .

**2.1.3.** On définit le potentiel électrochimique  $\tilde{\mu}_i$  d'un ion de type  $i$  par

$$\tilde{\mu}_i = k_B T \ln n_i + qV$$

Expliciter la densité de flux de l'ion considéré en fonction de son potentiel électrochimique.

**2.1.4.** On définit le rayon hydrodynamique d'un ion par  $r_H = 1/6\pi\eta m_i^*$ , où  $\eta$  est la viscosité dynamique du liquide. Calculer le rayon hydrodynamique des ions  $K^+$  ( $D_{K^+} = 1,96 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) et celui des ions  $Cl^-$  ( $D_{Cl^-} = 2,03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ).

Dans la suite on considèrera que les ions positifs et négatifs ont même rayon hydrodynamique.

**2.1.5.** On souhaite exprimer la conductivité  $\gamma_0$  d'une solution en fonction du rayon hydrodynamique de ses ions. On suppose pour cela que la solution a une concentration numérique uniforme  $n_0$ , de sorte que les concentrations en ions positifs et négatifs sont  $n_+ = n_- = n_0$ . Les ions ont même mobilité  $m^*$ . On applique un champ électrique uniforme  $\vec{E}$  à la solution.

a) Exprimer la densité de flux de charges  $\vec{J}_e$  en fonction de  $\vec{J}_+$  et  $\vec{J}_-$ .

b) Exprimer la conductivité  $\gamma_0$  de la solution en fonction de  $n_0$ ,  $m^*$  et  $e$ ; puis en fonction de  $l_D$ ,  $r_H$ ,  $\eta$ ,  $\epsilon$  et  $k_B T$ .

## 2.2. Écoulement électro-osmotique

Un champ électrostatique uniforme  $\vec{E} = E \vec{e}_x$  est appliqué parallèlement à la surface, au moyen d'électrodes disposées à cet effet. Loin de la surface, un courant électrique uniforme s'établit, dirigeant les anions vers l'anode et les cations vers la cathode. On suppose que les électrodes (réservoirs) consomment et fournissent les espèces nécessaires de sorte que la concentration en ions reste uniforme et égale à  $n_0$  au cœur du liquide ( $z \gg l_D$ ).

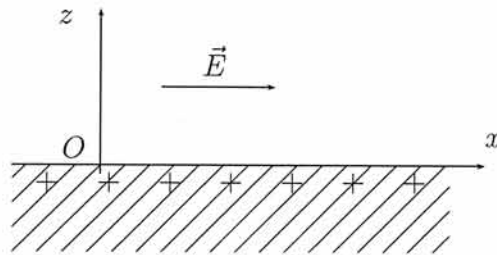


FIGURE 1 – Surface chargée dans une solution d'électrolytes, soumise à un champ électrostatique

### Étude du potentiel dans la solution

Les conditions appliquées au système étant stationnaires et invariantes selon  $x$  et  $y$ , on recherche un transport satisfaisant ces propriétés.

**2.2.1.** Donner l'expression du potentiel  $V_\infty(x) = V(x, z \gg l_D)$  au cœur du liquide, en prenant  $V_\infty(0) = 0$ .

**2.2.2.** Rappeler l'équation de conservation satisfaite par les densités de flux d'ions  $\vec{J}_+(\vec{r})$  et  $\vec{J}_-(\vec{r})$ . En déduire que  $\vec{J}_+ \cdot \vec{e}_z$  et  $\vec{J}_- \cdot \vec{e}_z$  sont identiquement nuls.

**2.2.3.** Concentrations numériques en ions positifs et négatifs

a) Montrer que le potentiel électrochimique des ions ne dépend que de  $x$ .

b) Exprimer  $\tilde{\mu}_\pm(x) = \tilde{\mu}_\pm(x, z \gg l_D)$  pour chaque type d'ion.

c) Exprimer  $n_\pm(x, z)$  en fonction de  $n_0$  et  $\phi = V(x, z) - V_\infty(x)$  pour chacun des ions.

**2.2.4.** Équation différentielle vérifiée par  $\phi$ ; potentiel de surface



a) Établir l'équation différentielle régissant les variations de  $\phi$ . Précisez les conditions aux limites qui s'appliquent. On admettra dans la suite que  $\phi$  ne dépend pas de  $x$ .

b) Montrer que le potentiel de la surface est  $V(x, 0) = V_\infty(x) + V_s$ , où  $V_s$  est donné par l'équation (2).

### Étude de l'écoulement électro-osmotique

Dans la couche au voisinage de la surface, le fluide chargé est soumis à une force électrostatique, liée au champ électrostatique uniforme  $\vec{E} = E \vec{e}_x$ , ce qui induit un écoulement dit électro-osmotique. On rappelle l'équation de Navier-Stokes de la dynamique des fluides newtoniens incompressibles :

$$\rho_m \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right) = -\vec{\nabla} P + \vec{f} + \eta \Delta \vec{v} \quad ; \quad \text{div } \vec{v} = 0 \quad (4)$$

où  $\rho_m$  est la masse volumique,  $P$  la pression du fluide et  $\vec{f}$  la force par unité de volume qui lui est appliquée. On négligera dans la suite l'influence du champ de pesanteur.

**2.2.5.** Exprimer la force par unité de volume intervenant dans l'équation de Navier-Stokes en fonction de la densité volumique de charge  $\rho$  du fluide. Expliciter  $\rho$  en fonction de  $\varepsilon$  et  $d^2\phi/dz^2$ .

**2.2.6.** Dans un premier temps, le gradient de pression horizontal appliqué au fluide est nul. On note  $P_0$  la valeur de la pression au cœur du fluide pour  $z \gg l_D$ . On cherche une solution stationnaire de l'équation (4) sous la forme d'un écoulement parallèle à la surface :  $\vec{v} = v_x(x, z) \vec{e}_x$ . Montrer que  $v_x$  est indépendant de  $x$ .

**2.2.7.** Établir l'équation différentielle satisfaite par  $v_x(z)$ . Exprimer cette équation en fonction de  $\eta$ ,  $\varepsilon$ ,  $E$  et  $d^2\phi/dz^2$ .

**2.2.8.** *Relation entre le champ de vitesse  $v_x(z)$  et  $\phi(z)$*

a) Préciser la condition limite satisfaite par le taux de cisaillement  $\frac{\partial v_x(z)}{\partial z}$  en  $z \gg l_D$ .

b) En déduire que le champ de vitesse  $v_x(z)$  est, à une constante additive près, proportionnel au potentiel électrostatique  $\phi$ .

**2.2.9.** On utilise comme condition limite du champ de vitesse sur la surface du solide la condition de non-glissement  $v_x(0) = 0$ .

a) Donner l'expression complète de  $v_x(z)$ .

b) Exprimer la vitesse électro-osmotique atteinte loin de la surface  $v_{EO} = v_x(z = \infty)$  en fonction de  $E$ ,  $\varepsilon$ ,  $\eta$  et  $V_s$ .

c) Exprimer  $v_x(z)$  en fonction de  $\phi(z)$ ,  $V_s$  et de  $v_{EO}$ , et représenter l'allure du profil de vitesse en indiquant la ou les distance(s) caractéristique(s) de ce profil.

Dans la suite on pose :

$$v_{EO} = -\frac{\varepsilon\zeta}{\eta}E, \quad (5)$$

où  $\zeta$  est appelé potentiel zeta de la surface dans l'électrolyte de concentration  $n_0$ .

### 2.2.10. Comparaison entre l'écoulement électro-osmotique et l'écoulement de Poiseuille

On considère un écoulement électro-osmotique entre deux surfaces chargées avec la même densité surfacique  $\sigma_0$ , de même taille (de largeur  $w$  selon  $Oy$  et de longueur  $L$  selon  $Ox$ ), séparées d'une distance  $h \gg l_D$ . Il n'existe pas de gradient de pression selon la direction  $Ox$ .

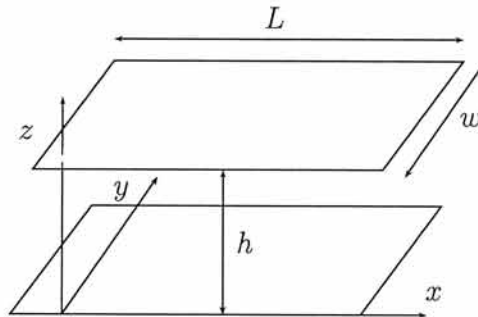


FIGURE 2 – Géométrie de l'écoulement

a) Représenter l'allure du profil de vitesse entre les deux plans. En déduire l'expression du débit volumique approché  $Q_1$  à travers une section du canal.

On souhaite comparer cet écoulement à un écoulement de Poiseuille de géométrie identique. Il s'agit d'un écoulement stationnaire unidimensionnel d'un fluide newtonien et incompressible de viscosité dynamique  $\eta$  entre deux plans fixes distants de  $h$ , de longueur  $L$  et de largeur  $w \gg h$ . L'écoulement est généré par une différence de pression entre  $x = 0$  et  $x = L$ , notée  $\Delta P = P(0) - P(L) > 0$  et est de la forme  $\vec{v} = v(z)\vec{e}_x$ . La résolution de l'équation de Navier-Stokes conduit aux résultats suivants :

- le profil de vitesse est parabolique :  $v(z) = \frac{\Delta P}{2L\eta}z(h - z)$  ;
- le débit volumique à travers la section  $\mathcal{A} = wh$  s'exprime par

$$Q_2 = \frac{wh^3}{12\eta} \frac{\Delta P}{L}$$

b) Comparer l'écoulement électro-osmotique à l'écoulement de Poiseuille (profil des vitesses, débit volumique). Commenter l'influence de la hauteur  $h$  du canal.

c) On ajoute maintenant à l'écoulement électrosmotique un gradient de pression selon la direction  $Ox$  comme dans l'écoulement de Poiseuille présenté précédemment. Donner l'expression du débit volumique  $Q$  à travers la section. Justifier cette expression.

### 2.3. Mesure du potentiel zeta par suivi de courant

On utilise une méthode de suivi de courant pour mesurer le potentiel zeta de la surface interne d'un capillaire. Ce capillaire a une longueur  $L = 20$  cm et un diamètre  $2r$  de l'ordre de la centaine de micromètres. On trempe ses extrémités dans deux béchers de concentrations molaires respectives en électrolyte monovalent  $c_0$  et  $0,9 c_0$ . Le capillaire est rempli de la solution de concentration  $0,9 c_0$ . A l'instant  $t = 0$ , une d.d.p.  $\Delta V = 1000$  V est appliquée entre les deux béchers, et on mesure le courant  $I(t)$  parcourant le capillaire en fonction du temps. Le graphe de  $I(t)$  est reporté sur la figure 3.

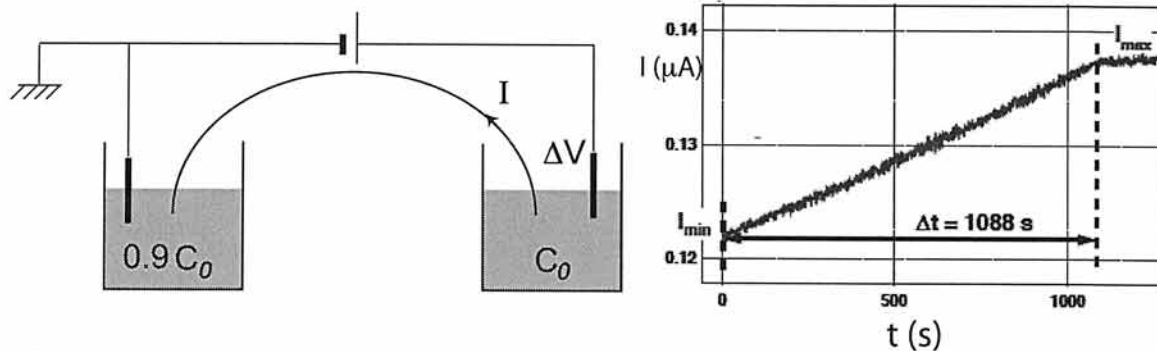


FIGURE 3 – À gauche : dispositif expérimental permettant de mesurer  $I(t)$ ; un capillaire connecte les deux béchers. À droite : courant  $I(t)$  traversant le capillaire.

**2.3.1.** Évaluer numériquement la variation de l'intensité  $I$  au cours de l'expérience. À quoi peut-on attribuer cette variation ?

**2.3.2.** Déterminer l'ordre de grandeur du temps caractéristique de diffusion des ions d'un bécher à l'autre. Comparer au temps caractéristique d'évolution de l'intensité et conclure.

**2.3.3.** Expliquer la forme du graphe : pourquoi l'intensité varie-t-elle linéairement avec le temps ? Pourquoi prend-elle brutalement une valeur constante au bout de  $\Delta t$  ? À quoi correspond ce temps ?

**2.3.4.** On mesure  $\Delta t = 1088$  s. La concentration  $c_0$  utilisée est faible et on assimile la viscosité de la solution à celle de l'eau. Pourquoi peut-on supposer que la norme du champ électrique  $E$  est quasiment uniforme dans le capillaire ?

Déterminer la valeur de ce champ électrique  $E$ , la valeur de la vitesse électro-osmotique  $v_{EO}$ , et du potentiel  $\zeta$  de la surface interne du capillaire.

**2.3.5.** Quel est le signe de la charge de surface du capillaire ?

**2.3.6.** Peu après  $\Delta t$ , on inverse la d.d.p. appliquée aux béchers. Comment varie  $I(t)$  ? Représenter  $I(t)$ .

## 2.4. Courant d'écoulement.

On reprend la surface chargée en solution étudiée dans la partie 1 du problème, en l'absence de champ électrique :  $\vec{E} = \vec{0}$ . On applique au liquide un cisaillement uniforme  $\dot{\gamma}$  de sorte que la vitesse du fluide au voisinage de la surface est  $\vec{v}(\vec{r}) = v_x(z)\vec{e}_x = \dot{\gamma}z\vec{e}_x$ .

**2.4.1.** Exprimer la densité du courant électrique  $\vec{j}_e(z) = j_e(z)\vec{e}_x$  engendrée par l'écoulement en fonction de  $z$ ,  $\dot{\gamma}$ ,  $d^2V/dz^2$  et  $\varepsilon$ .

**2.4.2.** En déduire l'expression de l'intensité du courant  $dI_e/dy$  par unité de longueur transverse  $dy$  en fonction de  $\varepsilon$ ,  $\dot{\gamma}$  et  $V_s$ .

**2.4.3.** La surface considérée est la surface interne d'un canal rectiligne de longueur  $L$ , de largeur  $w$  selon  $Oy$  et de hauteur  $h$  selon  $Oz$ . On suppose que les tailles transversales  $w$  et  $h$  sont très petites devant  $L$  et très grandes devant  $l_D$  :  $l_D \ll w \ll L$  et  $l_D \ll h \ll L$ . L'écoulement résulte d'un gradient uniforme de pression appliqué au fluide :  $\vec{\nabla}P = (dP/dx)\vec{e}_x$ .

a) Exprimer l'intensité du courant  $I_e$  dans le canal en fonction de  $w, h, \varepsilon, \dot{\gamma}$  et  $V_s$ .

b) Que représente la contrainte tangentielle  $\tau = \eta \frac{\partial v_x}{\partial z}$  ?

c) Exprimer la force exercée par le liquide compris entre les sections d'abscisse  $x$  et  $x + dx$  sur la surface solide, en fonction de la contrainte tangentielle  $\tau$  à l'interface.

d) Effectuer un bilan des forces s'exerçant sur le fluide compris entre ces deux sections.

e) En déduire l'expression du courant d'écoulement  $I_e$  en fonction de  $w, h, \varepsilon, V_s, \eta$  et  $dP/dx$ .

**2.4.4.** Évaluer l'ordre de grandeur du courant d'écoulement généré dans un canal de section  $wh = 1 \text{ mm}^2$  par un gradient de pression de  $100 \text{ mbar}\cdot\text{mm}^{-1}$  (on rappelle que  $1 \text{ mbar} = 1 \text{ hPa}$ ).

**2.4.5.** On rajoute maintenant dans ce canal un champ électrique selon  $Ox$  :  $\vec{E} = -(dV/dx)\vec{e}_x$ . Exprimer l'intensité  $I$  du courant électrique total traversant la section du canal en fonction de  $I_e, dV/dx, \gamma_0, w$  et  $h$ . Justifier votre expression.

### 3 – Conversion d'énergie

On considère ici un ensemble de  $N$  canaux disposés en parallèle et connectant deux réservoirs  $R_1$  et  $R_2$ . Les canaux sont semblables entre eux, de longueur  $L$ , d'épaisseur  $h$  et de largeur  $w \gg h$ . Du fait de la charge de surface portée par les parois des canaux, l'écoulement de liquide et le transport de charges électriques sont couplés. Le débit volumique  $Q$  de liquide et l'intensité  $I$  du courant électrique qui parcourent chaque canal sont reliés aux différences de pression et de potentiel dans les réservoirs  $R_1$  et  $R_2$  par les relations de transport :

$$Q = \frac{A}{L}(\alpha\Delta P + \beta\Delta V)$$

$$I = \frac{A}{L}(\beta\Delta P + \gamma\Delta V)$$

où  $A = wh$  est l'aire de la section des canaux. Dans cette partie,  $P + \Delta P$  et  $V + \Delta V$  désignent les valeurs de la pression et du potentiel dans  $R_1$  lorsque leurs valeurs dans  $R_2$  sont  $P$  et  $V$ . On suppose que les réservoirs ont la même température  $T$  égale à  $20^\circ\text{C}$ .

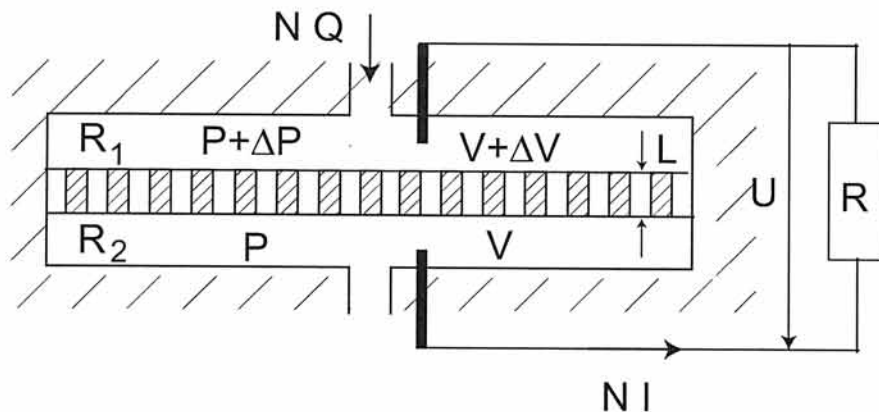


FIGURE 4 – Représentation en coupe du dispositif de conversion d'énergie

On se placera dans la limite où la taille des canaux est grande devant la longueur de Debye  $h \gg l_D$

#### 3.1. Expressions des constantes de couplage

Donner les expressions de  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  en fonction des grandeurs introduites dans la section 2.

Que représente  $\gamma$  ?

On utilise ce système pour convertir de l'énergie mécanique en énergie électrique. Pour ce faire, on maintient une pression  $P + \Delta P$  fixée dans  $R_1$  et on connecte les deux réservoirs à un circuit électrique au moyen de deux électrodes (figure 4). On note  $U = -\Delta V$  la d.d.p. disponible aux bornes du système fluide. Dans ce qui suit, le circuit électrique se résume à une résistance  $R$ . On pose  $x = -\Delta V/\Delta P$ .

### 3.2. Étude énergétique du générateur équivalent

On étudie d'abord les principales caractéristiques de la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique effectuée par ce dispositif.

**3.2.1.** Montrer que le système fluide se comporte comme un générateur. Donner l'expression de sa force électromotrice  $e$  et de sa résistance interne  $r$ . Représenter le schéma électrique équivalent au circuit. Commentez l'expression de  $r$  obtenue.

**3.2.2.** Exprimer la puissance mécanique  $\mathcal{P}_m$  consommée par le générateur ainsi que la puissance électrique  $\mathcal{P}_e$  qu'il fournit, en fonction de  $x$ ,  $\Delta P$ ,  $N\mathcal{A}/L$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

**3.2.3.** Quelle est la puissance dissipée  $\mathcal{P}_d$  dans le système fluide ? On pose  $y = \beta^2/\alpha\gamma$ . Montrez que  $0 \leq y \leq 1$ .

**3.2.4.** La charge  $\Delta P$  est maintenue constante.

a) Préciser le domaine de variation de  $x$  lorsque la résistance du circuit varie entre  $R = 0$  et  $R \gg r$ .

b) Pour quelle valeur  $x_1$  de  $x$  la puissance électrique fournie  $\mathcal{P}_e$  est-elle maximale ? À quelle valeur  $R_1$  de  $R$  correspond-elle ?

### 3.3. Étude du rendement

**3.3.1.** Définir le rendement  $\lambda$  de la conversion d'énergie. Exprimer  $\lambda$  en fonction de  $x$ .

**3.3.2.** Pour quelle valeur  $x_2$  de  $x$  le rendement est-il maximal ? Montrer que le rendement maximal  $\lambda_m = \lambda(x_2)$  est donné par :

$$\lambda_m = \frac{(1 - \sqrt{1 - y})^2}{y} \quad (6)$$

**3.3.3.** Donner l'expression  $\lambda_1(y)$  du rendement en fonction de  $y = \beta^2/\alpha\gamma$  lorsque la condition de puissance maximale  $x = x_1$  est réalisée.

**3.3.4.** Tracer  $\lambda_m(y)$  et  $\lambda_1(y)$  en fonction de  $y$  sur un même graphe. Quel rendement maximal obtient-on pour  $y = 0,9$  ? Commenter.

### 3.4. Densité de puissance

Une caractéristique importante d'un dispositif de production d'énergie est la densité de puissance électrique fournie. Ici la puissance est ramenée à l'aire de la surface du système dans la direction transverse aux flux. La section totale des  $N$  canaux disposés en parallèle occupe une fraction  $\psi$  de cette surface.

**3.4.1.** Donner l'expression de la densité de puissance  $\Pi$  fournie par le dispositif.

**3.4.2.** Exprimer la densité maximale de puissance  $\Pi_m$  obtenue pour  $x = x_1$  en fonction de  $\psi, \Delta P, L, \alpha$  et  $y$ .

### 3.5. Dimensionnement

Il est donc nécessaire d'obtenir  $y$  suffisamment grand afin que le rendement et la puissance surfacique récupérée soient importants.

**3.5.1.** Établir l'expression de  $y$  en fonction du potentiel  $\zeta$  réduit  $\tilde{\zeta} = e\zeta/k_B T$ , de  $l_D, l_B, h$ , et du rayon hydrodynamique  $r_H$  des ions.

**3.5.2.** Les canaux ont une longueur  $L = 1,0$  mm et une hauteur  $h = 200$  nm. Le potentiel de la surface dans une solution de chlorure de potassium de concentration  $c_0 = 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup> est  $V_s = -75$  mV.

La différence de pression appliquée vaut  $\Delta P = 10$  bar =  $1,0 \times 10^6$  Pa.

- Calculer le rendement maximal  $\lambda_m$ .
- Calculer la densité de puissance maximale  $\Pi_m$  pour  $\psi = 0,5$ .
- Commentez la valeur de  $\Pi_m$  obtenue. On pourra la comparer aux puissances surfaciques récupérables par des dispositifs photovoltaïques en introduisant les ordres de grandeurs nécessaires.
- Sur quels facteurs peut-on jouer pour améliorer le rendement du dispositif?

**3.5.3.** On remplace la solution de chlorure de potassium par une solution d'acétate de lithium de même concentration. Le coefficient de diffusion des ions lithium est  $D_{\text{Li}^+} = 1,03 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> et celui des ions acétate  $D_{\text{Ac}^-} = 1,08 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> à 20 °C. On suppose que la charge de surface ne change pas.

- Que deviennent le rendement  $\lambda_m$  et la densité de puissance  $\Pi_m$ ?
- Quels sont les effets qui ne sont pas pris en compte dans l'expression de  $y$ , et comment modifient-ils le comportement du dispositif?