

ANNALES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE TOULOUSE Mathématiques

GÉRARD GAGNEUX, OLIVIER MILLET

*Sur le système de Nernst-Planck-Poisson-Boltzmann résultant de
l'homogénéisation par convergence
à double échelle*

Tome XXIII, n° 1 (2014), p. 1-24.

http://afst.cedram.org/item?id=AFST_2014_6_23_1_1_0

© Université Paul Sabatier, Toulouse, 2014, tous droits réservés.

L'accès aux articles de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse Mathématiques » (<http://afst.cedram.org/>), implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://afst.cedram.org/legal/>). Toute reproduction en tout ou partie de cet article sous quelque forme que ce soit pour tout usage autre que l'utilisation à fin strictement personnelle du copiste est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

cedram

Article mis en ligne dans le cadre du
Centre de diffusion des revues académiques de mathématiques
<http://www.cedram.org/>

Sur le système de Nernst-Planck-Poisson-Boltzmann résultant de l’homogénéisation par convergence à double échelle

GÉRARD GAGNEUX, OLIVIER MILLET⁽¹⁾

ABSTRACT. — The Nernst-Planck-Poisson-Boltzmann system is used to describe the evolution of ionic concentrations and electrocapillarity effects in porous media. The nonlinear Poisson-Boltzmann equation defines the electric potential and the electrical double layer coupling the equations for the evolution charge distributions. Our main focus is to study such nonstationary model problems in periodic microstructures when important phenomena occur on the boundaries of the pores (transfer of chloride ions in cementitious materials and resulting damages by corrosion, e.g.). We apply a powerful homogenization technique (two-scale convergence) in order to obtain an efficient modelling at a macroscopic scale. The well-posedness of the homogenized system is proved and some qualitative properties of the global solution are shown to be satisfied (energy law, entropy law in the weak sense of Liapounov functions, stationary states).

RÉSUMÉ. — Le système d’évolution de Nernst-Planck-Poisson-Boltzmann modélise les transferts ioniques en milieu poreux saturé en prenant en compte des interactions électrocapillaires au contact du substrat. Ce modèle présente un intérêt particulier en génie civil pour étudier la dégradation par corrosion des matériaux cimentaires, à structure micro-locale périodique, sous l’effet des ions chlorures. Les techniques d’homogénéisation sont alors un outil puissant pour élaborer un modèle macroscopique équivalent en vue d’optimiser les programmes coûteux de maintenance et de réhabilitation des constructions dégradées par corrosion. On montre que le système fortement couplé obtenu est bien posé au sens d’Hadamard dans un cadre

(*) Reçu le 27/06/2012, accepté le 26/01/2013

⁽¹⁾ Laboratoire des Sciences de l’Ingénieur pour l’Environnement (LASIE) FRE-CNRS 3474 Université de La Rochelle Avenue Michel Crépeau 17042 La Rochelle Cedex 1 – France
olivier.millet@univ-lr.fr, gerard.maryse.gagneux@gmail.com

Article proposé par Mohamed Lemou.

fonctionnel hilbertien et on établit diverses propriétés descriptives (loi de conservation de l'énergie, loi d'entropie en relation avec la notion de fonction de Liapounov, solutions stationnaires et asymptotiques, etc.).

1. Introduction et motivation de l'étude

Le système d'équations aux dérivées partielles d'évolution de Nernst-Planck-Poisson-Boltzmann associé   des conditions de bord et de Cauchy modélise les transferts ioniques en milieu poreux saturé en prenant en compte des interactions électrocapillaires au contact du substrat (phénomènes de double couche électrique). Introduisant une décomposition des concentrations des espèces ioniques en une concentration c_+ des cations et c_- des anions, on obtient classiquement la formulation du système en transcrivant les deux équations de transfert ionique associées   l'équation couplée de Poisson-Boltzmann régissant le potentiel électrique et l'effet de double couche électrique. Ces modèles présentent un intérêt particulier en génie civil pour étudier la dégradation par corrosion des matériaux cimentaires sous l'effet des ions chlorures (environnements marins, effets du gaz carbonique). De tels matériaux (béton, mortier, pâte de ciment) présentent une structure micro-locale périodique et donc, les techniques d'homog n sation sont un outil puissant pour élaborer un modèle macroscopique en vue d'optimiser les programmes coûteux de maintenance et de réhabilitation des constructions dégradées par corrosion.

L'objet de cette étude est de déduire de la connaissance des comportements dans la structure micro-locale d'un milieu poreux l'expression macroscopique du système d'évolution de Nernst-Planck-Poisson-Boltzmann par homog n sation selon la méthode de convergence   double échelle. L'intérêt de cette approche est de disposer d'un outil rigoureux permettant de considérer des non-linéarités. L'effet de double couche électrique est modélisé par une relation bijective non linéaire entre la densité surfacique de charges et le potentiel de surface énoncée par l'équation de Grahame. Il donne lieu   l'échelle macroscopique   l'apparition d'un « terme étrange » de source ou de puits dans le milieu poreux, selon le signe du potentiel, gardant la mémoire de la géométrie micro-locale et proportionné   l'aire de l'interface solide-fluide dans la cellule périodique de référence. Le phénomène présente une analogie forte avec d'autres modèles des milieu poreux en ingénierie p toli re lorsqu'il s'agit de prendre en compte le fait que la partie superficielle intérieure de la roche-magasin joue un rôle de réacteur chimique ou bien lors d'effets d'adsorption, voire de désorption, pour l'effet Soret, lorsque le gradient géothermique est la cause de migrations différenciées des espèces chimiques ([5], [6], [7]).

2. Présentation du problème

2.1. Le cadre général

Désignant par Ω un ouvert connexe borné de R^d à frontière $\partial\Omega$ lipschitzienne, on introduit les espaces $V = H^1(\Omega)$ et $H = L^2(\Omega)$, espaces de Hilbert munis des produits scalaires usuels, l'injection de V dans H étant compacte et à image dense. On identifie classiquement H l'espace-pivot à son dual topologique de sorte que V' , le dual de V s'identifie à un sur-espace de H et l'on note $\langle \cdot, \cdot \rangle$ le crochet de la dualité V', V . Pour des couples de fonctions régulières, ce crochet de dualité coïncide avec le produit scalaire usuel de $L^2(\Omega)$.

On introduit en outre pour cadre des problèmes d'évolution paraboliques en formulation forte (cf. [19], chap. 3, [20]) l'espace

$$\left\{ v \in L^2([0, T]; H^1(\Omega)), \frac{\partial v}{\partial t} \in L^2([0, T]; L^2(\Omega)) \right\},$$

espace de Hilbert pour sa topologie naturelle, identifié à $H^1(Q)$ en notant $Q =]0, T[\times \Omega$, et l'on sait que l'injection de $H^1(Q)$ dans $C^0([0, T]; H)$ est continue moyennant le choix convenable d'un représentant, l'injection de $H^1(Q)$ dans $L^2([0, T]; H)$, identifié à $L^2(Q)$ par le théorème de Fubini, étant compacte ([20], p. 57).

Comme il est usuel en homogénéisation, on désigne par Y le cube unité de référence $[0, 1]^d$ et Y_s un ouvert de Y de frontière régulière Γ ; on note $Y_f = Y \setminus \overline{Y_s}$ et on convient de garder les notations Y, Y_s et Y_f pour désigner leurs extensions à R^d tout entier par Y -périodicité. Introduisant une suite généralisée ε de réels positifs convergeant vers 0, on définit le volume libre à la circulation des fluides par

$$\Omega_\varepsilon = \left\{ x \in \Omega, \frac{x}{\varepsilon} \in Y_f \right\}$$

et sa frontière intérieure à Ω , surface $(d-1)$ -dimensionnelle et périodique

$$\Gamma_\varepsilon = \left\{ x \in \Omega, \frac{x}{\varepsilon} \in \Gamma \right\}.$$

On se place dans un cadre réaliste (Y_s et Y_f \mathcal{L}^d - non négligeables) avec les propriétés nécessaires de connectivité et de régularité des bords. La porosité connectée est notée $\Phi = \frac{\mathcal{L}^d - \text{mes}(Y_f)}{\mathcal{L}^d - \text{mes}(Y)}$.

La constante diélectrique du milieu libre (resp. solide) est notée κ_f (resp. κ_s) ce qui permet d'introduire la fonction d'hétérogénéité électrique

$$\kappa = \kappa_f \chi_{Y_f} + \kappa_s \chi_{Y_s}$$

avec la possibilit e de prendre κ_f et κ_s d ependant de x , $\kappa_f > 0$, $\kappa_s \geq 0$, pour des milieux très hétérogènes.

De façon générale, on note $V_\varepsilon = H^1(\Omega_\varepsilon)$, puis $H^1(Q_\varepsilon)$, $L^\infty(Q_\varepsilon)$, *etc.*, les expressions fonctionnelles devenues d ependantes de ε .

Dans ce qui suit, le potentiel électrique total, résultant de l'action conjuguée de l'évolution de la répartition intérieure des charges dans leurs migrations, de l'effet de double couche électrique et, le cas échéant, d'un champ extérieur, est noté Ψ_ε^* .

La relation bijective entre la densité surfacique de charges σ et le potentiel de surface est donnée par l'équation de Grahame issue de la théorie de Gouy-Chapman (*cf.* [8], [15], [16], p. 474). En conséquence, le phénomène d'adsorption au contact du substrat est modélisé, pour une classe très générale de formulations de la densité surfacique de charges σ , par la condition mêlée de Fourier-Robin non linéaire (*cf.* [2], [5], [6], [7], [14], p.12-13) avec un choix de signe qui respecte le fait que des potentiels positifs créent des densités surfaciques négatives et vice versa, sous la forme, si $\kappa_s = 0$ (cas particulier d'un substrat non conducteur)

$$\begin{aligned} \kappa_f \frac{\partial}{\partial n} \Psi_\varepsilon^*(t, x) &= \varepsilon \sigma(\Psi_\varepsilon^*(t, x)) \quad , \quad x \in \Gamma_\varepsilon, t > 0, \\ \text{via la loi d'état : } \sigma(\Psi_\varepsilon^*(t, x)) &= -\lambda\left(\frac{x}{\varepsilon}\right) \tau(\Psi_\varepsilon^*(t, x)), \quad x \in \Gamma_\varepsilon, t > 0, \end{aligned}$$

et dans le cas général en tenant compte du saut du flux, noté $[[\kappa \nabla \Psi_\varepsilon^*(t, x)]] \cdot n$,   travers Γ_ε , le vecteur normal unitaire n étant dirigé de Ω_ε vers le substrat,

$$[[\kappa \nabla \Psi_\varepsilon^*(t, x)]] \cdot n = -\varepsilon \lambda\left(\frac{x}{\varepsilon}\right) \tau(\Psi_\varepsilon^*(t, x)), \quad x \in \Gamma_\varepsilon, t > 0,$$

où on a introduit un coefficient λ de permittivité diélectrique de l'interface fluide-substrat supposée éventuellement hétérogène, exprimé en F/m^2 , puis étendu par Y -périodicité, tel que

$$\lambda \in L^\infty(\Gamma), \lambda \geq \lambda_0 > 0, \mathcal{H}^{d-1}\text{-presque partout sur } \Gamma$$

et τ , une fonction numérique croissante continuellement dérivable, ajustée le cas échéant par divers paramètres (pH, température, teneur en eau, *etc.*), telle que, avec l'exemple caractéristique de référence

$$\tau(r) = K_1 \sinh(K_2 r), \quad K_1 > 0, \quad K_2 > 0, \text{ d'après [16], p. 474,}$$

soient vérifiées les propriétés fonctionnelles essentielles :

$$\tau(0) = 0, \quad \tau'(r) \geq \alpha, \quad \alpha > 0.$$

Le coefficient d'échelle ε qui figure dans la condition de réaction sur Γ_ε résulte de l'observation que la quantité $\varepsilon \mathcal{H}^{d-1} - mes(\Gamma_\varepsilon)$ admet une limite finie strictement positive, $\mathcal{H}^{d-1} - mes(\Gamma) \frac{\mathcal{L}^d - mes(\Omega)}{\mathcal{L}^d - mes(Y)}$, si ε tend vers 0^+ .

2.2. Rappel de résultats théoriques liminaires

Dans le cas d'une relation générale de Grahame à caractère fortement non linéaire et si la frontière de Ω n'est pas pathologique (par exemple, sans coin rentrant), on dispose du résultat liminaire d'existence et d'unicité suivant obtenu par la méthode de point fixe de Schauder- Tikhonov ([3], [11], [13], [14]) et qui va servir de point de départ à la mise en œuvre d'un procédé d'homogénéisation pour établir à la fois les équations régissant l'état limite « macroscopique équivalent » du système et leur résolution lorsque ε tend vers 0^+ :

PROPOSITION 1.1. — Pour toute donnée initiale $(c_{\pm, \varepsilon}^0) = (c_{+, \varepsilon}^0, c_{-, \varepsilon}^0)$ relative aux concentrations des cations et des anions dans $L^\infty(\Omega_\varepsilon)^2 \cap H^1(\Omega_\varepsilon)^2$ vérifiant

$$(c_{\pm, \varepsilon}^0) \geq 0 \quad \mathcal{L}^d - \text{p.p. dans } \Omega_\varepsilon$$

à la température Θ supposée constante et de valences z_+ et z_- , il existe une unique fonction vectorielle (au sens d'une solution forte)

$$(c_{\pm, \varepsilon}) = (c_{+, \varepsilon}, c_{-, \varepsilon}) \text{ dans } L^\infty([0, T]; H^1(\Omega_\varepsilon))^2 \cap H^1(Q_\varepsilon)^2$$

et une unique fonction Ψ_ε^* représentative du potentiel dans $C^0([0, T]; H^1(\Omega))$ dont le champ électrique $\nabla \Psi_\varepsilon^*$ appartient à $(L^\infty([0, T] \times \Omega))^d$

telles que pour presque tout t , pour toute fonction v de $H^1(\Omega_\varepsilon)$, pour tout w de $H^1(\Omega)$

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_{\Omega_\varepsilon} \frac{\partial c_{\pm, \varepsilon}}{\partial t} v \, dx + D_\pm \int_{\Omega_\varepsilon} \nabla c_{\pm, \varepsilon} \cdot \nabla v \, dx \pm D_\pm \frac{F}{R\Theta} \int_{\Omega_\varepsilon} z_\pm c_{\pm, \varepsilon} \nabla \Psi_\varepsilon^* \cdot \nabla v \, dx = 0, \\ \int_{\Omega} \kappa\left(\frac{x}{\varepsilon}\right) \nabla \Psi_\varepsilon^*(t, x) \cdot \nabla w \, dx + \varepsilon \int_{\Gamma_\varepsilon} \lambda\left(\frac{x}{\varepsilon}\right) \tau(\Psi_\varepsilon^*)(t, x) w \, ds_\varepsilon = \\ F \int_{\Omega_\varepsilon} (z_+ c_{+, \varepsilon}(t, x) - z_- c_{-, \varepsilon}(t, x)) w \, dx, \\ c_{\pm, \varepsilon}(0, \cdot) = (c_{\pm, \varepsilon}^0) \quad \mathcal{L}^d - \text{p.p. dans } \Omega_\varepsilon. \end{array} \right.$$

et v erifiant les propri et es de r ealisme, d' equilibre et de conservation, pour $t > 0$,

$$(c_{\pm,\varepsilon}) \in L^\infty(Q_\varepsilon)^2, \quad c_{\pm,\varepsilon}(t, \cdot) \geq 0 \quad \mathcal{L}^d - \text{p.p. dans } \Omega_\varepsilon,$$

$$\int_{\Omega_\varepsilon} c_{\pm,\varepsilon}(t, x) \, dx = \int_{\Omega_\varepsilon} c_{\pm,\varepsilon}^0(x) \, dx,$$

$$F \int_{\Omega_\varepsilon} (z_+ c_{+,\varepsilon}(t, x) - z_- c_{-,\varepsilon}(t, x)) \, dx = \varepsilon \int_{\Gamma_\varepsilon} \lambda\left(\frac{x}{\varepsilon}\right) \tau(\Psi_\varepsilon^*)(t, x) \, ds_\varepsilon.$$

En cons equence, la quantit e $\varepsilon \int_{\Gamma_\varepsilon} \sigma(\Psi_\varepsilon^*(t, x)) \, ds_\varepsilon = -\varepsilon \int_{\Gamma_\varepsilon} \lambda\left(\frac{x}{\varepsilon}\right) \tau(\Psi_\varepsilon^*)(t, x) \, ds_\varepsilon$ est constante au cours du temps et l'on a, pour tout $t \geq 0$, la propri et e d' equilibre global,

$$\varepsilon \int_{\Gamma_\varepsilon} \sigma(\Psi_\varepsilon^*(t, x)) \, ds_\varepsilon = -F z_+ \int_{\Omega_\varepsilon} c_{+,\varepsilon}^0(x) \, dx + F z_- \int_{\Omega_\varepsilon} c_{-,\varepsilon}^0(x) \, dx.$$

3. Sur la m ethode de convergence  a double  echelle

Cette m ethode, d evelopp ee en 1989 par G. Nguetseng [23], puis par G. Allaire [1] permet de capturer par un passage  a la limite les oscillations d'une fonction en r esonance avec celles de fonctions de type $x \mapsto \varphi\left(x, \frac{x}{\varepsilon}\right)$. On rappelle ici les notions et les r esultats pratiques essentiels  a la compr ehension de la m ethode qui pr esente le double avantage de permettre de s'affranchir de conjecturer *a priori* la forme d'un d eveloppement asymptotique et d'obtenir en une seule  etape, pour des mod eles non lin eaires, la formulation du probl eme-limite  equivalent et la justification des convergences. On pourra se reporter  a [1], [2], [6], [17], [18], [23] pour une étude d etaill ee fond ee sur la d efinition suivante :

Une suite g en eralis ee (f_ε) d' el ements de $L^2(\Omega)$ converge  a double  echelle vers un  el ement $f_0 : (x, y) \rightarrow f_0(x, y)$ de $L^2(\Omega \times Y)$ si pour toute fonction $\psi : (x, y) \rightarrow \psi(x, y)$ de $\mathcal{D}\left[\Omega; C_\#^\infty(Y)\right]$, ensemble des fonctions ind efiniment diff erentiables et  a support compact dans Ω  a valeur dans $C_\#^\infty(Y)$, l'indice $\#$ indiquant la Y -p eriodicit e,

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\Omega} f_\varepsilon(x) \psi\left(x, \frac{x}{\varepsilon}\right) dx = \int_{\Omega} \int_Y f_0(x, y) \psi(x, y) \, dx dy.$$

On peut dans cette d efinition prendre pour fonctions-tests la classe  elargie des fonctions continues $\psi : (x, y) \rightarrow \psi(x, y)$ de $\mathcal{C}\left[\bar{\Omega}; C_\#(Y)\right]$.

Cette notion de convergence trouve sa pertinence dans les deux résultats de compacité suivants :

i) De toute suite (f_ε) bornée dans $L^2(\Omega)$ on peut extraire une sous-suite convergant à double échelle vers une limite $f_0(x, y)$ de $L^2(\Omega \times Y)$, [23].

On peut alors considérer des suites de fonctions (g_ε) de $L^2(\Omega_\varepsilon)$ prolongées dans Ω par 0 hors de Ω_ε en posant $(f_\varepsilon) = \chi_{\Omega_\varepsilon}(g_\varepsilon)$ pour se ramener à un domaine fixe.

ii) Soit (u_ε) une suite bornée dans $H^1(\Omega)$ et convergant vers u , faiblement dans $H^1(\Omega)$ et fortement dans $L^2(\Omega)$ par compacité.

Alors, (u_ε) converge à double échelle vers u et il existe

$$u_1 = u_1(x, y), \quad x \in \Omega, \quad y \in Y, \quad \text{tel que } u_1 \in L^2\left(\Omega; H^1_\#(Y)/R\right)$$

et

$$\nabla_x u_\varepsilon \text{ converge à double échelle vers } \nabla_x u(x) + \nabla_y u_1(x, y).$$

Au sens de cette notion de convergence à double échelle, u_ε se comporte alors comme $u(x) + \varepsilon u_1\left(x, \frac{x}{\varepsilon}\right)$.

Ce résultat explique pourquoi en analyse asymptotique périodique, lorsqu'on dispose d'une suite bornée dans $H^1(\Omega)$, Ω étant un ouvert borné lipschitzien, on peut choisir *a priori* dans le développement formel le terme à l'ordre zéro indépendant de y .

Une généralisation de ce résultat permet de traiter les termes modélisant l'activité de la frontière intérieure, [2].

iii) Soit (u_ε) une suite dans $L^2(\Gamma_\varepsilon)$ telle que

$$\varepsilon \int_{\Gamma_\varepsilon} |u_\varepsilon(x)|^2 ds_\varepsilon(x) \leq C$$

pour une constante C indépendante de ε . Alors, il existe une sous-suite encore notée (u_ε) et une limite à double échelle $u_0(x, y)$ dans $L^2(\Omega; L^2(\Gamma))$ telles que (u_ε) converge à double échelle vers $u_0(x, y)$ au sens où

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon \int_{\Gamma_\varepsilon} u_\varepsilon(x) \psi\left(x, \frac{x}{\varepsilon}\right) ds_\varepsilon(x) = \int_\Omega \int_\Gamma u_0(x, y) \psi(x, y) dx ds(y)$$

pour toute fonction continue $\psi : (x, y) \rightarrow \psi(x, y)$ de $\mathcal{C}[\overline{\Omega}; C_\#(Y)]$.

En particulier, lorsque (u_ε) est une suite de $L^2(\Gamma_\varepsilon)$ constituée des traces d'une suite bornée dans $H^1(\Omega)$ qui converge à double échelle vers u , élément de $H^1(\Omega)$, on a plus précisément $u_0(x, y) = u(x)$.

En outre, en vue de prolongements par 0 hors de Ω_ε , on rappelle que

iv) la fonction caractéristique de Ω_ε , notée $\chi_{\Omega_\varepsilon}$ converge vers $\Phi\chi_\Omega$ dans

$L^\infty(\Omega)$ –faible* et vers $(x, y) \rightarrow \chi_{Y_f}(y)\chi_\Omega(x)$ à double échelle.

4. Le résultat principal

Dans le cas d'une relation de Grahame d'expression très générale, on obtient la formulation forte unifiée mais à caractère fortement non linéaire du problème homogénéisé résultant du passage à la limite par convergence à double échelle à partir de la proposition 1 :

THÉOREME. — *La formulation dans le cylindre $Q =]0, T[\times \Omega$ du système des trois équations de Nernst-Planck-Poisson-Boltzmann résultant de l'homogénéisation par convergence à double échelle s'écrit via deux matrices $d \times d$ réelles symétriques définies positives Λ et Υ à préciser :*

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi \frac{\partial c_\pm}{\partial t} - D_\pm \operatorname{div} \left(\Upsilon \nabla c_\pm \pm \frac{F}{R\Theta} z_\pm c_\pm \Upsilon \nabla \Psi^* \right) = 0, \\ -\operatorname{div} [\Lambda \nabla \Psi^*] + \left(\int_\Gamma \lambda(y) ds(y) \right) \tau(\Psi^*) = F\Phi(z_+ c_+ - z_- c_-). \end{array} \right.$$

Plus précisément, en tenant compte des conditions aux limites (système isolé et données de Cauchy positives dans $L^\infty(\Omega) \cap H^1(\Omega)$) sur la frontière parabolique de Q , on obtient l'énoncé complet sous la forme variationnelle :

il existe une unique fonction vectorielle, au sens des solutions fortes,

$$(c_\pm) = (c_+, c_-) \text{ dans } L^\infty([0, T]; H^1(\Omega))^2 \cap H^1(Q)^2$$

et une unique fonction Ψ^ représentative du potentiel électrique appartenant à $C^0([0, T]; H^1(\Omega)) \cap H^1(Q)$, telles que pour presque tout $t > 0$ et pour toute fonction v de $H^1(\Omega)$, pour tout w de $H^1(\Omega)$,*

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi \int_\Omega \frac{\partial c_\pm}{\partial t} v \, dx + D_\pm \int_\Omega \Upsilon \nabla c_\pm \cdot \nabla v \, dx \pm D_\pm \frac{F}{R\Theta} \int_\Omega z_\pm c_\pm \Upsilon \nabla \Psi^* \cdot \nabla v \, dx = 0, \\ \int_\Omega \Lambda \nabla \Psi^*(t, x) \cdot \nabla w \, dx + \left(\int_\Gamma \lambda(y) ds(y) \right) \int_\Omega \tau(\Psi^*)(t, x) w \, dx = \\ F \int_\Omega \Phi(z_+ c_+(t, x) - z_- c_-(t, x)) w \, dx, \quad t > 0 \\ c_\pm(0, \cdot) = (c_\pm^0) \quad \mathcal{L}^d - p.p. \text{ dans } \Omega. \end{array} \right.$$

où Λ est la matrice réelle symétrique définie positive d'élément générique

$$\Lambda_{kl} = \int_{Y_f} \kappa_f(y) (\nabla_y s_k + e_k) \cdot e_l \, dy + \int_{Y_s} \kappa_s(y) (\nabla_y s_k + e_k) \cdot e_l \, dy$$

et (s_k) est la famille des solutions sur le problème de cellule

$$E_{cell}^{\Psi^*} \left\{ \begin{array}{l} (s_k) \in H_{\sharp}^1(Y) \\ -\operatorname{div}_y (\kappa_f(y) (\nabla_y s_k + e_k)) = 0 \text{ dans } Y_f \\ -\operatorname{div}_y (\kappa_s(y) (\nabla_y s_k + e_k)) = 0 \text{ dans } Y_s \\ [\kappa_f (\nabla_y s_k + e_k) - \kappa_s (\nabla_y s_k + e_k)] \cdot n = 0 \text{ sur } \Gamma \end{array} \right.$$

et où Υ est la matrice réelle symétrique définie positive d'élément générique

$$\Upsilon_{kl} = \int_{Y_f} (\nabla_y \omega_k + e_k) \cdot (\nabla_y \omega_l + e_l) \, dy$$

et (ω_k) est la famille des solutions sur le problème de cellule

$$E_{cell}^{c_{\pm}} \left\{ \begin{array}{l} (\omega_k) \in H_{\sharp}^1(Y) \\ -\operatorname{div}_y (\nabla_y \omega_k + e_k) = 0 \text{ dans } Y_f \\ (\nabla_y \omega_k + e_k) \cdot n = 0 \text{ sur } \Gamma. \end{array} \right.$$

Les propriétés de réalisme, d'équilibre et de conservation suivantes sont vérifiées, pour $t > 0$,

$$(c_{\pm}) \in L^{\infty}(Q)^2, \quad c_{\pm}(t, \cdot) \geq 0 \quad \mathcal{L}^d\text{-p.p. dans } \Omega, \quad \int_{\Omega} c_{\pm}(t, x) \, dx = \int_{\Omega} c_{\pm}^0(x) \, dx,$$

$$F \int_{\Omega} \Phi(z_+ c_+(t, x) - z_- c_-(t, x)) \, dx = \left(\int_{\Gamma} \lambda(y) \, ds(y) \right) \int_{\Omega} \tau(\Psi^*)(t, x) \, dx.$$

En conséquence, la quantité scalaire ϖ , dépendant a priori de $(\lambda, \tau, \Gamma, \Omega, \Psi^*, t)$ et définie à tout instant t de $[0, T]$ par

$$\varpi(t) = \left(\int_{\Gamma} \lambda(y) \, ds(y) \right) \int_{\Omega} \tau(\Psi^*)(t, x) \, dx$$

est constante au cours du temps (pour une porosité et un état initial donnés) et l'on dispose, pour tout $t \geq 0$, de la propriété d'équilibre électrique global,

$$\varpi(t) = F z_+ \Phi \int_{\Omega} c_+^0(x) \, dx - F z_- \Phi \int_{\Omega} c_-^0(x) \, dx.$$

Lorsque la structure solide n'est pas conductrice et que κ_f est constant, on a $\Lambda = \kappa_f \Upsilon$ et on dispose en outre de la loi générale de conservation de l'énergie, pour tout $t \geq 0$, lorsqu'on introduit Π la matrice symétrique définie positive, racine carrée de Υ , i.e. $\Pi^2 = \Upsilon$,

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \frac{\kappa_f}{F} \|\Pi \nabla \Psi^*(t)\|_{L^2(\Omega)^d}^2 + \frac{1}{F} \left(\int_{\Gamma} \lambda(y) ds(y) \right) \int_{\Omega} \left(\int_0^{\Psi^*(t,x)} r \tau'(r) dr \right) dx \\
& \quad + \int_0^t \int_{\Omega} F \Phi(D_+ z_+ c_+ - D_- z_- c_-) (z_+ c_+ - z_- c_-) dx ds \\
& \quad + \left(\int_{\Gamma} \lambda(y) ds(y) \right) \int_0^t \int_{\Omega} \sigma(\Psi^*)(s, x) (D_+ z_+ c_+ - D_- z_- c_-) dx ds \\
& \quad + \frac{F}{R\Theta} \int_0^t \int_{\Omega} (D_+ z_+^2 c_+ + D_- z_-^2 c_-) \|\Pi \nabla \Psi^*(s)\|_{L^2(\Omega)^d}^2 dx ds \\
& \qquad \qquad \qquad = \\
& \frac{1}{2} \frac{\kappa_f}{F} \|\Pi \nabla \Psi^*(0)\|_{L^2(\Omega)^d}^2 + \frac{1}{F} \left(\int_{\Gamma} \lambda(y) ds(y) \right) \int_{\Omega} \left(\int_0^{\Psi^*(0,x)} r \tau'(r) dr \right) dx
\end{aligned}$$

où $\Psi^*(0)$, le potentiel initial spontanée r esultant de la r epartition des charges en donn ees de Cauchy, est l'unique solution dans $H^1(\Omega)$ du probl eme elliptique fortement monotone :

chercher $\Psi^*(0)$ dans $H^1(\Omega)$ v erifiant pour tout w de $H^1(\Omega)$,

$$\begin{aligned}
\kappa_f \int_{\Omega} \Upsilon \nabla \Psi^*(0) \cdot \nabla w \, dx + \left(\int_{\Gamma} \lambda(y) ds(y) \right) \int_{\Omega} \tau(\Psi^*)(0, x) w \, dx = \\
F \int_{\Omega} \Phi(z_+ c_+^0(x) - z_- c_-^0(x)) w \, dx.
\end{aligned}$$

La loi d'entropie en relation avec la notion de fonction de Liapounov pour le syst eme et qui joue un r ole-cl e lors de l'étude des comportements asymptotiques prend alors l'expression g en erale suivante :

notant \mathcal{V} la fonction de $W^{1,1}(0, T)$ d efinie par

$$\begin{aligned}
\mathcal{V}(t) &= \int_{\Omega} \Phi c_+(t, x) \ln c_+(t, x) \, dx + \int_{\Omega} \Phi c_-(t, x) \ln c_-(t, x) \, dx \\
&+ \frac{1}{2} \frac{\kappa_f}{R\Theta} \|\Pi \nabla \Psi^*(t)\|_{L^2(\Omega)^d}^2 + \frac{1}{R\Theta} \left(\int_{\Gamma} \lambda(y) ds(y) \right) \int_{\Omega} \left(\int_0^{\Psi^*(t,x)} s \tau'(s) ds \right) dx
\end{aligned}$$

on a pour presque tout $t > 0$, avec in egalit e dans $L^1(0, T)$ et donc, presque partout en t ,

$$\int_{\Omega} \left\{ \sum D_{\pm} \left| \Pi \left(2\nabla \sqrt{c_{\pm}(t, x)} \pm z_{\pm} \frac{F}{R\Theta} \sqrt{c_{\pm}(t, x)} \nabla \Psi(t, x) \right) \right|^2 \right\} dx \leq 0.$$

Remarques. — Le terme de source ou de puits dans Ω , selon le signe du potentiel, qui résulte de l'homogénéisation de l'effet de double couche électrique (le point central de cette étude) a son équivalent dans les modélisations par homogénéisation des milieux poreux en ingénierie pétrolière. Il s'agit alors de prendre en compte le fait que la partie superficielle de la roche-magasin joue un rôle de réacteur chimique, [2], [6], [7] ou bien lors d'effets d'adsorption avec l'isotherme d'irréversibilité de Langmuir, voire de désorption en cas de réversibilité avec l'isotherme de Freundlich, pour l'effet Soret, lorsque le gradient géothermique est la cause de migrations différenciées des espèces chimiques, [5], [6].

Si le coefficient λ est constant, le terme $\int_{\Gamma} \lambda(y) ds(y)$ s'écrit λ aire (Γ) en dimension $d = 3$, ce qui est un effet de conservation de la mémoire de la géométrie micro-locale par le procédé d'homogénéisation. En prenant $\lambda = 0$, on obtient le système des trois équations de Nernst-Planck-Poisson résultant de l'homogénéisation par convergence à double échelle, mais alors le potentiel Ψ^* n'est défini qu'à une constante additive près et l'on doit imposer la condition de compatibilité

$$z_+ \int_{\Omega} c_+^0(x) dx = z_- \int_{\Omega} c_-^0(x) dx \text{ (alternative de Fredholm).}$$

Il semble que dans les considérations précédentes, la primitive nulle en 0 de la fonction $r \rightarrow r \tau'(r)$ joue un rôle-clé ; dans l'exemple donné pour illustrer la loi de Grahame, il s'agit de la fonction

$$r \rightarrow K_1 r \sinh(K_2 r) + \frac{K_1}{K_2} (1 - \cosh(K_2 r)).$$

Principes de la démonstration

À partir de la formulation variationnelle énoncée par la proposition 1, on établit des estimations *a priori* uniformes par rapport au facteur d'échelle ε . Pour cela, on prend informellement, mais ce sera justifié, pour fonction-test $v = \frac{\partial}{\partial t} c_{\pm, \varepsilon}$ dans les équations paraboliques de concentrations et $w = \Psi_{\varepsilon}^*$ dans l'équation de Poisson-Boltzmann ; après un traitement standard pour les problèmes de diffusion-transport [11], [14], [19], [20], on contrôle dans un premier temps le champ électrique $\nabla \Psi_{\varepsilon}^*$ et sa dérivée par rapport au temps

à tout instant t en fonction de la répartition des charges électriques et de leurs dérivées temporelles *via* des topologies appropriées ; plus précisément, il vient pour une constante C indépendante de ε et de t , lorsqu'on se place dans le cas général d'un substrat conducteur introduisant des conditions de transmission à l'interface et que donc, la permittivité de Ω est minorée par une valeur strictement positive, notée κ_{\min} par la suite :

$$\|\nabla\Psi_\varepsilon^*(t)\|_{L^2(\Omega)^d} \leq C \left(\|c_{+, \varepsilon}(t)\|_{L^2(\Omega_\varepsilon)} + \|c_{-, \varepsilon}(t)\|_{L^2(\Omega_\varepsilon)} \right), \quad t > 0,$$

puis par dérivation par rapport au temps de l'équation de Poisson-Boltzmann, ce qui se justifie par l'emploi de quotients différentiels (on tient compte ici de façon essentielle de ce que la fonction τ introduite par la loi de Grahame est lipschitzienne telle qu'en tout réel r on ait $\tau'(r) \geq \alpha$, $\alpha > 0$), on obtient en outre

$$\left\| \nabla \frac{\partial \Psi_\varepsilon^*(t)}{\partial t} \right\|_{L^2(\Omega)^d} \leq C \left(\left\| \frac{\partial c_{+, \varepsilon}(t)}{\partial t} \right\|_{L^2(\Omega_\varepsilon)} + \left\| \frac{\partial c_{-, \varepsilon}(t)}{\partial t} \right\|_{L^2(\Omega_\varepsilon)} \right), \quad t > 0. \quad (4.1)$$

On prend ensuite pour fonction-test $v = \frac{\partial}{\partial t} c_{\pm, \varepsilon}$ dans les équations de diffusion-transport ionique (ce choix n'est pas immédiatement licite mais se justifie classiquement par l'emploi de quotients différentiels, l'expression $\frac{c_{\pm, \varepsilon}(t+h, \cdot) - c_{\pm, \varepsilon}(t, \cdot)}{h}$ étant un choix loisible pour h non nul) ; après intégration entre 0 et t , $t > 0$, *via* une intégration par parties dans le terme de transport électrique, il vient, grâce à la régularité dans $L^\infty(\Omega) \cap H^1(\Omega)$ des états initiaux,

$$\begin{aligned} & \int_0^t \int_{\Omega_\varepsilon} \left(\frac{\partial c_{\pm, \varepsilon}}{\partial t} \right)^2 dx ds + \frac{1}{2} D_\pm \int_{\Omega_\varepsilon} |\nabla c_{\pm, \varepsilon}(t, x)|^2 dx \\ & \leq \frac{1}{2} D_\pm \int_{\Omega} |\nabla c_\pm^0(x)|^2 dx + D_\pm \frac{F}{R\Theta} \int_{\Omega_\varepsilon} |z_\pm| c_{\pm, \varepsilon}(t, x) |\nabla \Psi_\varepsilon^*(t, x) \cdot \nabla c_{\pm, \varepsilon}(t, x)| dx \\ & + C \left(1 + \int_0^t \int_{\Omega_\varepsilon} |z_\pm| \left\{ \left| \frac{\partial c_{\pm, \varepsilon}}{\partial t} \nabla \Psi_\varepsilon^* \cdot \nabla c_{\pm, \varepsilon} \right| + c_{\pm, \varepsilon} \left| \nabla \frac{\partial \Psi_\varepsilon^*}{\partial t} \cdot \nabla c_{\pm, \varepsilon} \right| \right\} dx ds \right). \end{aligned}$$

On procède à la somme membre à membre des inégalités relatives aux anions et aux cations. On tient compte du fait que la proposition 1 fournit une estimation L^∞ uniforme des concentrations et du champ électrique. On dispose dès lors, dans un deuxième temps, en utilisant l'inégalité de Young distribuée de façon adéquate, l'estimation 4.1 et le lemme de Gronwall, des estimations *a priori* d'énergie, uniformes en ε , suivantes, pour une constante générique C indépendante de ε et de t , mais dépendant notamment de T , Ω , (c_\pm^0) et des diverses constantes physiques :

$$\int_0^t \int_{\Omega_\varepsilon} \left(\frac{\partial c_{\pm,\varepsilon}}{\partial t} \right)^2 dx ds + \frac{1}{2} D_\pm \int_{\Omega_\varepsilon} |\nabla c_{\pm,\varepsilon}(t,x)|^2 dx \leq C, \quad t > 0,$$

$$\kappa_{\min} \int_{\Omega} |\nabla \Psi_\varepsilon^*(t,x)|^2 dx + \varepsilon \int_{\Gamma_\varepsilon} \lambda \left(\frac{x}{\varepsilon} \right) \tau(\Psi_\varepsilon^*)(t,x) \Psi_\varepsilon^*(t,x) ds_\varepsilon \leq C, \quad t > 0.$$

Ces estimations peuvent être résumées sous la forme synthétique :

$$\left\{ \begin{array}{l} \|c_{\pm,\varepsilon}\|_{H^1(Q_\varepsilon) \cap L^\infty([0,T]; H^1(\Omega_\varepsilon))} \leq C \\ \|\Psi_\varepsilon^*\|_{C^0([0,T]; H^1(\Omega))} + \max_{t \in [0,T]} \varepsilon \int_{\Gamma_\varepsilon} \lambda \left(\frac{x}{\varepsilon} \right) \tau(\Psi_\varepsilon^*)(t,x) \Psi_\varepsilon^*(t,x) ds_\varepsilon \leq C. \end{array} \right. \quad (4.2)$$

Le fait de prendre en compte ici, de façon originale, une structure solide conductrice conduit à deux types d'estimations *a priori* : celles relatives aux concentrations ioniques de l'électrolyte nécessairement définies sur les cylindres évolutifs Q_ε et les estimations relatives au champ électrique définies sur le domaine fixe Q . Pour se ramener à un domaine fixe lorsque le facteur d'échelle ε sera pris convergeant vers 0, un argument technique classique de l'homogénéisation [5], [9] est d'introduire artificiellement des opérateurs de prolongement sur le cylindre Q tout entier, de normes indépendantes de ε , sous réserve que la partie libre à la circulation dans la cellule de référence présente une interface fluide/solide suffisamment régulière.

Introduisant des opérateurs \mathcal{P}_ε de prolongement dans Q hors de Q_ε , équi-bornés de $H^1(Q_\varepsilon)$ dans $H^1(Q)$, on procède à des extensions des $c_{\pm,\varepsilon}$ en les fonctions $\widetilde{c_{\pm,\varepsilon}} = \mathcal{P}_\varepsilon(c_{\pm,\varepsilon})$. De plus, on observe que la fonction τ intervenant dans l'expression de l'effet de double couche est lipschitzienne, nulle en 0 et donc opère de $H^1(\Omega)$ dans lui-même. Il s'ensuit que l'on dispose en outre des estimations *a priori*, pour une nouvelle constante C indépendante de ε ,

$$\left\{ \begin{array}{l} \|\widetilde{c_{\pm,\varepsilon}}\|_{H^1(Q) \cap L^\infty([0,T]; H^1(\Omega))} \leq C \\ \|\tau(\Psi_\varepsilon^*)\|_{C^0([0,T]; H^1(\Omega))} + \max_{t \in [0,T]} \varepsilon \int_{\Gamma_\varepsilon} \lambda \left(\frac{x}{\varepsilon} \right) (\tau(\Psi_\varepsilon^*)(t,x))^2 ds_\varepsilon \leq C \end{array} \right. \quad (4.3)$$

et donc *a fortiori*, pour une nouvelle constante C , en vue de maîtriser la convergence à double échelle du terme relatif à $\lambda \left(\frac{x}{\varepsilon} \right) \tau(\Psi_\varepsilon^*)(t,x)|_{\Gamma_\varepsilon}$ par le rappel énoncé en section 3. *iii*), il vient

$$\max_{t \in [0,T]} \varepsilon \int_{\Gamma_\varepsilon} \left(\lambda \left(\frac{x}{\varepsilon} \right) \tau(\Psi_\varepsilon^*)(t,x) \right)^2 ds_\varepsilon \leq C. \quad (4.4)$$

Les estimations 4.2, 4.3 et 4.4 vont permettre de mettre en évidence des points d'accumulation et justifier le passage   la limite dans les équations du système lorsque ε va tendre vers 0^+ .

On r ecrit le système, formulé   $t > 0$ fixé dans Ω_ε , sous forme d'int egrales dans Q , pour des fonctions v prises dans $\mathcal{D}([0, T[; V)$,

$$\left\{ \begin{array}{l} - \int_Q \chi_{\Omega_\varepsilon} \widetilde{c_{\pm, \varepsilon}} \frac{\partial v}{\partial t} dx dt + D_\pm \int_Q \chi_{\Omega_\varepsilon} \nabla \widetilde{c_{\pm, \varepsilon}} \cdot \nabla v \, dx dt \\ \pm D_\pm \frac{F}{R\Theta} \int_Q \chi_{\Omega_\varepsilon} z_\pm \widetilde{c_{\pm, \varepsilon}} \nabla \Psi_\varepsilon^* \cdot \nabla v \, dx dt = 0, \\ \int_\Omega \kappa \left(\frac{x}{\varepsilon} \right) \nabla \Psi_\varepsilon^*(t, x) \cdot \nabla w \, dx + \varepsilon \int_{\Gamma_\varepsilon} \lambda \left(\frac{x}{\varepsilon} \right) \tau(\Psi_\varepsilon^*)(t, x) w \, ds_\varepsilon = \\ F \int_\Omega \chi_{\Omega_\varepsilon} (z_+ \widetilde{c_{+, \varepsilon}}(t, x) - z_- \widetilde{c_{-, \varepsilon}}(t, x)) w \, dx, \, t > 0. \end{array} \right. \quad (4.5)$$

D'après 4.3, de la suite $\widetilde{c_{\pm, \varepsilon}}$, on peut extraire une sous-suite notée encore $\widetilde{c_{\pm, \varepsilon}}$ qui converge vers un élément c_\pm faiblement dans $H^1(Q)^2$, faiblement- $*$ dans $L^\infty(0, T; H^1(\Omega))^2$ et fortement dans $L^2(Q)^2$ et $C^0([0, T]; L^2(\Omega))^2$ et \mathcal{L}^{d+1} -p.p. dans Q par un résultat de compacité [20] ;   $t > 0$ fixé, l'expression $\widetilde{c_{\pm, \varepsilon}}(t)$ a un sens et définit un élément de $H^1(\Omega)$ uniformément borné par rapport   t car $\widetilde{c_{\pm, \varepsilon}}$ est scalairement continue de $[0, T]$   valeurs dans $H^1(\Omega)$; en outre, $\widetilde{c_{\pm, \varepsilon}}$ converge donc   double échelle dans Q vers c_\pm et il existe un élément   identifier $c_{\pm, 1}(t, x, y)$ de $L^2(Q; H_{\sharp}^1(Y)/R)$ telle que $\nabla \widetilde{c_{\pm, \varepsilon}}$, converge   double échelle vers $\nabla_x c_\pm(t, x) + \nabla_y c_{\pm, 1}(t, x, y)$.

  $t > 0$ fixé, l'expression $\Psi_\varepsilon^*(t)$ a un sens et définit un élément de $H^1(\Omega)$ uniformément borné par rapport   t ; on peut donc extraire selon 4.2 une sous-suite $\Psi_{\varepsilon(t)}^*$ dépendant *a priori* de t , telle que $\Psi_{\varepsilon(t)}^*$ converge vers un élément noté $\Psi^*(t)$ faiblement dans $H^1(\Omega)$ et fortement dans $L^2(\Omega)$ et donc aussi   double échelle ; en outre, il existe un élément $\Psi_1(t, x, y)$ de $L^2(\Omega; H_{\sharp}^1(Y)/R)$ telle que $\nabla \Psi_{\varepsilon(t)}^*$ converge   double échelle vers $\nabla_x \Psi^*(t) + \nabla_y \Psi_1(t, x, y)$. Par le caractère lipschitzien de τ , on sait que $\tau(\Psi_{\varepsilon(t)}^*)$ converge vers $\tau(\Psi^*(t))$ faiblement dans $H^1(\Omega)$ et fortement dans $L^2(\Omega)$ et que $\lambda\left(\frac{x}{\varepsilon(t)}\right) \tau(\Psi_{\varepsilon(t)}^*)(t)|_{\Gamma_{\varepsilon(t)}}$ converge   double échelle selon 4.4 vers $\lambda(y) \tau(\Psi^*(t))$, d'après le rappel énoncé en section 3. *iii*).

Introduisant une fonction-test de la forme $\psi(x) + \varepsilon\psi_1\left(x, \frac{x}{\varepsilon}\right)$ où $\psi \in \mathcal{D}(\overline{\Omega})$ et $\psi_1 \in \mathcal{D}\left[\Omega; C_{\sharp}^{\infty}(Y)\right]$, on peut passer à la limite à double échelle dans l'équation de Poisson-Boltzmann énoncée 4.5 et il vient

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} \int_Y \kappa(y) [\nabla_x \Psi^*(t, x) + \nabla_y \Psi_1(t, x, y)] [\nabla \psi(x) + \nabla_y \psi_1(x, y)] \, dx dy \\ & \quad + \int_{\Omega} \int_{\Gamma} \lambda(y) \tau(\Psi^*(t, x)) \psi(x) \, dx ds(y) = \\ & \int_{\Omega} \int_Y \chi_{Y_f}(y) F(z_+ c_+(t, x) - z_- c_-(t, x)) \psi(x) \, dx dy. \end{aligned}$$

Par un argument de densité de $\mathcal{D}(\overline{\Omega})$ dans $H^1(\Omega)$, puis en utilisant un résultat général sur les équations elliptiques monotones dans l'espace de Hilbert $H^1(\Omega) \times L^2\left(\Omega; H_{\sharp}^1(Y)/R\right)$, on montre que le point d'accumulation obtenu par ce procédé $(\Psi^*(t, \cdot), \Psi_1(t, \cdot, \cdot))$ est unique en son genre et donc, *a posteriori*, il s'ensuit qu'il n'y a pas lieu d'extraire une sous-suite dépendant de t : toute la suite converge indépendamment de l'instant t où est faite l'observation ; de plus, la fonction $t \rightarrow \Psi^*(t, \cdot)$ faiblement mesurable est en fait mesurable d'après le théorème de Pettis puisque V est séparable.

De là, on déduit au sens du «problème homogénéisé à double échelle» que

$$\begin{aligned} & -\operatorname{div}_y [\kappa(y) [\nabla_x \Psi^*(t, x) + \nabla_y \Psi_1(t, x, y)]] = 0 \text{ dans } \Omega \times Y \\ & -\operatorname{div}_x \left[\int_Y \kappa(y) [\nabla_x \Psi^*(t, x) + \nabla_y \Psi_1(t, x, y)] \, dy \right] + \\ & \quad \tau(\Psi^*(t, x)) \int_{\Gamma} \lambda(y) \, ds(y) = \\ & F(z_+ c_+(t) - z_- c_-(t)) \int_Y \chi_{Y_f}(y) \, dy \text{ dans } \Omega, \text{ à } t > 0 \text{ fixé.} \end{aligned}$$

On vérifie, en introduisant les fonctions ζ définis sur la cellule $E_{cell}^{\Psi^*}$, que l'on a explicitement

$$\Psi_1(t, x, y) = \sum_i \frac{\partial \Psi^*(t, x)}{\partial x_i} \zeta_i(y) \text{ à } t > 0 \text{ fixé.}$$

Notons   cet effet que l'on a effectivement

$$\begin{aligned}
 & \operatorname{div}_y [\kappa(y) [\nabla_x \Psi^*(t, x) + \nabla_y \Psi_1(t, x, y)]] \\
 &= \operatorname{div}_y \left(\kappa(y) \left[\sum_k \frac{\partial \Psi^*(t, x)}{\partial x_k} e_k + \left(\sum_k \frac{\partial \Psi^*(t, x)}{\partial x_k} \nabla_y \zeta_k(y) \right) \right] \right) \\
 &= \sum_k \frac{\partial \Psi^*(t, x)}{\partial x_k} \operatorname{div}_y (\kappa(y) [e_k + \nabla_y \zeta_k(y)]) = 0.
 \end{aligned}$$

Le report de ce calcul dans l'expression de l'équation de Poisson-Boltzmann homog en is e dans Ω , donne   $t > 0$ fixé, le résultat annoncé,   savoir

$$-\operatorname{div} [\mathbf{\Lambda} \nabla \Psi^*(t)] + \left(\int_{\Gamma} \lambda(y) ds(y) \right) \tau(\Psi^*)(t) = F \Phi(z_+ c_+(t) - z_- c_-(t)).$$

En effet, on remarque que le problème introduit   $t > 0$ fixé, l'automorphisme de R^d : $\nabla \Psi^*(t) \rightarrow \mathbf{\Lambda} \nabla \Psi^*(t)$ par le calcul suivant :

$$\begin{aligned}
 & \int_Y \kappa(y) [\nabla_x \Psi^*(t, x) + \nabla_y \Psi_1(t, x, y)] dy \\
 &= \int_Y \kappa(y) \left[\nabla_x \Psi^*(t, x) + \nabla_y \left(\sum_k \frac{\partial \Psi^*(t, x)}{\partial x_k} \zeta_k(y) \right) \right] dy \\
 &= \int_Y \kappa(y) \left[\sum_k \frac{\partial \Psi^*(t, x)}{\partial x_k} e_k + \nabla_y \left(\sum_k \frac{\partial \Psi^*(t, x)}{\partial x_k} \zeta_k(y) \right) \right] dy \\
 &= \sum_k \frac{\partial \Psi^*(t, x)}{\partial x_k} \left(\int_Y \kappa(y) [e_k + \nabla_y \zeta_k(y)] dy \right).
 \end{aligned}$$

En vue de passer ensuite   la limite par convergence   double échelle dans les équations de conservation ionique, on observe préalablement que

$$\begin{aligned}
 & \chi_{\Omega_\varepsilon} \nabla \Psi_\varepsilon^*(t) \text{ converge   double échelle vers} \\
 & \chi_{Y_f} (y) [\nabla_x \Psi^*(t, x) + \nabla_y \Psi_1(t, x, y)],
 \end{aligned}$$

c'est- -dire vers

$$\chi_{Y_f} (y) \left[\nabla_x \Psi^*(t, x) + \sum_i \frac{\partial \Psi^*(t, x)}{\partial x_i} \nabla_y \zeta_i(y) \right],$$

ce qui revient pour les calculs   prendre dans les développements précédents $\kappa\left(\frac{x}{\varepsilon}\right) = \chi_{Y_f}\left(\frac{x}{\varepsilon}\right)$, d'où l'introduction du tenseur \mathfrak{Y} .

La procédure est alors semblable à celle suivie précédemment et permet d'établir par passage à la limite dans 4.5 le résultat d'existence.

Pour établir l'unicité, on définit le prolongement lipschitzien à gauche et à droite du graphe de la fonction τ hors de son domaine de validité physique par deux demi-droites issues de l'origine et on observe que l'expression, de domaine $H^1(\Omega) \times H^1(\Omega)$, non linéaire en Ψ^* ,

$$(\Psi^*, w) \rightarrow \langle \mathcal{A}_\tau(\Psi^*), w \rangle = \int_{\Omega} \mathbf{\Lambda} \nabla \Psi^* \cdot \nabla w \, dx + \left(\int_{\Gamma} \lambda(y) \, ds(y) \right) \int_{\Omega} \tau(\Psi^*) \, w \, d\sigma$$

permet de définir un opérateur fortement monotone \mathcal{A}_τ de $H^1(\Omega)$ sur son dual V' puisque

$$\exists \eta > 0, \forall u, \forall v \in H^1(\Omega), \langle \mathcal{A}_\tau(u) - \mathcal{A}_\tau(v), v - u \rangle \geq \eta \|u - v\|_{H^1(\Omega)}^2.$$

Les résultats théoriques annoncés découlent immédiatement des méthodes de monotonie [20], chap.2, et du lemme de Gronwall.

L'unicité en son genre du point d'accumulation obtenu (c_{\pm}, Ψ^*) implique la convergence des suites entières $\widetilde{c}_{\pm, \varepsilon}$ et $\Psi_{\varepsilon}^*(t)$ sans qu'il faille procéder à des extractions.

Pour établir la loi de conservation de l'énergie, on remarque que l'on a par dérivation par rapport au temps de l'équation de Poisson-Boltzmann, en tenant compte du fait que les opérateurs de dérivation au sens des distributions sur $]0, T[\times \Omega$ commutent et que $H^1(Q)$ est stable par l'application lipschitzienne τ avec un règle de dérivation à la chaîne usuelle ici licite,

$$F\Phi \left(z_+ \frac{\partial c_+(t, \cdot)}{\partial t} - z_- \frac{\partial c_-(t, \cdot)}{\partial t} \right) = -\operatorname{div} \left[\mathbf{\Lambda} \nabla \frac{\partial \Psi^*(t, \cdot)}{\partial t} \right] + \left(\int_{\Gamma} \lambda(y) \, ds(y) \right) \tau'(\Psi^*)(t, \cdot) \frac{\partial \Psi^*(t, \cdot)}{\partial t}.$$

On multiplie alors membre à membre par $\Psi^*(t)$ et on intègre sur $]0, t[\times \Omega$ en utilisant les équations relatives aux concentrations des cations et des anions et de façon essentielle ici le fait que la matrice $\mathbf{\Upsilon}$ est symétrique.

Pour prouver l'inégalité d'entropie au sens faible des fonctions de Liapounov, on observe que pour tout réel $\delta > 0$, la fonction $r \rightarrow \ln(r + \delta)$

est lipschitzienne sur $[0, +\infty[$ et puisque $H^1(\Omega)$ avec Ω bornée est stable par les applications lipschitziennes, on peut prendre la fonction-test $v_{\pm} = \ln(c_{\pm} + \delta)$ dans l' equation r egissant c_{\pm} ; on sait que l'on dispose dans $H^1(\Omega)$ de la r egle de d erivation  a la cha ene de Marcus et Mizel [21], [22]

$$\nabla \ln(c_{\pm} + \delta) = \frac{\nabla c_{\pm}}{c_{\pm} + \delta} \quad \mathcal{L}^d\text{-p.p. dans } \Omega$$

et que, pour tout $t > 0$,

$$\nabla c_{\pm}(t, \cdot) = 0 \quad \mathcal{L}^d\text{-p.p. sur l'ensemble } \mathcal{L}^d\text{-mesurable} \\ \{x \in \Omega, c_{\pm}(t, x) = 0\}.$$

Par une int egration licite, on peut écrire

$$\int_0^t \int_{\Omega} \Phi \frac{\partial c_{\pm}}{\partial t} \ln(c_{\pm} + \delta) ds = \int_{\Omega} \Phi(c_{\pm}(t, x) + \delta) \ln(c_{\pm}(t, x) + \delta) dx - \\ \int_{\Omega} \Phi(c_{\pm}^0(x) + \delta) \ln(c_{\pm}^0(x) + \delta) dx$$

en utilisant dans le calcul une simplification par le principe de conservation globale des charges  electriques :

$$\int_{\Omega} \Phi c_{\pm}(t, x) dx = \int_{\Omega} \Phi c_{\pm}^0(x) dx, \quad t > 0.$$

On fait la somme terme  a terme des deux  equations obtenues et de la relation de conservation d'énergie *via* un coefficient *ad hoc* . Apr es diverses transformations d'int egrales, le r esultat d ecoule alors de la semi-continuit e inf erieure de la semi-norme pour la topologie faible dans $L^2([0, T]; H^1(\Omega))$ et du th eor eme de convergence domin ee de Lebesgue en faisant tendre δ vers 0^+ d es lors qu'on aura fait la convention que la fonction $r \rightarrow r \ln r$ est prolong ee par continuit e par 0 en 0^+ . A titre d'illustration significative, on v erifie que l'int egrale

$$\int_0^t \int_{\Omega} c_{\pm} \Upsilon \nabla \Psi^* \cdot \nabla \ln(c_{\pm} + \delta) dx ds \quad \text{ ecrite sous la forme} \quad \int_0^t \int_{\Omega} c_{\pm} \frac{\Upsilon \nabla \Psi^* \cdot \nabla c_{\pm}}{c_{\pm} + \delta} dx ds$$

a pour limite par convergence domin ee, lorsque δ tend vers 0^+ ,

$$\int_0^t \int_{\Omega} \Upsilon \nabla \Psi^* \cdot \nabla c_{\pm} dx ds.$$

En effet, on dispose de la majoration uniforme, pour tout $\delta > 0$,

$$\left| c_{\pm} \frac{\Upsilon \nabla \Psi^* \cdot \nabla c_{\pm}}{c_{\pm} + \delta} \right| \leq |\Upsilon \nabla \Psi^* \cdot \nabla c_{\pm}|, \quad \mathcal{L}^{d+1}\text{-p.p. dans } Q \quad \text{avec } \Upsilon \nabla \Psi^* \cdot \nabla c_{\pm} \in L^1(Q)$$

et $c_{\pm} \frac{\Upsilon \nabla \Psi^* \cdot \nabla c_{\pm}}{c_{\pm} + \delta}$ converge simplement \mathcal{L}^{d+1} -p.p. dans Q vers $\Upsilon \nabla \Psi^* \cdot \nabla c_{\pm}$ puisque ces deux quantités sont \mathcal{L}^{d+1} -p.p. nulles sur $\{(t, x) \in Q, c_{\pm}(t, x) = 0\}$ et la propriété de convergence ponctuelle est triviale sur le complémentaire.

Remarque. — Le terme Υ_{kl} peut se réécrire comme suit :

$$\Upsilon_{kl} = \Phi \delta_{kl} + \int_{Y_f} \frac{\delta \omega_k}{\delta y_l} dy.$$

Lorsque les coefficients κ_f et κ_s sont constants et strictement positifs, les fonctions de base (ς_k) vérifient

$$E_{cell}^{\Psi^*, \kappa_f \text{ et } \kappa_s \text{ constants}} \left\{ \begin{array}{l} (\varsigma_k) \in H_{\#}^1(Y) \\ -\Delta_y \varsigma_k = 0 \text{ dans } Y_f \\ -\Delta_y \varsigma_k = 0 \text{ dans } Y_s \\ [\kappa_f (\nabla_y \varsigma_k + e_k) - \kappa_s (\nabla_y \varsigma_k + e_k)] \cdot n = 0 \text{ sur } \Gamma. \end{array} \right.$$

Pour d'autres études analytiques ou numériques en relation avec le sujet ou présentant des approches mathématiques voisines malgré l'apparent éloignement des motivations physiques de départ, on pourra consulter [3], [4], [5], [6], [7], [9], [12], [14], [24], [25]. Dans [5], on trouvera notamment un traitement numérique des équations dans une formulation mixte pour une méthode « volumes finis » avec des développements précis dans les espaces de Hilbert des champs de vecteurs

$$H(\text{div}; Y) = \left\{ u \in L^2(Y)^d, \text{div} u \in L^2(Y) \right\},$$

pour la détermination numérique des tenseurs homogénéisés.

5. Influence d'un champ électrique extérieur imposé

On prend ici en compte la donnée d'un champ extérieur imposé de la forme

$$(t, x) \mapsto E(t, x) \in R^d, \text{ champ de vecteurs dans } C^0([0, T]; L^\infty(\Omega))^d$$

vérifiant, à t fixé, la condition $\text{div}_x E(t, x) = 0$, \mathcal{L}^d -p.p. dans R^d qui permet de définir, à t fixé, le flux $E(t, x) \cdot n$ sur $\partial\Omega$ avec en outre la propriété d'intégrale nulle sur $\partial\Omega$.

Le th eor eme principal doit alors prendre la forme modifi ee suivante :

PROPOSITION 5.2. — Il existe une unique fonction vectorielle $(c_{\pm}) = (c_+, c_-)$ dans $L^\infty([0, T]; H^1(\Omega))^2 \cap H^1(Q)^2$ et une unique fonction Ψ^* repr esentative du potentiel dans $C^0([0, T]; H^1(\Omega))$, telles que pour presque tout t , pour toute fonction v de $H^1(\Omega)$, pour tout w de $H^1(\Omega)$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi \int_{\Omega} \frac{\partial c_{\pm}}{\partial t} v dx + D_{\pm} \int_{\Omega} \Upsilon \nabla c_{\pm} \cdot \nabla v dx \pm D_{\pm} \frac{F}{R\Theta} \int_{\Omega} z_{\pm} c_{\pm} \Upsilon \nabla \Psi^* \cdot \nabla v dx = 0, \\ \int_{\Omega} \Lambda \nabla \Psi^*(t, x) \cdot \nabla w dx + \left(\int_{\Gamma} \lambda(y) ds(y) \right) \int_{\Omega} \tau(\Psi^*)(t, x) w dx = \\ F \int_{\Omega} \Phi(z_+ c_+(t, x) - z_- c_-(t, x)) w dx + \int_{\partial\Omega} \Lambda E(t, x) \cdot n w dx, \\ c_{\pm}(0, \cdot) = (c_{\pm}^0) \quad \mathcal{L}^d - \text{p.p. dans } \Omega. \end{array} \right.$$

6. Cas d'un champ électrique ext erieur imposée de forte intensit e

On suppose que le champ électrique ext erieur imposée est de **forte intensit e** au sens o u,   tout instant t , les effets induits de la r epartition des charges sur le potentiel électrique local sont n eglig es ; cela, d'un point vue formel, revient   introduire,   $t > 0$, un principe d' lectron eutralit e ponctuelle int erieure :

$$z_+ c_+(t) - z_- c_-(t) = 0.$$

L' equation homog en is ee de Poisson-Boltzmann est alors d ecoupl ee des lois de conservation en les concentrations et s' enonce, pour tout w de $H^1(\Omega)$,   tout instant $t > 0$,

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} \Lambda \nabla \Psi^*(t, x) \cdot \nabla w dx + \left(\int_{\Gamma} \lambda(y) ds(y) \right) \int_{\Omega} \tau(\Psi^*)(t, x) w dx \\ & = \int_{\partial\Omega} \Lambda E(t, x) \cdot n w dx \end{aligned}$$

les  equations en les concentrations restant formellement identiques, avec, lorsque la structure solide n'est pas conductrice et que κ_f est constant, $\Lambda = \kappa_f \Upsilon$.

7. Solutions stationnaires et solutions asymptotiques

L'effet de l'homogénéisation par convergence à double échelle du modèle introduit la porosité Φ , la mémoire de la géométrie microscopique de l'interface fluide/solide, les matrices Υ et Λ et les formes quadratiques définies positives associées, dont on peut voir en particulier le rôle joué sur les comportements de longue durée. A titre d'illustration, on établit le résultat suivant :

Proposition 7.3. — Pour le système des trois équations de Nernst-Planck-Poisson-Boltzmann résultant de l'homogénéisation par convergence à double échelle, les solutions stationnaires du système général avec prise en compte de la double couche électrique sont données pour un champ extérieur E stationnaire et d'intensité à discrétion, par l'expression

$$C_{\pm} = \varkappa_{\pm} \exp\left(-\frac{F}{R\Theta} z_{\pm} \Psi^{**}\right), \quad \varkappa_{\pm} > 0$$

où (\varkappa_{\pm}) sont deux constantes strictement positives et $\Psi^{**} = \Psi_{\varkappa_{\pm}}^{**}$ est l'unique solution (stationnaire) dans $L^{\infty}(\Omega) \cap H^1(\Omega)$ de l'équation variationnelle non linéaire de type Liouville, pour tout w de $H^1(\Omega)$,

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} \Lambda \nabla \Psi^{**}(x) \cdot \nabla w \, dx - \\ & F\Phi \int_{\Omega} \left(\sum_{\pm} z_{\pm} \varkappa_{\pm} \exp\left(-\frac{F}{R\Theta} z_{\pm} \Psi^{**}(x)\right) \right) w \, dx \\ & + \left(\int_{\Gamma} \lambda(y) \, ds(y) \right) \int_{\Omega} \tau(\Psi^{**})(x) w \, dx = \int_{\partial\Omega} \Lambda E(x) \cdot n w \, dx. \end{aligned}$$

Pour que les fonctions C_{\pm} soient en outre **solutions asymptotiques**, il importe de préserver le principe de conservation et donc, les constantes \varkappa_{\pm} doivent être solutions du système en $\varkappa = (\varkappa_{\pm})$ fortement non linéaire et couplé,

$$\varkappa_{\pm} \int_{\Omega} \exp\left(-\frac{F}{R\Theta} z_{\pm} \Psi_{\varkappa_{\pm}}^{**}(x)\right) \, dx = \int_{\Omega} C_{\pm}^0(x) \, dx.$$

Principe de la démonstration

On cherche une fonction vectorielle $C = (C_{\pm})$ dans $H^1(\Omega)^2 \cap L^{\infty}(\Omega)^2$ telle que pour toute fonction $v = (v_{\pm})$ de $H^1(\Omega)^2$ et pour une fonction scalaire représentative du potentiel Ψ^{**} associé à déterminer dans $H^1(\Omega) \cap$

$L^\infty(\Omega)$, on ait

$$\int_{\Omega} \Upsilon \nabla C_{\pm} \cdot \nabla v_{\pm} \, dx + \frac{F}{R\Theta} \int_{\Omega} z_{\pm} C_{\pm} \Upsilon \nabla \Psi \cdot \nabla v_{\pm} \, dx = 0.$$

L' equation peut se reformuler en posant $Z_{\pm} = \frac{F}{R\Theta} z_{\pm}$

$$\int_{\Omega} (\exp(-Z_{\pm} \Psi^{**})) \Upsilon \nabla (C_{\pm} \exp(Z_{\pm} \Psi^{**})) \cdot \nabla v_{\pm} \, dx = 0$$

et pour le choix de la fonction-test $v_{\pm} = C_{\pm} \exp(Z_{\pm} \Psi^{**})$, loisible dans l'alg ebre de Banach $H^1(\Omega) \cap L^\infty(\Omega)$, il vient

$$\int_{\Omega} (\exp(-Z_{\pm} \Psi^{**})) \Upsilon \nabla (C_{\pm} \exp(Z_{\pm} \Psi^{**})) \cdot \nabla (C_{\pm} \exp(Z_{\pm} \Psi^{**})) \, dx = 0.$$

La matrice Υ étant réelle sym etrique d efinie positive, il s'ensuit que les solutions possibles sont n ecessairement de la forme, parfois appel ee r epartition de Maxwell,

$$C_{\pm} = \varkappa_{\pm} \exp\left(-\frac{F}{R\Theta} z_{\pm} \Psi^{**}\right), \quad \varkappa_{\pm} \geq 0.$$

Pour que les fonctions C_{\pm} soient de plus solutions asymptotiques, il faut pr eserver le principe de conservation des charges  electriques et donc, les deux constantes \varkappa_{\pm} doivent être solutions du syst eme d ependant des donn ees de Cauchy,

$$\varkappa_{\pm} \int_{\Omega} \exp\left(-\frac{F}{R\Theta} z_{\pm} \Psi^{**}(x)\right) \, dx = \int_{\Omega} C_{\pm}^0(x) \, dx.$$

D es lors, r econsid erant l' equation de Poisson-Boltzmann, le potentiel Ψ^{**} satisfait alors de fa con autonome l' equation variationnelle non lin eaire de type Liouville indiqu ee dans la proposition et qui admet une unique solution dans $H^1(\Omega) \cap L^\infty(\Omega)$, d'apr es les r esultats g en eraux sur les  equations elliptiques non lin eaires et fortement monotones [20]. Le point important est d'observer ici que la fonction num erique

$$\Psi \rightarrow -F\Phi\left(\sum_{\pm} z_{\pm} \varkappa_{\pm} \exp\left(-\frac{F}{R\Theta} z_{\pm} \Psi\right)\right) + \left(\int_{\Gamma} \lambda(y) \, ds(y)\right) \tau(\Psi)$$

est strictement croissante

Remerciements. — Les auteurs remercient Mme la rapporteure ou M. le rapporteur de cet article pour ses relectures attentives qui ont permis d'am eliorer maints aspects de cette étude.

Bibliographie

- [1] ALLAIRE (G.). — Homogenization and Two-Scale Convergence, *SIAM J. Math. Anal.* 23, (6), p. 1482-1518 (1992).
- [2] ALLAIRE (G.), DAMLAMIAN (A.), HORNUNG (V.). — Two-scale convergence on periodic surfaces and applications. In: *Proceedings of the International Conference on Mathematical Modelling of Flow through Porous Media*, A. Bourgeat et al. Eds, World Scientific Pub., Singapore, p. 15-25 (1996).
- [3] BILER (P.). — Existence and asymptotics of solutions for a parabolic-elliptic system with nonlinear no-flux boundary conditions. *Nonlinear Anal.* 19, no. 12, p. 1121-1136 (1992).
- [4] BILER (P.), DOLBEAULT (J.). — Long time behavior of solutions of Nernst-Planck and Debye-Hückel drift-diffusion systems. *Ann. Henri Poincaré* 1, no. 3, p. 461-472 (2000).
- [5] BLANCHER (S.), CREFF (R.), GAGNEUX (G.), LACABANNE (B.), MONTEL (F.), TRUJILLO (D.). — Multicomponent flow in a porous medium. Adsorption and Soret effect phenomena: local study and upscaling process. *M2AN*, vol. 35, n 3, p. 481-512 (2001).
- [6] CONCA (C.), DÍAZ (J. I.), TIMOFTE (C.). — Effective chemical processes in porous media. *Mathematical Models and Methods in Applied Sciences (M3AS)*, 13 (10), p. 1437-1462 (2003).
- [7] CONCA (C.), DÍAZ (J. I.), LIÑÁN (A.), TIMOFTE (C.). — Homogenization in chemical reactive flows, *Electronic Journal of Differential Equations*, Vol. 2004, No. 40, p. 1-22 (2004).
- [8] DAIGUJI (H.), YANG (P.), MAJUMDAR (A.). — Ion Transport in Nanofluidic Channels, *Nano Letters*, 4 (1), p. 137-142 (2004).
- [9] DÍAZ (J. I.). — Two problems in homogenisation of porous media. *Media Extracta Mathematica*, 14, n° 2, p. 141-155 (1999).
- [10] DÍAZ (J. I.), GALIANO (G.), JÜNGEL (A.). — On a quasilinear degenerate system arising in semiconductor theory. Part I: Existence and uniqueness of solutions. *Nonlinear Analysis. Real World Applications*, 2, 305-336, 2001.- Part II: Localization of vacuum solutions, *Nonlinear Analysis*, 36, p. 569-594 (1999).
- [11] GAGNEUX (G.), MADAUNE-TORT (M.). — Analyse mathématique de modèles non linéaires de l'ingénierie pétrolière, *Collection Mathématiques et Applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, vol. 22 (1996).
- [12] GAGNEUX (G.). — Sur l'analyse de modèles de la filtration diphasique en milieu poreux. *Équations aux dérivées partielles et applications, Articles dédiés à Jacques-Louis Lions*, 527-540, Gauthier-Villars, Éd. Sci. Méd. Elsevier, Paris (1998).
- [13] GAGNEUX (G.), MILLET (O.). — Homogenization of the Nernst-Planck-Poisson system by two-scale convergence. Accepted for publication in *Journal of Elasticity* (2013).
- [14] GAJEWSKI (H.), GRÖGER (K.). — On the basic equations for carrier transport in semiconductors. *J. Math. Anal. Appl.* 113, no. 1, p. 12-35 (1986).
- [15] GRAHAME (D.C.). — Diffuse Double Layer Theory for Electrolytes of Unsymmetrical Valence Types, *J. Chem. Phys.* 21, p. 1054-1060 (1953).
- [16] GRAHAME (D.C.). — The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chem. Rev.*, 41 (3), p. 441-501 (1947).
- [17] HORNUNG (U.). — Homogenization and porous media, *Interdisciplinary Applied Mathematics*, vol. no. 6, Springer, New York (1997).

- [18] HORNUNG (U.), J AGER (W.). — Diffusion, convection, adsorption, and reaction of chemicals in porous media, *J. of Differential Equations*, vol. 92, no2, p. 199-225 (1991).
- [19] LIONS (J.-L.). — Contrôle optimal de systèmes gouvernés par des équations aux dérivées partielles. Dunod ; Gauthier-Villars, Paris (1968).
- [20] LIONS (J.-L.). — Quelques méthodes de résolution des problèmes aux limites non linéaires. Dunod ; Gauthier-Villars, Paris (1969).
- [21] MARCUS (M.), MIZEL (V.J.). — Absolute continuity on tracks and Mappings of Sobolev spaces. *Archiv. Rat. Mech. Anal.*, vol. 45, no 4, p. 294-318 (1972).
- [22] MARCUS (M.), MIZEL (V.J.). — Every superposition operator mapping one Sobolev space into another is continuous. *J. of Funct. Anal.*, 33, p. 217-229 (1979).
- [23] NGUETSENG (G.). — A General Convergence Result for a Functional Related to the Theory of Homogenization, *SIAM J. Math. Anal.* 20 (3), p. 608-623 (1989).
- [24] PROHL (A.), SCHMUCK (M.). — Convergent finite element for discretizations of the Navier-Stokes-Nernst-Planck-Poisson system. *M2AN Math. Model. Numer. Anal.* 44, no. 3, p. 531-571 (2010).
- [25] PROHL (A.), SCHMUCK (M.). — Convergent discretizations for the Nernst-Planck-Poisson system. *Numer. Math.* 111, no. 4, p. 591-630 (2009).