



# Condensateur

## Supercondensateur

### A - Capacité du supercondensateur

1 Le champ créé dans l'électrolyte par un plan de normal  $\vec{e}_x$ , portant une charge surfacique  $\Sigma$ , situé en  $x = x_0$ , est donné par

$$\vec{E} = \text{sgn}(x - x_0) \frac{\Sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_r} \vec{e}_x.$$

Avec le principe de superposition, on en déduit le tableau suivant :

	-a	-a + δ	a - δ	a	x
champ $E_x$ créé par le plan chargé +σ	$-\frac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}$	$\frac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}$	$\frac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}$	$\frac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}$	$\frac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}$
+ champ $E_x$ créé par le plan chargé -σ'	$\frac{\sigma'}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}$	$\frac{\sigma'}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}$	$-\frac{\sigma'}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}$	$-\frac{\sigma'}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}$	$-\frac{\sigma'}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}$
+ champ $E_x$ créé par le plan chargé +σ'	$-\frac{\sigma'}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}$	$-\frac{\sigma'}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}$	$-\frac{\sigma'}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}$	$\frac{\sigma'}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}$	$\frac{\sigma'}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}$
+ champ $E_x$ créé par le plan chargé -σ	$\frac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}$	$\frac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}$	$\frac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}$	$\frac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}$	$-\frac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}$
= champ $E_x$ total	0	$\frac{\sigma}{\varepsilon_0\varepsilon_r}$	$\frac{\sigma - \sigma'}{\varepsilon_0\varepsilon_r}$	$\frac{\sigma}{\varepsilon_0\varepsilon_r}$	0

2 Par définition,

$$E_x = -\frac{dV}{dx} \quad \text{donc} \quad -dV = E_x dx$$

Intégrons entre  $x = -a$  et  $x = a$  en tenant compte des différentes expressions du champ  $\vec{E}$  :

$$\begin{aligned}
 -\int_{U/2}^{-U/2} dV &= \int_{-a}^a E_x(x) dx \\
 U &= \int_{-a}^{-a+\delta} \frac{\sigma}{\varepsilon_0\varepsilon_r} dx + \int_{-a+\delta}^{a-\delta} \frac{\sigma - \sigma'}{\varepsilon_0\varepsilon_r} dx + \int_{a-\delta}^a \frac{\sigma}{\varepsilon_0\varepsilon_r} dx \\
 U &= \frac{\sigma}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \times \delta + \frac{\sigma - \sigma'}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \times (2a - 2\delta) + \frac{\sigma}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \times \delta \\
 U &= \frac{2\delta}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sigma + \frac{2a - 2\delta}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sigma - \frac{2a - 2\delta}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sigma' \\
 \boxed{U} &= \frac{2a}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sigma - \frac{2(a - \delta)}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sigma'.
 \end{aligned}$$

3 En régime permanent, la double couche est totalement formée, ce qui signifie que les ions dans la solution ne subissent plus de force de Lorentz, sans quoi ils continueraient à s'accumuler sur les doubles couches. Par conséquent, le champ électrique dans l'électrolyte est forcément nul, ce qui impose

$$\sigma = \sigma'.$$

Par conséquent, en reprenant le calcul précédent, on obtient directement

$$U = \frac{2\delta}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sigma.$$

Une autre façon de dire la même chose est de remarquer qu'en régime permanent il n'y a plus de courant dans l'électrolyte. En combinant avec la loi d'Ohm locale que nous verrons bientôt, on aurait

$$\vec{j} = \gamma \vec{E} = \vec{0} \quad \text{donc} \quad \vec{E} = \vec{0}.$$

4 Le champ étant uniforme par morceau, identique dans les deux doubles couches, le calcul de l'énergie électrostatique est immédiat. Le volume total dans lequel le champ est non nul vaut  $S \times 2\delta$ , d'où

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r \left( \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \right)^2 \times 2S\delta \\ &= \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r \left( \frac{U}{2\delta} \right)^2 \times 2S\delta \\ \mathcal{E} &= \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{2\delta} U^2. \end{aligned}$$

Par définition de la capacité,

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} C U^2 \quad \text{d'où} \quad C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{2\delta}.$$

5 S'il n'y avait pas d'électrolyte, le condensateur serait un classique condensateur plan avec une distance  $2a$  entre les armatures et un milieu isolant de permittivité  $\varepsilon_0 \varepsilon_r$ , ce qui donnerait une capacité

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{2a}.$$

6 On en déduit

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{2a}} \quad \text{soit} \quad \frac{C}{C_0} = \frac{a}{\delta} \gg 1.$$

Ainsi, la présence de l'électrolyte et la formation de la double couche électrochimique permet d'augmenter très fortement la capacité du supercondensateur.

7 Utiliser un matériau poreux plutôt qu'une paroi plane permet d'augmenter la surface efficace  $S$  au contact de laquelle se forme la double couche électrochimique, et donc d'augmenter encore davantage la capacité  $C$ .

L'énoncé parle de « maximiser la charge », mais la question n'est pas de citer cette phrase mais de l'expliquer en lien avec les calculs. Ici, on a  $Q = \sigma S$ , donc augmenter  $S$  en supposant  $\sigma$  fixée permet bien d'augmenter  $Q$ . Ceci étant, la question porte plutôt sur la capacité.

## B - Structure de la double couche électrochimique

8 La densité volumique de charge dans l'électrolyte s'écrit

$$\begin{aligned} \rho(x) &= qn_+(x) - qn_-(x) \\ &= qn_0 \left[ \exp\left(-\pm \frac{qV}{k_B T}\right) - \exp\left(+\pm \frac{qV}{k_B T}\right) \right] \\ \rho(x) &= -2n_0 q \sinh \frac{qV(x)}{k_B T}. \end{aligned}$$

9 Puisque  $qV \ll k_B T$ , on utilisera des développements limités. Le développement limité du sinus hyperbolique s'écrivant  $\text{sh } \varepsilon = \varepsilon + o(\varepsilon)$ , la densité volumique de charge dans l'électrolyte s'écrit alors

$$\rho(x) \simeq -\frac{2q^2 n_0 V}{k_B T}.$$

D'après l'équation de Poisson écrite dans le solvant,

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0\varepsilon_r} = +\frac{2q^2n_0V}{\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T}$$

ce qui est bien le résultat attendu,

$$\boxed{\frac{d^2V}{dx^2} - \frac{1}{\delta^2}V = 0 \quad \text{avec} \quad \delta = \sqrt{\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T}{2q^2n_0}}.}$$

**10** Le polynôme caractéristique de l'équation différentielle s'écrit simplement

$$r^2 - \frac{1}{\delta^2} = 0 \quad \text{soit} \quad r = \pm\delta,$$

donc les solutions sont de la forme

$$V(x) = A e^{-x/\delta} + B e^{x/\delta}.$$

Les conditions aux limites s'écrivent

$$\begin{cases} V(x=-a) = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{CL}}}{\frac{U}{2}} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{expr}}}{A e^{a/\delta} + B e^{-a/\delta}} \\ V(x=a) = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{CL}}}{-\frac{U}{2}} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{expr}}}{A e^{-a/\delta} + B e^{a/\delta}} \end{cases}$$

Par somme, il vient

$$A(e^{a/\delta} + e^{-a/\delta}) + B(e^{-a/\delta} + e^{a/\delta}) = 0 \quad \text{soit} \quad A + B = 0 \quad \text{donc} \quad B = -A.$$

Par différence, on a ensuite

$$\frac{U}{2} + \frac{U}{2} = A(e^{a/\delta} - e^{-a/\delta}) - A(e^{-a/\delta} - e^{a/\delta}) \quad \text{soit} \quad U = 2A \sinh(a/\delta) - A(-2 \sinh(a/\delta))$$

ce qui conduit à

$$A = \frac{U}{4 \sinh(a/\delta)}.$$

On peut alors réinjecter ce résultat dans la forme de solutions cherchée,

$$V(x) = \frac{U}{4 \sinh(a/\delta)} (e^{-x/\delta} - e^{x/\delta}) = \frac{U}{4 \sinh(a/\delta)} (-2 \sinh(x/\delta))$$

ce qui mène au résultat annoncé,

$$\boxed{V(x) = -\frac{U \sinh(x/\delta)}{2 \sinh(a/\delta)}.$$

**11** La densité volumique d'ions correspond au nombre d'ions par unité de volume. Sachant qu'il y a  $\mathcal{N}_A$  ions dans une mole, alors en se ramenant à  $1 \text{ m}^3$

$$n_0 = \mathcal{N}_A \mathcal{C} = 6,0 \cdot 10^{23} \times 1,0 \cdot 10^3 = 6,0 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}.$$

**12** On en déduit

$$\boxed{\delta \simeq 1 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA}.}$$

On trouve  $\delta$  de l'ordre de la taille d'un atome ou d'un ion (sans trop de surprise vue la description faite de la double couche), ce qui est évidemment extrêmement petit, et conformes aux ordres de grandeur annoncés dans la première partie.

**13** En reprenant les calculs de la question 9, on obtient

$$\rho(x) = -\frac{2q^2n_0}{k_B T} V(x) \quad \text{soit} \quad \boxed{\rho(x) = \frac{q^2n_0U \sinh(x/\delta)}{k_B T \sinh(a/\delta)} = \rho_0 \frac{\sinh(x/\delta)}{\sinh(a/\delta)}.$$

La fonction  $x \mapsto \sinh x$  est une fonction croissante. Pour  $x \ll a$ , on  $\sinh(x/\delta) \ll \sinh a/\delta$  donc  $\rho(x) \ll \rho_0$ . Enfin,  $\delta$  est la longueur caractéristique sur laquelle varie la distribution de charge. On peut en déduire qualitativement le tracé de la figure 1.

**14** Bien qu'imparfaite, la modélisation surfacique semble néanmoins pertinente car un calcul plus poussé montre bien que les charges ne s'accumulent qu'au voisinage des électrodes.

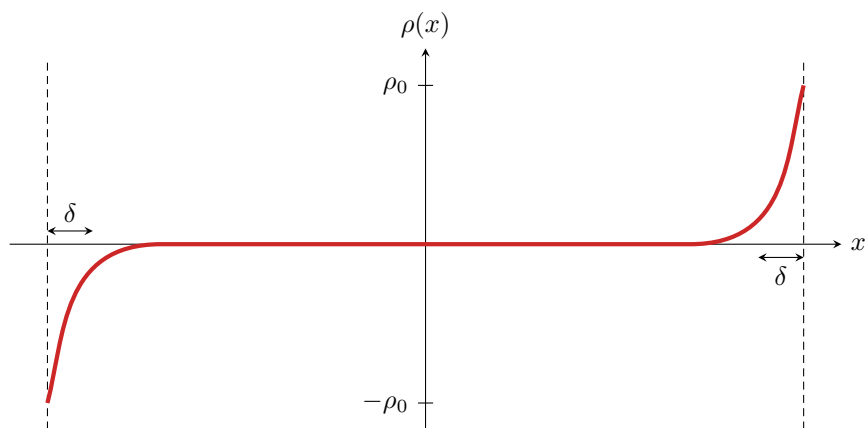


Figure 1 – Allure de la densité de charge dans le supercondensateur.