DM 11 – à rendre lundi 9 janvier

Correction

Condensateur

Supercondensateur

A - Structure de la double couche électrochimique

1 Puisque $qV \ll k_{\mathrm{B}}T$, on utilisera des développements limités des exponentielles :

$$n_0 \exp\left(\pm\frac{qV}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \simeq n_0\left(1 \pm \frac{qV}{k_{\mathrm{B}}T}\,.\right)$$

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

$$\begin{aligned}\rho(x) &= qn_+(x) - qn_-(x)\\ &= qn_0\left[\left(1-\frac{qV}{k_{\mathrm{B}}T}\right)-\left(1+\frac{qV}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\right]\\ &= -\frac{2q^2n_0V}{k_{\mathrm{B}}T}\,.\end{aligned}$$

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

$$\frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}x^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{r}}} = +\frac{2q^2n_0V}{\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{r}}\,k_{\mathrm{B}}T}$$

ce qui est bien le résultat attendu,

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}x^2} - \frac{2q^2n_0}{\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{r}}\,k_{\mathrm{B}}T}V = 0\,.}$$

2 L'équation aux dimensions relative à cette équation différentielle donne

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}x^2}\right] = \left[\frac{2q^2n_0}{\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{r}}\,k_{\mathrm{B}}T}\right][V] \qquad \text{d'où} \qquad \left[\frac{2q^2n_0}{\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{r}}\,k_{\mathrm{B}}T}\right] = \mathrm{m}^{-2},$$

ce qui invite à poser

$$\boxed{\delta = \sqrt{\frac{\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{r}}\,k_{\mathrm{B}}T}{2q^2n_0}}\,.}$$

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

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

donc les solutions sont de la forme

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

Les conditions aux limites s'écrivent

$$\begin{cases} V(x{=}-a) \underset{\substack{\uparrow\\ \mathrm{CL}}}{=} \dfrac{U}{2} \underset{\substack{\uparrow\\ \mathrm{expr}}}{=} A\,\mathrm{e}^{a/\delta} + B\,\mathrm{e}^{-a/\delta}\\[2ex] V(x{=}a) \underset{\substack{\uparrow\\ \mathrm{CL}}}{=} -\dfrac{U}{2} \underset{\substack{\uparrow\\ \mathrm{expr}}}{=} A\,\mathrm{e}^{-a/\delta} + B\,\mathrm{e}^{a/\delta}\end{cases}$$

Par somme, il vient

$$A\left(\mathrm{e}^{a/\delta}+\mathrm{e}^{-a/\delta}\right) + B\left(\mathrm{e}^{-a/\delta}+\mathrm{e}^{a/\delta}\right) = 0 \qquad \text{soit} \qquad A+B=0 \qquad \text{donc} \qquad B=-A\,.$$

Par différence, on a ensuite

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

ce qui conduit à

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

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

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

ce qui mène au résultat annoncé,

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

$\boxed{3}$ Numériquement, la densité volumique d'ions vaut

$$n_0=\mathcal{N}_\mathrm{A}\,\mathcal{C}=6{,}0\cdot10^{23}\times1{,}0\cdot10^{3}=6{,}0\cdot10^{26}\,\mathrm{m}^{-3}\,.$$

On en déduit

$$\boxed{\delta\simeq1\cdot10^{-10}\,\mathrm{m}=1\,\text{Å}\,.}$$

On trouve δ 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 forcément très inférieur à la longueur $2a$ du condensateur.

$\boxed{4}$ En reprenant les calculs de la question 1, on obtient

$$\rho(x)=-\frac{2q^2n_0}{k_\mathrm{B}T}V(x) \qquad \text{soit} \qquad \boxed{\rho(x)=\frac{q^2n_0U}{k_\mathrm{B}T}\frac{\sinh(x/\delta)}{\sinh(a/\delta)}=\rho_0\frac{\sinh(x/\delta)}{\sinh(a/\delta)}\,.}$$

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, δ est la longueur caractéristique sur laquelle varie la distribution de charge. On peut en déduire qualitativement le tracé de la figure 1.

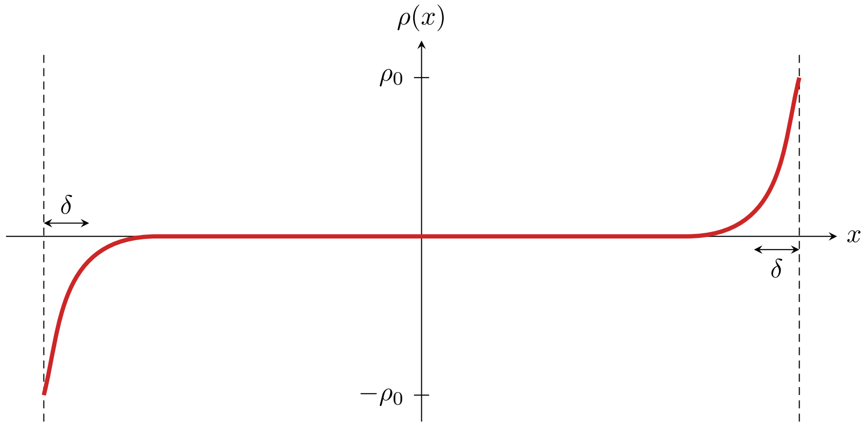

Figure 1 – Allure de la densité de charge dans le supercondensateur.

B - Capacité du supercondensateur

$\boxed{5}$ Le champ créé dans l'électrolyte par un plan de normal $\vec{e}_x$, portant une charge surfacique Σ, situé en $x=x_0$, est donné par

$$\vec{E}=\mathrm{sgn}(x-x_0)\frac{\Sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}\,\vec{e}_x\,.$$

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

	$x<-a$	$-a<x<-a+\delta$	$-a+\delta<x<a-\delta$	$a-\delta<x<a$	$x>a$
champ E_x créé par le plan chargé $+\sigma$	$-\dfrac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$	$\dfrac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$	$\dfrac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$	$\dfrac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$	$\dfrac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$
champ E_x créé par le plan chargé $-\sigma'$	$\dfrac{\sigma'}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$	$\dfrac{\sigma'}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$	$-\dfrac{\sigma'}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$	$-\dfrac{\sigma'}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$	$-\dfrac{\sigma'}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$
champ E_x créé par le plan chargé $+\sigma'$	$-\dfrac{\sigma'}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$	$-\dfrac{\sigma'}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$	$-\dfrac{\sigma'}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$	$\dfrac{\sigma'}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$	$\dfrac{\sigma'}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$
champ E_x créé par le plan chargé $-\sigma$	$\dfrac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$	$\dfrac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$	$\dfrac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$	$\dfrac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$	$-\dfrac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$
champ E_x total	0	$\dfrac{\sigma}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$	$\dfrac{\sigma-\sigma'}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$	$\dfrac{\sigma}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}$	0

6 Par définition,

$$E_x = -\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} \qquad \text{donc} \qquad \mathrm{d}V = -E_x\,\mathrm{d}x$$

Intégrons entre $x=-a$ et $x=a$,

$$\begin{aligned}
\int_{U/2}^{-U/2} \mathrm{d}V &= -\int_{-a}^{a} E_x(x)\,\mathrm{d}x \\
-U &= -\int_{-a}^{-a+\delta} \frac{\sigma}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}\,\mathrm{d}x - \int_{-a+\delta}^{a-\delta} \frac{\sigma-\sigma'}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}\,\mathrm{d}x - \int_{a-\delta}^{a} \frac{\sigma}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}\,\mathrm{d}x \\
U &= \frac{\sigma}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}} \times \delta + \frac{\sigma-\sigma'}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}} \times (2a-2\delta) + \frac{\sigma}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}} \times \delta \\
U &= \frac{2\delta}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}\sigma + \frac{2a-2\delta}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}\sigma - \frac{2a-2\delta}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}\sigma' \\
&\boxed{U = \frac{2a}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}\sigma - \frac{2(a-\delta)}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}\sigma'\,.}
\end{aligned}$$

7 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

$$\sigma = \sigma'\,.$$

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, donc $\vec{E}$ y est nul. Par conséquent, en reprenant le calcul précédent, on obtient directement

$$\boxed{U = \frac{2\delta}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}\sigma\,.}$$

8 Le champ étant uniforme par morceau, identique dans les deux doubles couches, le calcul de l'énergie électrostatique est immédiat :

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

Par définition de la capacité,

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2}CU^2 \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{C = \varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}\frac{S}{2\delta}\,.}$$

S'il n'y avait pas d'électrolyte, le condensateur serait un classique condensateur plan avec une distance $2a$ entre les armatures, ce qui donnerait une capacité

$$C_0 = \varepsilon_0 \varepsilon_\mathrm{r} \frac{S}{2a} = \frac{\delta}{a} C \ll C\,.$$

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

C - Temps de réponse

9 Le bilan de charge s'écrit

$$q'(t+\mathrm{d}t) = q'(t) + j_x((a-\delta)^-, t) S\,\mathrm{d}t - \cancel{j_x((a-\delta)^+, t)} S\,\mathrm{d}t$$
$$\mathrm{d}q' = \gamma E_x((a-\delta)^-, t) S\,\mathrm{d}t$$
$$\text{soit} \qquad \boxed{\mathrm{d}q' = \gamma \frac{\sigma - \sigma'}{\varepsilon_0 \varepsilon_\mathrm{r}} S\,\mathrm{d}t\,.}$$

10 Puisque $q' = \sigma' S$, diviser l'équation précédente par $\mathrm{d}t$ donne directement

$$S \frac{\mathrm{d}\sigma'}{\mathrm{d}t} = \gamma \frac{\sigma - \sigma'}{\varepsilon_0 \varepsilon_\mathrm{r}} S \qquad \text{soit} \qquad \frac{\mathrm{d}\sigma'}{\mathrm{d}t} + \frac{\gamma}{\varepsilon_0 \varepsilon_\mathrm{r}} \sigma' = \gamma \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon_\mathrm{r}}\,.$$

et avec la question 6,

$$\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon_\mathrm{r}} = \frac{U}{2a} + \frac{a-\delta}{a} \frac{\sigma'}{\varepsilon_0 \varepsilon_\mathrm{r}}$$

soit en remplaçant

$$\frac{\mathrm{d}\sigma'}{\mathrm{d}t} + \frac{\gamma}{\varepsilon_0 \varepsilon_\mathrm{r}} \left(1 - \frac{a-\delta}{a}\right) \sigma' = \frac{\gamma U}{2a}$$
$$\boxed{\frac{\mathrm{d}\sigma'}{\mathrm{d}t} + \frac{\gamma}{\varepsilon_0 \varepsilon_\mathrm{r}} \frac{\delta}{a} \sigma' = \frac{\gamma U}{2a}\,.}$$

11 Sur cette équation différentielle, on identifie

$$\tau = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\mathrm{r}\, a}{\gamma\, \delta}$$

ce que l'on peut réécrire

$$\tau = \frac{2a}{\gamma\, S} \times \varepsilon_0 \varepsilon_\mathrm{r} \frac{S}{2\delta} = R_\mathrm{e} C$$

où la résistance R_e est celle d'un conducteur unidimensionnel de longueur $2a$ et de section S, c'est-à-dire exactement la résistance de l'électrolyte.