Un exercice de physique appliquée aux enjeux climatiques et énergétiques

Électromagnétisme

Supercondensateur

Le secteur des transports représente environ un tiers des émissions de CO_2 cumulées à l'échelle de la France : le décarboner est donc prioritaire pour lutter contre le réchauffement climatique. Parmi la palette de solutions à développer, les supercondensateurs peuvent jouer un rôle intéressant, notamment pour l'électrification des transports urbains.

Ces condensateurs un peu particuliers sont en effet conçus pour stocker et restituer rapidement de l'énergie électrique, en quantité bien supérieure aux condensateurs usuels, et avec des temps de réponse et des puissances échangées bien meilleurs que ce que permettent les batteries électrochimiques classiques. En contrepartie, la quantité d'énergie stockée est inférieure à celle de ces batteries. Les supercondensateurs peuvent alors être utilisés comme réservoir tampon d'énergie, autorisant une recharge partielle mais plus rapide des batteries : l'énergie est d'abord stockée dans le supercondensateur, puis transmise à la batterie lorsque le véhicule roule. Des lignes de transport en commun à supercondensateurs (tram T3 parisien, réseau de bus de l'aéroport de Nice, etc.) ont également été développées selon un principe appelé biberonnage : le supercondensateur est rechargé en quelques dizaines de secondes à chaque station, ce qui confère au véhicule suffisamment d'énergie pour parcourir la distance jusqu'à l'arrêt suivant.

À la différence d'un condensateur usuel, les deux électrodes d'un supercondensateur ne sont pas séparées par un isolant mais par un électrolyte, c'est-à-dire une solution contenant des ions. Lorsque le condensateur est déchargé, les ions sont répartis aléatoirement dans la solution. En revanche, lorsqu'il est chargé, les ions négatifs sont attirés vers l'électrode portant une charge positive et réciproquement, ce qui conduit à une accumulation d'ions au voisinage de l'électrode formant une *double couche électrochimique*, voir partie gauche de la figure 1. Ce faisant, tout se passe comme si l'électrode et sa double couche formaient un condensateur dont les « électrodes » sont extrêmement proches, ce qui permet d'augmenter la capacité.

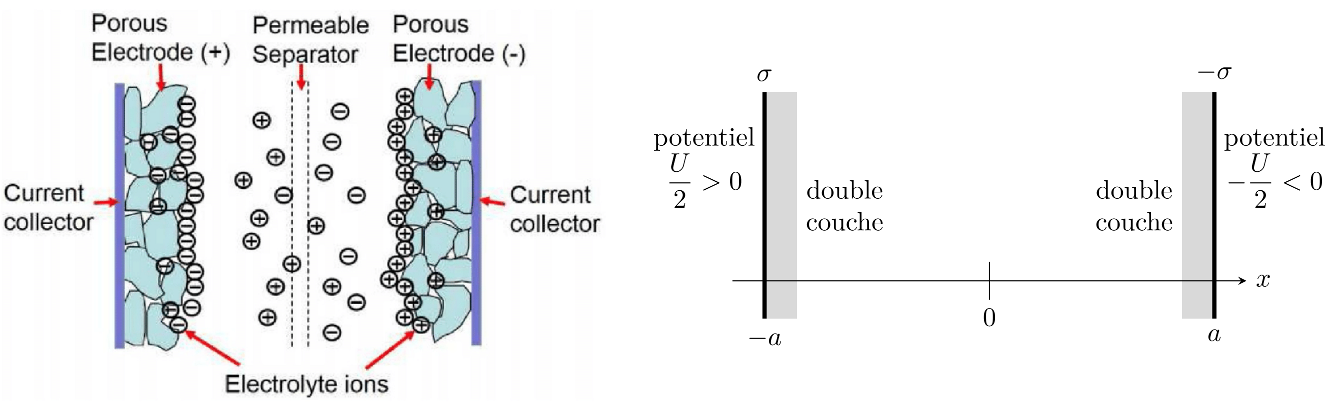

Figure 1 – Schéma de principe et modélisation du supercondensateur. En pratique, les électrodes sont poreuses pour maximiser la charge de la double couche. La membrane séparatrice perméable aux ions a pour rôle d'empêcher tout court-circuit par contact accidentel des électrodes. Ces deux aspects ne seront pas discutés dans ce sujet.

Dans toute la suite, on considère le supercondensateur comme un système purement unidimensionnel d'axe (Ox), de surface tranverse S et de longueur totale $2a$, voir partie droite de la figure 1. Deux modèles seront envisagés pour la répartition des charges dans la double couche électrochimique. L'électrode positive, en $x = -a$ est portée au potentiel $U/2$, alors que l'électrode négative, en $x = a$, se trouve au potentiel $-U/2$. Les propriétés électromagnétiques du solvant de l'électrolyte sont analogues à celles du vide, mais avec une permittivité diélectrique $\varepsilon_0\varepsilon_r$ au lieu de ε_0.

A - Structure de la double couche électrochimique

Cette première partie a pour but d'estimer l'épaisseur de la double couche électrochimique par un premier modèle, appelé *modèle de Gouy-Chapman*. Les ions y sont soumis à une force qui les attire vers l'électrode, mais aussi à l'agitation thermique, qui peut les en éloigner : il y a donc compétition entre ces deux phénomènes. Pour simplifier, on suppose que l'électrolyte ne compte que deux types d'ions, de charge $\pm q$. On admet que la densité volumique de cations n_+ et d'anions n_- dans l'électrolyte (nombre d'ions par unité de volume) vérifie

$$n_+(x) = n_0 \exp\left(-\frac{qV(x)}{k_\mathrm{B}T}\right) \qquad \text{et} \qquad n_-(x) = n_0 \exp\left(+\frac{qV(x)}{k_\mathrm{B}T}\right)$$

où $V(x)$ est le potentiel électrostatique, k_B la constante de Boltzmann (reliée à la constante des gaz parfaits et au nombre d'Avogadro par $k_\mathrm{B} = R/\mathcal{N}_\mathrm{A}$) et T la température.

Par la suite, on suppose que pour tout x, $qV(x) \ll k_\mathrm{B}T$: bien que non valable au voisinage immédiat des électrodes, cette hypothèse nous permettra de comprendre qualitativement la physique pertinente avec des calculs faisables à la main.

1 - Montrer que, dans ces hypothèses, l'équation de Poisson s'écrit

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

2 - Identifier sur cette équation différentielle une longueur caractéristique δ à interpréter physiquement. Montrer que l'on a alors

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

3 - Pour obtenir un ordre de grandeur de δ, supposons $q = 1{,}6 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{C}$ et $\varepsilon_\mathrm{r} = 10$. La concentration de l'électrolyte est prise égale à $\mathcal{C} = 1\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$, la température de $300\,\mathrm{K}$. Calculer numériquement n_0, puis δ. Commenter la valeur obtenue pour δ.

4 - Exprimer la densité volumique de charge $\rho(x)$. Que vaut-elle pour $|x| \ll a$? La représenter graphiquement de manière qualitative, en faisant apparaître explicitement la longueur δ sur votre figure.

B - Capacité du supercondensateur

On adopte désormais le modèle simplifié représenté figure 2. Compte tenu de la très faible épaisseur de la double couche électrochimique discutée dans la partie précédente, on la modélise simplement par une distribution surfacique de charge σ', distante des électrodes d'une distance $\delta \ll a$: en pratique, δ peut atteindre une dizaine de nanomètres là où a peut difficilement être inférieure au micron. Ce modèle est appelé *modèle de Helmholtz*.

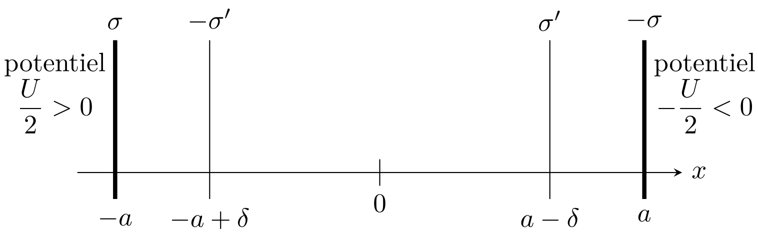

Figure 2 – Supercondensateur avec double couche parfaitement surfacique.

5 - Donner sans démonstration le champ électrique créé par chacun des quatre plans formant la distribution de charge. En déduire que le champ électrostatique dans le supercondensateur vaut

$$\begin{cases} \vec{E}(-a < x < -a+\delta) = \vec{E}(a-\delta < x < a) = \dfrac{\sigma}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}\,\vec{e}_x \\ \vec{E}(-a+\delta < x < a-\delta) = \dfrac{\sigma-\sigma'}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}\,\vec{e}_x \end{cases}$$

6 - En raisonnant sur le potentiel électrostatique, montrer que

$$U = \frac{2a}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}\sigma - \frac{2(a-\delta)}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}\sigma'\,.$$

Indication : il n'est pas nécessaire de calculer le potentiel $V(x)$ pour tout x.

7 - Justifier qualitativement qu'en régime permanent on a nécessairement $\sigma = \sigma'$. Simplifier en conséquence la relation précédente.

8 - Exprimer l'énergie électrostatique stockée dans le supercondensateur en régime permanent. En déduire l'expression de la capacité C du supercondensateur. Que vaudrait la capacité C_0 en l'absence d'électrolyte, c'est-à-dire en l'absence de double couche électrochimique ? Conclure.

C - Temps de réponse

Contrairement aux condensateurs usuels dont le temps de charge et décharge est essentiellement gouverné par la résistance du circuit extérieur, le temps de réponse des supercondensateurs, et donc la puissance maximale qu'ils peuvent délivrer, est principalement dû au temps nécessaire pour former la double couche électrochimique par transport de charge au sein de l'électrolyte, que l'on cherche maintenant à estimer.

À l'instant initial $t = 0$, le supercondensateur est soumis à un échelon de tension U à ses bornes. Les doubles couches se forment alors progressivement, partant de $\sigma'(t{=}0) = 0$. Les expressions des champs électriques sont celles calculées à la question 5, avec bien sûr $\sigma' \neq \sigma$ a priori. On note γ la conductivité électrique de l'électrolyte, sachant que les doubles couches ($x < -a + \delta$ et $x > a - \delta$) ne permettent pas le déplacement d'ions et sont donc isolantes.

9 - Réaliser un bilan de charge pour le plan chargé se trouvant en $x = a - \delta$ pour montrer que sa charge vérifie

$$\frac{\mathrm{d}q'}{\mathrm{d}t} = \gamma \, \frac{\sigma - \sigma'(t)}{\varepsilon_0 \varepsilon_\mathrm{r}} \, S \, .$$

10 - En déduire que la charge surfacique de double couche σ' vérifie l'équation différentielle

$$\frac{\mathrm{d}\sigma'}{\mathrm{d}t} + \frac{\delta\gamma}{a\,\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}\sigma' = \frac{\gamma}{2a}U \, .$$

11 - Identifier un temps caractéristique τ. Montrer qu'il s'écrit comme $\tau = R_\mathrm{e} C$, avec R_e une résistance à identifier et à interpréter physiquement.

Éléments de correction

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

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

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,

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

3 Numériquement, la densité volumique d'ions vaut

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

On en déduit

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

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.

4 En reprenant les calculs de la question 1, on obtient

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

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 3.

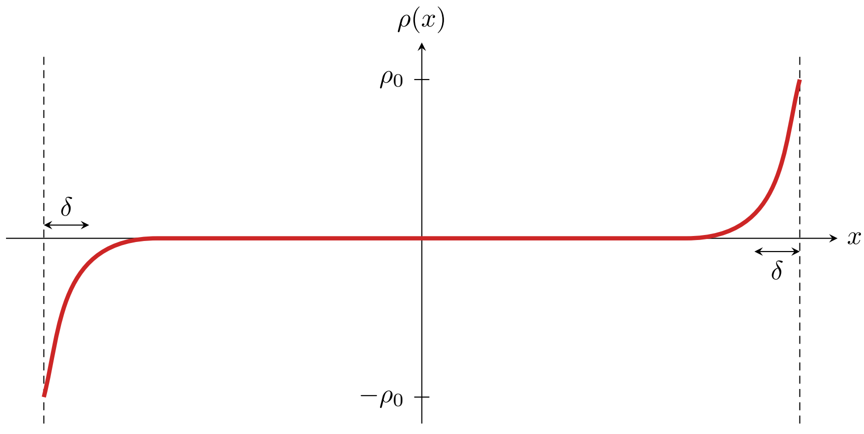

Figure 3 – Allure de la densité de charge dans le supercondensateur.

B - Capacité du supercondensateur

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

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

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

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

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

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

Par définition de la capacité,

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

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

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

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

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

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**.

Bibliographie

[1] Thierry Brousse, Frédéric Favier et Patrice Simon. *Supercondensateurs à base de carbone ou de matériaux pseudocapacitifs*. ISTE éditions, 2017.

[2] *Principe et applications de la conductimétrie*. Concours Centrale-Supélec 2004, épreuve de physique-chimie, filière MP. URL : `https://www.concours-centrale-supelec.fr/CentraleSupelec/2004/MP/sujets/physchim.pdf`.