Corrigé 6

On continue à appliquer les méthodes de la mécanique statistique à des systèmes en interaction avec un environnement. Dans cet exercice, on s'intéresse à un modèle élémentaire du comportement des ions dans un canal nanofluidique.

1 Non-électroneutralité d'un canal nanofluidique

On considère un canal de volume V qui porte une charge totale $q = -Qe$ sur sa paroi intérieure. Ce canal est en équilibre avec un réservoir d'électrolyte 1 :1 à la concentration c_0. On admet que l'électrolyte peut être décrit comme un gaz parfait d'ions : on montrera dans le cours que c'est vrai pour un électrolyte suffisamment dilué. Dans la suite, on "oublie" pour simplifier les ions négatifs et on cherche à calculer le nombre d'ions positifs dans le canal.

1. Justifier que l'énergie électrostatique du canal contenant N ions positifs peut s'écrire sous la forme $E_c(N-Q)^2$, avec $E_c > 0$.

   Solution :

   L'énergie électrostatique d'une charge est proportionnelle à la charge au carré, et la charge totale du canal contenant N ions positifs est $(N-Q)e$. Ainsi, le carré de cette dernière expression est bien proportionnel à $(N-Q)^2$.

2. On décrit le canal dans l'ensemble grand-canonique. Quels sont les micro-états des ions dans le canal ? Quelle est l'énergie associée ?

   Solution :

   Un micro-état du canal est défini par le nombre N d'ions qu'il contient, et par la configuration des N ions à l'intérieur du canal, c'est-à-dire leurs positions $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ et leurs impulsions $(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$. L'énergie d'un micro-état est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électrostatique des ions :

$$E(\mathcal{C}_N) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + E_c(N-Q)^2. \tag{1}$$

3. Montrer que la fonction de partition grand-canonique s'exprime selon

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda_T^3}\right)^N e^{-\beta(E_c(N-Q)^2 - \mu N)}, \tag{2}$$

   avec μ le potentiel chimique des ions dans le réservoir et Λ_T la longueur d'onde de de Broglie thermique d'un ion.

   Solution :

   En appliquant la définition du cours,

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\mathcal{C}_N} e^{-\beta(E(\mathcal{C}_N) - \mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_{\mathcal{C}_N} e^{-\beta E(\mathcal{C}_N)}. \tag{3}$$

On explicite maintenant l'intégration sur les positions et les impulsions des ions pour chaque valeur de N. Comme vu en cours, on normalise l'espace des configurations par $h^{3N}N!$, les ions étant indiscernables. On obtient :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} e^{-E_c(N-Q)^2} \int \frac{\prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}\mathbf{r}_i \mathrm{d}\mathbf{p}_i}{h^{3N}N!} e^{-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}}. \tag{4}$$

On retrouve exactement le calcul fait en cours pour la fonction de partition canonique du gaz parfait à N particules. L'intégration sur les positions donne un facteur V^N, et l'intégration sur les impulsions donne $(\sqrt{2m\pi k_\mathrm{B}T})^{3N}$ (on applique la formule de l'intégrale gaussienne à N dimensions). Avec le facteur h^{3N} au dénominateur, on fait apparaître $\Lambda_T = \sqrt{h^2/(2\pi m k_\mathrm{B}T)}$ et on retrouve bien l'expression demandée.

4. Donner l'expression de μ en fonction de c_0.

   Solution :

   Puisqu'on adopte une description de gaz parfait pour les ions, on peut utiliser la formule vue en cours pour le potentiel chimique du gaz parfait : $\mu = k_\mathrm{B}T\log(c_0\Lambda_T^3)$.

5. On considère d'abord le système sans interactions coulombiennes : $E_c = 0$. Evaluer la fonction de partition et en déduire le nombre d'ions dans le canal. On pourra utiliser le développement en série entière de la fonction exponentielle.

   Solution :

   Si $E_c = 0$, on a

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\Lambda_T^3}e^{\beta\mu}\right)^N. \tag{5}$$

   On reconnaît le développement en série de e^x pour $x = \frac{V}{\Lambda_T^3}e^{\beta\mu}$:

$$\Xi = \exp\left(\frac{V}{\Lambda_T^3}e^{\beta\mu}\right). \tag{6}$$

   On utilise maintenant la formule du cours :

$$\langle N\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \log\Xi}{\partial\mu} = \frac{V}{\Lambda_T^3}e^{\beta\mu} = c_0V. \tag{7}$$

   C'est bien le nombre d'ions que doit contenir le canal si la concentration dans le canal est égale à celle du réservoir.

6. On suppose maintenant $E_c \neq 0$ et $E_c \gg k_\mathrm{B}T$. La somme (5) est alors dominée par les termes avec N proche de Q. Montrer que si l'on ne garde que le terme $N = Q$ dans la somme, on retrouve bien $\langle N\rangle = Q$.

   Solution :

   En ne gardant que le terme $N = Q$,

$$\Xi = \frac{1}{Q!}\left(\frac{V}{\Lambda_T^3}e^{\beta\mu}\right)^Q \tag{8}$$

Alors

$$\langle N\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu} = \frac{\partial}{\partial \mu}(Q\mu) = Q, \tag{9}$$

comme attendu.

7. On garde maintenant les termes $N = Q-1, Q, Q+1$. Calculer le nombre d'ions moyen dans le canal. On fera apparaître $N_0 = c_0 V$ et on supposera $N_0 \ll Q$. Qualitativement, pourquoi n'a-t-on pas électroneutralité ?

   Solution :

   On écrit les termes en question, à partir de la somme explicitée à l'équation (5) :

$$\Xi = \frac{1}{Q!}\left(\frac{V}{\Lambda_T^3}e^{\beta\mu}\right)^Q + \frac{e^{-\beta E_c}}{(Q-1)!}\left(\frac{V}{\Lambda_T^3}e^{\beta\mu}\right)^{Q-1} + \frac{e^{-\beta E_c}}{(Q+1)!}\left(\frac{V}{\Lambda_T^3}e^{\beta\mu}\right)^{Q+1} \tag{10}$$

$$= \frac{1}{Q!}\left(\frac{V}{\Lambda_T^3}e^{\beta\mu}\right)^Q \left[\left(\frac{Q\Lambda_T^3}{V}e^{-\beta\mu} + \frac{V}{\Lambda_T^3(Q+1)}e^{\beta\mu}\right)e^{-\beta E_c} + 1\right]. \tag{11}$$

   On calcule le nombre d'ions moyen comme précédemment :

$$\langle N\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu} \tag{12}$$

$$= Q + \frac{\left(-\frac{Q\Lambda_T^3}{V}e^{-\beta\mu} + \frac{V}{\Lambda_T^3(Q+1)}e^{\beta\mu}\right)e^{-\beta E_c}}{1 + \left(\frac{Q\Lambda_T^3}{V}e^{-\beta\mu} + \frac{V}{\Lambda_T^3(Q+1)}e^{\beta\mu}\right)e^{-\beta E_c}} \tag{13}$$

$$= Q + \frac{\left(-\frac{Q}{N_0} + \frac{N_0}{Q+1}\right)e^{-\beta E_c}}{1 + \left(\frac{Q}{N_0} + \frac{N_0}{Q+1}\right)e^{-\beta E_c}} \tag{14}$$

$$\underbrace{=}_{N_0 \ll Q} Q - \frac{Q}{N_0}\frac{e^{-\beta E_c}}{1 + \frac{Q}{N_0}e^{-\beta E_c}}. \tag{15}$$

   L'électroneutralité n'est pas exactement respectée. Qualitativement, cela résulte d'une compétition entre énergie et entropie. D'un point de vue énergétique, le canal cherche à être neutre. Mais il y a un coût entropique à payer si cela implique d'avoir une concentration dans le canal très supérieure à celle dans le réservoir. Dans la vraie vie, on peut effectivement trouver des nano-canaux non-électroneutres. Il y a alors une accumulation de contre-ions à leurs entrées pour assurer la neutralité à grande échelle.