Série 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

Les canaux de taille nanométrique remplis d'électrolyte (souvent aqueux) se retrouvent dans de nombreux systèmes : membranes biologiques, électrodes poreuses, tamis moléculaires, supercondensateurs, etc. Les parois de ces canaux sont souvent chargées négativement du fait de leur chimie de surface. Les propriétés des électrolytes en confinement nanométrique font l'objet de nombreuses recherches actuelles. Une question élémentaire que l'on peut se poser est la suivante : quelle est la charge totale des ions contenus dans un canal qui porte une charge q en surface ? Cet exercice propose un modèle élémentaire qui répond qualitativement à cette question.

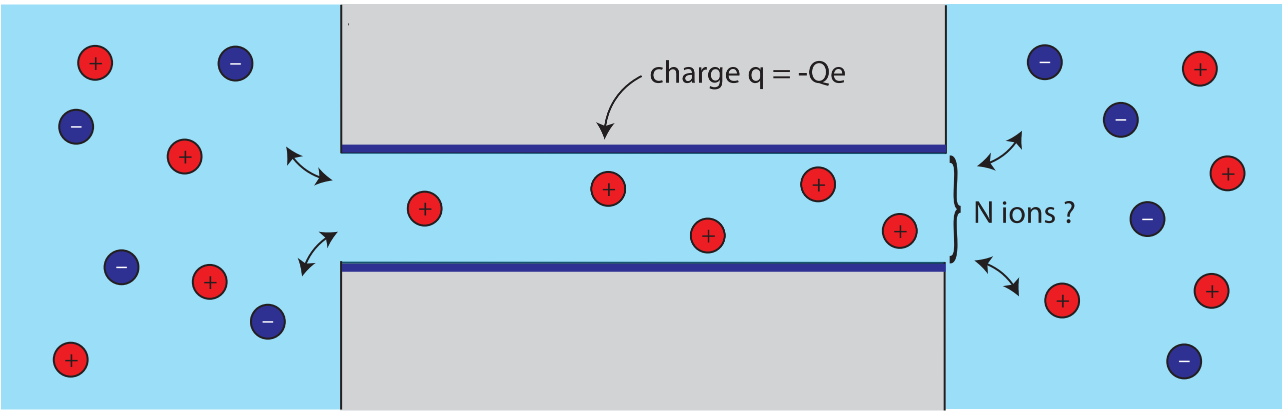

FIGURE 1

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 $E_c > 0$.
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 ?
3. Montrer que la fonction de partition grand-canonique s'exprime selon

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

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

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

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.
6. On suppose maintenant $E_c \neq 0$ et $E_c \gg k_{\mathrm{B}}T$. La somme (1) 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 $\langle N \rangle = Q$.
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 ?

Ce constat, que l'on peut faire rigoureusement à partir d'un modèle à peine plus compliqué que celui ci-dessus, est riche en conséquences, et étonnamment récent !