

Corrigé 13

Dans cet exercice, on étudie une membrane nanoporeuse immergée dans une solution d'électrolyte. L'électrolyte ayant une concentration en ions c_s , on se demande quelle sera la concentration en ions c_{in} dans le pore. On décrit les ions contenus dans le pore dans l'ensemble grand canonique, comme un gaz de particules en interaction. De la même manière que dans la série 12, on peut effectuer l'intégration sur les impulsions dans la grande fonction de partition, puis la représenter par un modèle d'Ising :

$$\Xi = \sum_{\{S_i\}} \exp \left[-\beta J \sum_{i=1}^M S_i S_{i+1} + \beta w \sum_{i=1}^M |S_i| \right] \quad (1)$$

Ce modèle comporte les caractéristiques suivantes :

- Les spins S_i peuvent prendre trois valeurs, $+1, -1$ et 0 , correspondant respectivement à la présence d'un ion positif, à celle d'un ion négatif, ou à l'absence d'ion sur le site.
- Pour rendre compte de la taille nanométrique du pore (de l'ordre de la taille d'un ion), on place les spins sur un réseau unidimensionnel de M sites, pour lequel on pourra supposer des conditions aux limites périodiques. On modélise les interactions coulombiennes des ions par une interaction entre proches voisins : $E_{int}(\{S_i\}) = J \sum_{i=1}^M S_i S_{i+1}$ avec $J > 0$. Le système est donc stabilisé si deux ions de signes opposés sont voisins.
- Comme dans la série 12, le potentiel vaut $w = \tilde{\mu} - E_s$, où $\tilde{\mu} = k_B T \log(c_s v_m)$ avec v_m le volume d'un ion, et $E_s > 0$ est une pénalité énergétique que doit payer un ion pour rentrer dans le pore. Cette pénalité est notamment due à la distorsion de la couche de solvatation de l'ion.

On procède par étapes pour obtenir la concentration c_{in} :

1. Pour une configuration donnée $\{S_i\}$, exprimer le nombre d'ions N dans le canal en fonction des S_i . Justifier que $c_{in} = \langle N \rangle / (Mv_m)$.

Solution :

Un spin S_i est nul dans le cas où un site est vide, et la charge d'un ion n'entre pas en ligne de compte. Le nombre d'ions dans le canal est donc la somme des valeurs absolues des spins de chaque site, $N = \sum_{i=1}^M |S_i|$.

La concentration d'ions dans le pore c_{in} est le nombre moyen d'ions divisé par le volume disponible. La modélisation sur réseau implique que le volume disponible est constitué du nombre de sites M multiplié par le volume de chaque site v_m . On déduit donc $c_{in} = \langle N \rangle / (Mv_m)$.

2. On définit le grand potentiel $Y = -k_B T \log \Xi$. Exprimer c_{in} en fonction de $\partial Y / \partial w$, puis en fonction de $\partial Y / \partial c_s$.

Solution :

c_{in} impliquant le nombre moyen de particules, on cherche d'abord à obtenir $\langle N \rangle$ comme une dérivé de la fonction de partition. En observant l'Eq. (1), on remarque que

$$\frac{\partial \Xi}{\partial w} = \beta \sum_{\{S_i\}} \left(\sum_{i=1}^M |S_i| \right) \exp \left[-\beta J \sum_{i=1}^M S_i S_{i+1} + \beta w \sum_{i=1}^M |S_i| \right] \quad (2)$$

C'est "presque" $\langle N \rangle$: en divisant par $\beta \Xi$ des deux côtés, on obtient

$$\frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial w} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log \Xi}{\partial w} = \frac{1}{\Xi} \sum_{\{S_i\}} \left(\sum_{i=1}^M |S_i| \right) \exp \left[-\beta J \sum_{i=1}^M S_i S_{i+1} + \beta w \sum_{i=1}^M |S_i| \right] = \langle N \rangle. \quad (3)$$

On réexprime maintenant $\langle N \rangle$ en fonction du grand potentiel.

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log \Xi}{\partial w} = -\frac{\partial(-k_B T \log \Xi)}{\partial w} = -\frac{\partial Y}{\partial w} \quad (4)$$

Ainsi, d'après le point précédent, $c_{in} = -\frac{1}{Mv_m} \frac{\partial Y}{\partial w}$.

La concentration c_s est contenue dans le paramètre $w = k_B T \log(c_s v_m) - E_s$. La dérivée du grand potentiel par rapport à la concentration de l'électrolyte est donc

$$\frac{\partial Y}{\partial c_s} = \frac{\partial Y}{\partial w} \frac{\partial w}{\partial c_s} = -\langle N \rangle \frac{\partial w}{\partial c_s} = -\frac{\langle N \rangle}{\beta c_s} \quad (5)$$

puisque

$$\frac{\partial w}{\partial c_s} = \frac{\partial(\tilde{\mu} - E_s)}{\partial c_s} = \frac{\partial(k_B T \log(c_s v_m) - E_s)}{\partial c_s} = \frac{1}{\beta c_s} \quad (6)$$

On a donc

$$c_{in} = -\frac{\beta c_s}{Mv_m} \frac{\partial Y}{\partial c_s} \quad (7)$$

3. Montrer que la grande fonction de partition peut s'écrire comme la trace d'une matrice de transfert 3×3 :

$$\Xi = \text{Tr}(\mathbb{T}^M) \quad (8)$$

et donner l'expression de \mathbb{T} .

Solution :

La fonction de partition peut s'écrire en fonction d'une matrice de transfert 3×3 puisque les spins peuvent adopter 3 valeurs (+1, 0 ou -1). La transition vers la matrice de transfert s'opère en faisant apparaître le spin S_{i+1} dans le second terme de l'exposant, pour le rendre symétrique :

$$\Xi = \sum_{\{S_i\}} \exp \left[\sum_{i=1}^M \left(-\beta J S_i S_{i+1} + \frac{\beta w}{2} (|S_i| + |S_{i+1}|) \right) \right] \quad (9)$$

$$= \sum_{\{S_i\}} \prod_{i=1}^M \exp \left[-\beta J S_i S_{i+1} + \frac{\beta w}{2} (|S_i| + |S_{i+1}|) \right] \quad (10)$$

$$= \sum_{S_1=0,\pm 1; S_2=0,\pm 1; \dots; S_M=0,\pm 1} \mathbb{T}_{S_1 S_2} \mathbb{T}_{S_2 S_3} \dots \mathbb{T}_{S_{M-1} S_M} \mathbb{T}_{S_M S_1} \quad (11)$$

$$= \sum_{S_1=0,\pm 1; S_2=0,\pm 1; \dots; S_M=0,\pm 1} \left(\sum_{S_2=0,\pm 1} \mathbb{T}_{S_1 S_2} \mathbb{T}_{S_2 S_3} \right) \dots \mathbb{T}_{S_{M-1} S_M} \mathbb{T}_{S_M S_1} \quad (12)$$

$$= \sum_{S_1=0,\pm 1; S_2=0,\pm 1; \dots; S_M=0,\pm 1} [\mathbb{T}^2]_{S_1 S_2} \dots \mathbb{T}_{S_{M-1} S_M} \mathbb{T}_{S_M S_1} \quad (13)$$

$$= \sum_{s_1=0,\pm 1} [\mathbb{T}^M]_{S_1 S_1} \quad (14)$$

$$= \text{Tr} [\mathbb{T}^M] \quad (15)$$

où $\mathbb{T}_{S_i S_{i+1}} = \exp \left[-\beta J S_i S_{i+1} + \frac{\beta w}{2} (|S_i| + |S_{i+1}|) \right]$.

La forme matricielle de la matrice de transfert s'obtient en évaluant toutes les combinaisons possibles pour aller de l'une des trois valeurs de S_i à l'une des trois de S_{i+1} . Par exemple le facteur permettant de passer de l'état $S_i = -1$ à $S_{i+1} = 0$ est

$$\mathbb{T}_{-10} = \exp \left[-\beta J \cdot (-1) \cdot 0 + \frac{\beta w}{2} (|-1| + |0|) \right] = \exp \left[\frac{\beta w}{2} \right] \quad (16)$$

Les colonnes de la matrice se rapportent aux valeurs de S_i et les lignes à celles de S_{i+1} ,

$$\begin{array}{ccc} S_{i+1} = 1 & S_{i+1} = 0 & S_{i+1} = -1 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \mathbb{T} = \begin{pmatrix} e^{-\beta J + \beta w} & e^{\beta w/2} & e^{+\beta J + \beta w} \\ e^{\beta w/2} & 1 & e^{\beta w/2} \\ e^{+\beta J + \beta w} & e^{\beta w/2} & e^{-\beta J + \beta w} \end{pmatrix} & \leftarrow S_i = 1 \\ & \leftarrow S_i = 0 \\ & \leftarrow S_i = -1 \\ \uparrow & & \\ (-1, 0) & & \end{array}$$

FIGURE 5

comme le détaille la figure (5). On écrit cette matrice dans la base $(+1, 0, -1)$, en calculant les éléments un par un :

$$\mathbb{T} = \begin{pmatrix} e^{-\beta J + \beta w} & e^{\beta w/2} & e^{+\beta J + \beta w} \\ e^{\beta w/2} & 1 & e^{\beta w/2} \\ e^{+\beta J + \beta w} & e^{\beta w/2} & e^{-\beta J + \beta w} \end{pmatrix} \quad (17)$$

La matrice est symétrique, grâce à l'ajout du spin S_{i+1} en début de calcul de la fonction de partition. Le poids correspondant au transfert de l'état $S_i = -1$ à $S_{i+1} = 0$ s'obtient en multipliant la matrice par les vecteurs S_i et S_{i+1} :

$$[S_i = -1] \cdot \mathbb{T} \cdot [S_{i+1} = 0] = (0 \ 0 \ 1) \begin{pmatrix} e^{-\beta J + \beta w} & e^{\beta w/2} & e^{+\beta J + \beta w} \\ e^{\beta w/2} & 1 & e^{\beta w/2} \\ e^{+\beta J + \beta w} & e^{\beta w/2} & e^{-\beta J + \beta w} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = e^{\beta w/2} \quad (18)$$

4. En calculant la plus grande valeur propre de \mathbb{T} , on trouve l'expression suivante pour le grand potentiel $Y = -k_B T \log \Xi$:

$$Y = -M k_B T \log \left[1 + c_s v_m e^{-\beta E_s} + c_s^2 v_m^2 e^{-2\beta(E_s - J)} (e^{\beta J} - 1)^2 + o(c_s^2) \right], \quad (19)$$

dans la limite diluée $c_s v_m \ll 1$. En déduire un développement limité de c_{in} en fonction de c_s jusqu'à l'ordre 2 en c_s .

Solution :

On utilise la relation entre la concentration dans le pore et celle de l'électrolyte obtenue à l'équation (7) :

$$c_{in} = -\frac{\beta c_s}{Mv_m} \frac{\partial}{\partial c_s} (-Mk_B T \log [1 + c_s v_m e^{-\beta E_s} + c_s^2 v_m^2 e^{-2\beta(E_s-J)} (e^{\beta J} - 1)^2 + o(c_s^2)]) \quad (20)$$

$$= \frac{c_s}{v_m} \frac{(v_m e^{-\beta E_s} + 2c_s v_m^2 e^{-2\beta(E_s-J)} (e^{\beta J} - 1)^2)}{(1 + c_s v_m e^{-\beta E_s} + c_s^2 v_m^2 e^{-2\beta(E_s-J)} (e^{\beta J} - 1)^2) + o(c_s^2)} + o(c_s^2) \quad (21)$$

La limite diluée $c_s v_m \ll 1$ permet d'approximer le dénominateur à l'aide du développement limité $(1-x)^{-1} = \sum_{n=0}^{+\infty} x^n$ si $x = -c_s v_m e^{-\beta E_s} - c_s^2 v_m^2 e^{-2\beta(E_s-J)} (e^{\beta J} - 1)^2$. On obtient ainsi, en conservant uniquement les termes allant jusqu'à l'ordre 2 en c_s ,

$$c_{in} = \frac{c_s}{v_m} (v_m e^{-\beta E_s} + 2c_s v_m^2 e^{-2\beta(E_s-J)} (e^{\beta J} - 1)^2). \quad (22)$$

$$(1 - c_s v_m e^{-\beta E_s} - c_s^2 v_m^2 e^{-2\beta(E_s-J)} (e^{\beta J} - 1)^2 + c_s^2 v_m^2 e^{-2\beta E_s}) + o(c_s^2) \quad (23)$$

$$= \frac{c_s}{v_m} (v_m e^{-\beta E_s} - c_s v_m^2 e^{-2\beta E_s} + 2c_s v_m^2 e^{-2\beta(E_s-J)} (e^{\beta J} - 1)^2) + o(c_s^2) \quad (24)$$

On a donc la relation à l'ordre 2

$$c_{in} = c_s e^{-\beta E_s} [1 - c_s v_m e^{-\beta E_s} (1 - 2e^{2\beta J} (e^{\beta J} - 1)^2)] + o(c_s^2) \quad (25)$$

$$= c_s e^{-\beta E_s} [1 + c_s v_m e^{-\beta E_s} (2e^{4\beta J} - 4e^{3\beta J} + 2e^{2\beta J} - 1)] + o(c_s^2) \quad (26)$$

5. Que trouve-t-on à l'ordre 1 en c_s ? Commenter.

Solution :

L'expression (26) s'écrit à l'ordre 1

$$c_{in}^{(1)} = c_s e^{-\beta E_s} \quad (27)$$

La concentration dans le pore est reliée à la concentration de l'électrolyte par le facteur de Boltzmann de la pénalité énergétique que doit payer un ion pour entrer dans le canal.

6. Lorsqu'ils sont suffisamment concentrés, les ions ont tendance à former des paires $(+, -)$, appelées *paires de Bjerrum*. Justifier que la concentration de paires dans le canal peut s'exprimer comme $c_2 = -\langle S_i S_{i+1} \rangle / v_m$ (pour un i quelconque). Relier $\langle S_i S_{i+1} \rangle$ à une dérivée partielle de Y et en déduire c_2 en fonction de c_s . A quoi correspond le terme d'ordre 2 dans l'expression de c_{in} en fonction de c_s ?

Solution :

On raisonne de manière similaire à la question 1. Si deux sites vides ou un site occupé et un site vide se succèdent, alors $S_i S_{i+1} = 0$. Dans le cas où deux ions de même charge se suivent, $S_i S_{i+1} = 1$, alors que pour des charges opposées, $S_i S_{i+1} = -1$. Des paires d'ions de mêmes signes sont rares, puisqu'ils se repoussent électriquement. On estime leur nombre négligeable devant celui des ions de charges opposées.

Si l'on ajoute un signe - pour obtenir un nombre de paires positif, puis qu'on divise par le volume pour une concentration, on a

$$c_2 = -M \frac{\langle S_i S_{i+1} \rangle}{V} = -\frac{\langle S_i S_{i+1} \rangle}{v_m} \quad (28)$$

où $V = Mv_m$ est le volume du pore. Le grand potentiel est

$$Y = -k_B T \log \Xi = -k_B T \log \left(\sum_{\{S_i\}} \exp \left[-\beta J \sum_{i=1}^M S_i S_{i+1} + \beta w \sum_{i=1}^M |S_i| \right] \right) \quad (29)$$

Par le même type de raisonnement qu'à la question 2, on trouve :

$$\langle S_i S_{i+1} \rangle = \frac{1}{M} \frac{\partial Y}{\partial J} \quad (30)$$

La concentration c_2 vaut donc, dans la limite diluée,

$$c_2 = -\frac{1}{Mv_m} \frac{\partial Y}{\partial J} \quad (31)$$

$$= -\frac{1}{Mv_m} \frac{\partial}{\partial J} \left(-Mk_B T \log [1 + c_s v_m e^{-\beta E_s} + c_s^2 v_m^2 e^{-2\beta(E_s-J)} (e^{\beta J} - 1)^2 + o(c_s^2)] \right) \quad (32)$$

$$= \frac{Mk_B T}{Mv_m} \frac{c_s^2 v_m^2 (2\beta e^{-2\beta(E_s-J)} (e^{\beta J} - 1)^2 + e^{-2\beta(E_s-J)} 2\beta e^{\beta J} (e^{\beta J} - 1))}{(1 + c_s v_m e^{-\beta E_s} + c_s^2 v_m^2 e^{-2\beta(E_s-J)} (e^{\beta J} - 1)^2)} + o(c_s^2) \quad (33)$$

$$= 2c_s^2 v_m \frac{e^{-2\beta(E_s-J)} (e^{\beta J} - 1) ((e^{\beta J} - 1) + e^{\beta J})}{(1 + c_s v_m e^{-\beta E_s} + c_s^2 v_m^2 e^{-2\beta(E_s-J)} (e^{\beta J} - 1)^2)} + o(c_s^2) \quad (34)$$

$$= 2c_s^2 v_m e^{-2\beta(E_s-J)} (e^{\beta J} - 1) (2e^{\beta J} - 1) + o(c_s^2) \quad (35)$$

$$= 2c_s^2 v_m e^{-2\beta E_s} e^{2\beta J} (2e^{2\beta J} - 3e^{\beta J} + 1) + o(c_s^2) \quad (36)$$

$$= 2c_s^2 v_m e^{-2\beta E_s} (2e^{4\beta J} - 3e^{3\beta J} + e^{2\beta J}) + o(c_s^2) \quad (37)$$

Le développement limité du dénominateur n'apporte qu'un facteur 1 à l'ordre de c_s^2 , puisqu'il est de la forme $(1 - K \cdot c_s + O(c_s^2))$.

Si l'on compare le résultat précédent à l'expression 26, où l'on a obtenu

$$c_{in}^{(2)} = c_s^2 v_m e^{-2\beta E_s} (2e^{4\beta J} - 4e^{3\beta J} + 2e^{2\beta J} - 1) \quad (38)$$

on voit que $c_2^{(2)} = 2c_{in}^{(2)}$ si l'on ne prend en compte que les termes qui dépendent de J . On peut donc interpréter ces termes dans le développement de c_{in} comme étant dûs à la formation de paires de Bjerrum.

7. Qualitativement, à quoi s'attend-on pour c_{in} quand $c_s v_m \sim 1$?

Solution :

Si $c_s v_m \sim 1$, l'expression du grand potentiel dans la limite diluée n'est plus valable. On s'attend à ce que la concentration de l'électrolyte et du pore soient égales.

8. Tracer qualitativement $\log c_{in}/c_s$ en fonction de $\log c_s$ à partir de tous les résultats précédents.

Solution :

La courbe de $\log c_{in}/c_s$ est composée de trois régimes : la limite diluée, le régime transitoire des paires de Bjerrum et la saturation. D'après les résultats obtenus dans les trois

points précédents, on a donc respectivement $c_{in}^{(1)} = c_s e^{-\beta E_s}$, αc_s^2 et 1. Tous ces résultats procurent la fonction

$$\log \left(\frac{c_{in}}{c_s} \right) = \begin{cases} -\beta E_s & \text{si } c_s v_m \ll 1 \\ \log(c_s) + \alpha & \text{sinon} \\ 0 & \text{si } c_s v_m \sim 1 \end{cases} \quad (39)$$

représentée dans la figure (6).

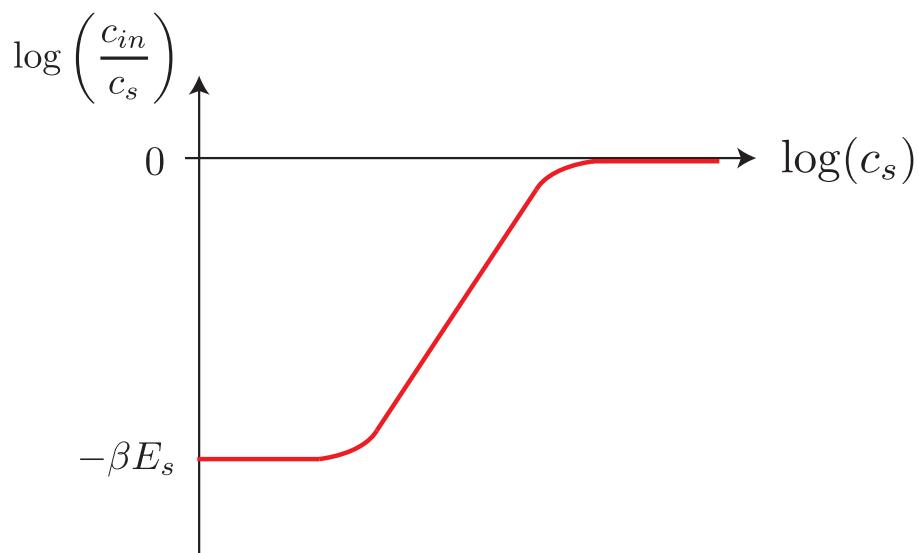


FIGURE 6