

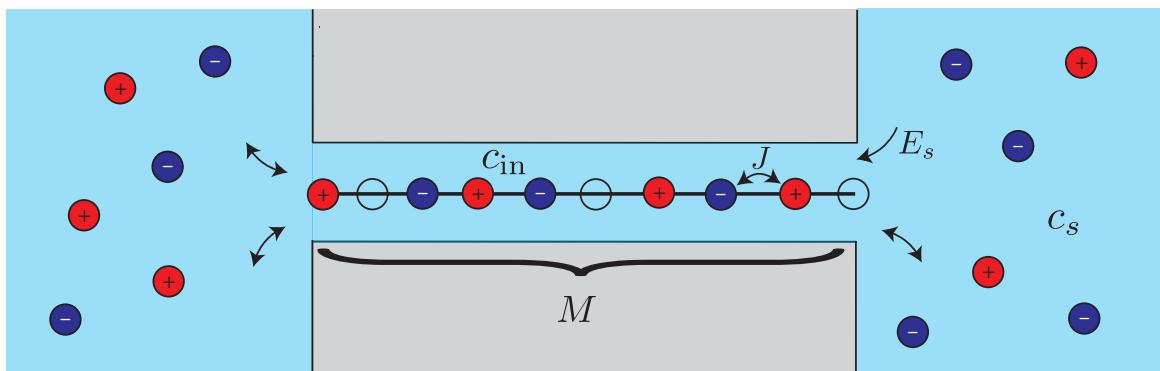
Série 13

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 $c_{in} = \langle N \rangle / (M v_m)$.
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 $\partial Y / \partial c_s$.
3. Montrer que la grande fonction de partition peut s'écrire comme la trace d'une matrice de transfert 3×3 :

$$\Xi = \text{Tr}(\mathbb{T}^M) \quad (2)$$

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

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

$$Y = -M k_B T \log [1 + c_s v_m e^{-\beta E_s} + c_s^2 v_m^2 e^{-2\beta(E_s - J)} (e^{\beta J} - 1)^2 + o(c_s^2)] , \quad (3)$$

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 .

5. Que trouve-t-on à l'ordre 1 en c_s ? Commenter.
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 ?
7. Qualitativement, à quoi s'attend-on pour c_{in} quand $c_s v_m \sim 1$?
8. Tracer qualitativement $\log c_{in}/c_s$ en fonction de $\log c_s$ à partir de tous les résultats précédents.