

ÉTUDE D'UNE MEMBRANE ÉCHANGEUSE D'IONS FAIBLEMENT ACIDE. COMPARAISON ENTRE LES MODÈLES DE SPIEGLER HOMOGÈNE, HÉTÉROGÈNE ET DE STEFAN-MAXWELL

PIERRE SCHAEZEL¹ et BERNARD AUCLAIR²

¹Laboratoire de recherche en Génie-chimique, Ensut-B.P., 5085 Dakar, Sénégal

²Laboratoire des Matériaux Echangeurs d'Ions, Université Paris Val de Marne, 94010 Creteil Cedex, France

(Reçu le 14 septembre 1987)

Résumé—On rappelle les formules de la conductivité électrique, du nombre de transport de l'eau et de la perméabilité hydraulique pour une membrane échangeuse d'ions à ionisation variable, dans les modèles de frottement de Spiegler homogène et hétérogène ainsi que dans le modèle de diffusion de Stefan-Maxwell lorsque la concentration du co-ion est nulle. L'étude expérimentale nous a amené à mesurer ces trois grandeurs pour une membrane à groupements fonctionnels carboxyliques, avec une très faible concentration de l'électrolyte support. Les coefficients symétriques de frottement et de diffusion mutuels sont obtenus à partir du nombre de transport de l'eau à ionisation totale et de la conductivité électrique à taux de neutralisation variable, traitée par la méthode statistique de la régression linéaire multiple. La comparaison entre les perméabilités hydrauliques expérimentales et calculées montre que les modèles de Stefan-Maxwell et de Spiegler hétérogène décrivent mieux le transfert de matière à travers la membrane étudiée que le modèle de frottement de Spiegler homogène.

1. INTRODUCTION

Depuis la publication de Staverman [1], le transfert de matière à travers les membranes échangeuses d'ions est en général interprété par la thermodynamique des processus irréversibles. Les modèles les plus utilisés à l'heure actuelle sont ceux proposés par Spiegler [2] et par Scattergood *et al.* [3]. Mais les résultats expérimentaux ne permettent pas de trouver des coefficients symétriques de frottement ou des coefficients de diffusion mutuels constants, décrivant le comportement de la membrane quelle que soit la concentration des espèces qu'elle contient. Au contraire, la plupart des expérimentateurs se sont résolus à tracer les courbes de variation de ces coefficients avec la concentration de l'électrolyte d'équilibre [4].

C'est cette contradiction entre les théories qui stipulent que les coefficients sont constants, et les résultats expérimentaux obtenus sur des membranes à groupes échangeurs forts, qui nous a amené à entreprendre une étude détaillée de l'équilibre [5] et du transfert de matière [6–8] à travers une membrane à groupes fonctionnels faiblement acides.

En effet, il est nécessaire pour entreprendre une telle étude, de trouver des échangeurs d'ions pour lesquels les concentrations des espèces varient de façon importante. Dans les échangeurs d'ions à groupes fonctionnels fortement acides ou basiques, la variation de la molarité des espèces à l'intérieur de la membrane est obtenue en modifiant la concentration de la solution d'équilibre. Mais comme l'échangeur d'ions exclut l'électrolyte (exclusion de Donnan), la concentration du contre-ion ne varie que faiblement. La présence du co-ion, en faible quantité, nécessite la mise au point de six expériences de transfert de matière indépendantes. Elle représente par ailleurs

une source d'erreur importante à cause de la faible précision des méthodes de mesure de sa concentration.

Par contre, pour les membranes à groupes échangeurs faiblement acides ou faiblement basiques, que nous appelons membranes à ionisation variable, on peut travailler à très faible concentration de l'électrolyte d'équilibre [9], la variation de concentration des espèces étant obtenue par neutralisation graduelle des sites fonctionnels. On observe alors de très grandes variations de la molarité de l'eau, des sites fonctionnels et des contre-ions, tout en gardant négligeable celle des co-ions. L'étude d'un tel système ne nécessite que la mise au point de trois expériences de transfert de matière indépendantes.

Dans un premier temps, nous rappelons la définition de la représentation homogène et hétérogène d'une membrane échangeuse d'ions à groupes fonctionnels faiblement acides, puis nous écrivons les équations de transfert de matière de Spiegler et de Stefan-Maxwell en mettant en exergue leur similitude. Ces équations permettent alors de calculer les expressions de la conductivité, électrique, du nombre de transport de l'eau et de la perméabilité hydraulique d'une membrane à ionisation variable dans chaque modèle.

Nous rappelons les résultats expérimentaux concernant la membrane carboxylique que nous étudions, constituée par du polyalcool vinylique greffé par de l'acide acrylique. A partir de la valeur du nombre de transport de l'eau à ionisation totale et de la conductivité électrique à ionisation variable nous pouvons calculer, pour les trois équations de transfert de matières, les coefficients de frottement symétriques et de diffusion mutuels à l'aide de la méthode statistique de la régression linéaire multiple.

Le test des trois modèles s'effectue en comparant les perméabilités hydrauliques calculées aux perméabilités hydrauliques expérimentales.

2. LA REPRÉSENTATION D'UNE MEMBRANE ÉCHANGEUSE D'IONS À IONISATION VARIABLE: EXEMPLE D'UNE MEMBRANE FAIBLEMENT ACIDE

L'échangeur d'ions, dans son ensemble, est représenté [2] par un mélange homogène d'espèces immobiles (représentant le polymère), et d'espèces mobiles (eau et ions). Pour une membrane à ionisation variable, le polymère ne peut l'être par une seule espèce: il existe par exemple pour une membrane faiblement acide des groupes fonctionnels ionisés R^- et des sites fonctionnels non ionisés RH.

L'espèce R^- , représentative des sites fonctionnels ionisés, est composée du site fonctionnel ionisé proprement dit, ainsi que des chaînes de polymères avoisinantes, qui ensemble constituent le motif répétitif du polymère lorsque l'échangeur d'ions est totalement ionisé [10]. En d'autres termes, la matrice du polymère totalement ionisé est divisée en portions de matière strictement égales, contenant chacune un site fonctionnel. L'espèce représentant les sites fonctionnels non ionisés, est obtenue par l'adjonction de l'ion neutralisant (H^+ dans les cas d'un échangeur de cations). L'espèce R^- peut également être hydratée, tandis que l'espèce RH ne l'est pas en général.

La proportion relative des deux espèces représentant la matrice de la membrane varie au cours de la neutralisation, l'espèce RH étant graduellement remplacée par l'espèce R^- . Nous utilisons le symbolisme proposé par Spiegler [2]: le chiffre 1 représente le contre-ion, 2—le co-ion, 3—l'eau et 4—l'espèce "site fonctionnel ionisé". Pour symboliser l'espèce "site fonctionnel non ionisé" nous utilisons le chiffre 5. On peut remarquer qu'une membrane fortement acide est identique à une membrane faiblement acide totalement ionisée.

3. LE MODÈLE DE FROTTEMENT DE SPIEGLER HOMOGÈNE

Rappels sur le modèle de Spiegler homogène [2]

Dans ce paragraphe, nous n'insistons pas sur la théorie de la thermodynamique des processus irréversibles linéaires, qui apparaît dans la plupart des articles concernant le transfert de matière à travers les membranes échangeuses d'ions. Nous soulignons par contre, les analogies formelles entre les modèles que nous étudions.

La démarche suivie par Spiegler [2] est essentiellement intuitive. Il utilise une analogie mécanique pour introduire son modèle: le traitement est fondé sur la simple loi qui exprime que la force de frottement d'un objet glissant sur un autre objet, est proportionnelle à leur vitesse relative. Cette loi de la mécanique a été transposée par Spiegler à l'échelle moléculaire: il postule que la force d'interaction entre une mole d'une particule i avec les particules k voisines est caractérisée par une force de frottement F_{ik} , proportionnelle à la vitesse relative moyenne de l'espèce i par rapport à l'espèce k :

$$F_{ik} = -f_{ik}(u_i - u_k). \quad (1)$$

Le coefficient f_{ik} est le coefficient de frottement d'une mole de l'espèce i avec les particules k se trouvant dans son voisinage. Spiegler admet par ailleurs, que les interactions entre les deux espèces sont proportionnelles à la molarité c_k des particules k . Il définit le coefficient de frottement symétrique K_{ik} qui représente les interactions entre une mole de i et une mole de k :

$$K_{ik} = f_{ik}/c_k. \quad (2)$$

Ecrivons que la force d'interaction d'une mole de i sur une mole de k est égale en valeur absolue et opposée à la force d'interaction d'une mole de l'espèce k sur une mole de l'espèce i :

$$F_{ik} + F_{ki} = 0 \quad (3)$$

et

$$-f_{ik}(u_i - u_k)/c_k - f_{ki}(u_k - u_i)/c_i = 0. \quad (4)$$

D'où:

$$f_{ik}/c_k = f_{ki}/c_i \quad (5)$$

et

$$K_{ik} = K_{ki}. \quad (6)$$

Ce coefficient, du fait de cette propriété, est appelé coefficient symétrique de frottement. Pour écrire les équations de transfert de matière, on applique la loi de Newton: lorsque le régime permanent est atteint la résultante des forces s'exerçant sur une mole de l'espèce i est nulle.

L'espèce i n'est soumise qu'à la force généralisée F_i et aux forces de frottement F_{ik} avec les autres espèces. Dans un système comprenant n espèces au total (espèces mobiles et immobiles), la loi de Newton s'exprime par:

$$F_i + \sum_{k=1}^{k=n} F_{ik} = 0. \quad (7)$$

Dans un système unidimensionnel de transfert de matière, à température constante, pour une espèce mobile i soumise à une force électrique, à une force de pression hydrostatique et un gradient de potentiel chimique:

$$-Z_i F \frac{dE}{dz} - \bar{V}_i \frac{dp}{dz} - \frac{d\mu_i}{dz} = \sum_{k=1}^{k=n} c_k K_{ik} \left(\frac{J_i}{c_i} - \frac{J_k}{c_k} \right). \quad (8)$$

Dans cette expression on a remplacé les vitesses u_i , en fonction des flux molaires J_i définis par:

$$u_i = J_i/c_i. \quad (9)$$

On caractérise, dans ce modèle, les concentrations des espèces par les molarités rapportées à l'ensemble du polymère, et les flux par les flux molaires rapportés à l'aire droite de la membrane.

Montrons que le modèle de frottement de Spiegler est compatible avec la thermodynamique des processus irréversibles linéaires. Il y a autant d'équations linéaires et autant de flux J_k que d'espèces mobiles. On obtient donc un système d'équations linéaires du type:

$$F_i = \sum_{k=1}^{k=n} R_{ik} J_k. \quad (10)$$

Les forces généralisées sont des combinaisons linéaires des flux molaires. Les coefficients R_{ik} sont

les coefficients phénoménologiques de résistance d'Onsager [10].

Montrons que le système d'équations est symétrique. En comparant les équations (8) et (10) on obtient:

$$R_{ii} = \sum_{k=1, k \neq i}^{k=n} c_k K_{ik} / c_i. \quad (11)$$

De même:

$$R_{ik} = -K_{ik} \quad \text{et} \quad R_{ki} = -K_{ki}. \quad (12)$$

Nous avons démontré précédemment (équation 6) l'égalité des coefficients symétriques de frottement K_{ik} et K_{ki} . Dans ces conditions:

$$R_{ki} = R_{ik}. \quad (13)$$

La matrice de transfert de matière est donc symétrique.

Si par ailleurs, les fonctions d'état thermodynamique existent et ont les valeurs qu'elles auraient si le système était à l'équilibre, le modèle de frottement de Spiegler est compatible avec la thermodynamique des processus irréversibles linéaires. Nous appelons désormais ce modèle, le modèle de Spiegler homogène; en effet les flux sont calculés en prenant pour référence l'aire droite de la membrane, et les molarités sont rapportées au volume total du polymère.

Calcul des grandeurs mesurables pour un échangeur d'ions à ionisation variable

Le but de notre étude est d'évaluer les modèles de transfert de matière dans les membranes échangeuses d'ions, en prenant comme exemple une membrane faiblement acide, avec une concentration en co-ions négligeable. Les études expérimentales ont porté sur la conductivité électrique et la perméabilité hydraulique en cours de neutralisation, ainsi que sur le nombre de transport de l'eau à ionisation totale. Nous calculons chacune de ces relations dans le modèle de Spiegler homogène. Ces calculs ont été effectués dans une précédente publication [11]; nous n'en rappelons que les principaux résultats.

La conductivité électrique et le nombre de transport de l'eau sont mesurés lorsque seul un gradient de potentiel électrique est appliqué à la membrane. Dans ces conditions le système d'équations (8) s'écrit:

$$\begin{cases} -Z_1 F \frac{dE}{dz} = \frac{J_1}{c_1} \left(K_{13} c_3 + K_{14} c_4 + K_{15} c_5 \right) - J_3 K_{13} \\ 0 = -J_1 K_{13} + \frac{J_3}{c_3} \\ \quad \times \left(K_{13} c_1 + K_{34} c_4 + K_{35} c_5 \right). \end{cases} \quad (14)$$

La conductivité électrique est définie par:

$$k = \frac{J_1 Z_1 F}{-\frac{dE}{dz}}. \quad (15)$$

Son expression dans le modèle de Spiegler homogène s'écrit:

$$k = \frac{Z_1^2 F^2 c_1 (K_{13} c_1 + K_{34} c_4 + K_{35} c_5)}{K_{13} K_{14} c_1 c_4 + K_{15} K_{13} c_1 c_5 + K_{13} K_{34} c_3 c_4 + K_{13} K_{35} c_3 c_5 + (K_{14} K_{35} + K_{15} K_{34}) c_4 c_5 + K_{14} K_{34} c_4^2 + K_{15} K_{35} c_5^2}. \quad (16)$$

Le nombre de transport de l'eau t_w est le nombre de moles d'eau transféré par Faraday:

$$t_w = J_3 / Z_1 J_1. \quad (17)$$

Les équations (14) et (17) donnent:

$$t_w = \frac{K_{13} c_3}{Z_1 (K_{13} c_1 + K_{34} c_4 + K_{35} c_5)}. \quad (18)$$

Perméabilité hydraulique

La perméabilité hydraulique à intensité de courant nulle est mesurée lorsque la membrane sépare deux solutions de même concentration. On applique une différence de pression hydrostatique qui donne naissance au potentiel d'écoulement. Le système d'équations (8) s'écrit:

$$\begin{cases} -Z_1 F \frac{dE}{dz} - \bar{V}_1 \frac{dp}{dz} = -J_3 K_{13} \\ -\bar{V}_3 \frac{dp}{dz} = \frac{J_3}{c_3} (K_{13} c_1 \\ \quad + K_{34} c_4 + K_{35} c_5). \end{cases} \quad (19)$$

La perméabilité hydraulique à intensité de courant nulle D_h est définie par:

$$D_h = \frac{\bar{V}_3 J_3}{\left(-\frac{dp}{dz} \right)}. \quad (20)$$

Les équations (19) et (20) permettent alors de calculer la perméabilité hydraulique pour une membrane à ionisation variable, dans le modèle de Spiegler homogène:

$$D_h = \frac{\bar{V}_3^2 c_3}{(K_{13} c_1 + K_{34} c_4 + K_{35} c_5)}. \quad (21)$$

4. LE MODÈLE DE FROTTEMENT DE SPIEGLER HÉTÉROGÈNE

Nous appelons modèle hétérogène la représentation de la membrane dans laquelle le volume du polymère n'est pas négligé. Dans ce cas [11], la molarité des espèces n'est pas rapportée au volume total de l'échangeur d'ions, mais au volume de la phase contenant les espèces mobiles. De même, le flux des espèces mobiles n'est pas rapporté à l'aire droite de la membrane, mais à l'aire de passage laissée libre par les espèces imperméables représentatives de la matrice du polymère.

La représentation hétérogène se différencie essentiellement de la représentation homogène par le mode de calcul des flux et des concentrations: elle peut être considérée comme une généralisation des nombreux modèles de type capillaire décrits dans la littérature, mais possède la caractéristique essentielle de ne pas imposer de forme géométrique particulière à la matrice du polymère.

Nous appliquons l'équation de frottement de Spiegler (équation 8) à la représentation hétérogène,

en remplaçant dans cette équation les flux et les molarités par des grandeurs rapportées à la phase des espèces mobiles:

$$-Z_i F \frac{dE}{dz} - \nabla_i \frac{dp}{dz} - \frac{d\mu_i}{dz} = \sum_{k=1}^{k=n} \frac{c_k K_{ik}}{\epsilon} \left(\frac{J_i}{c_i} - \frac{J_k}{c_k} \right). \quad (22)$$

On appelle ϵ la porosité de l'échangeur d'ions. Nous remarquons en comparant cette équation avec l'équation de frottement dans le modèle homogène que les coefficients symétriques K_{ik} sont remplacés par des coefficients de frottement symétriques "effectifs" K_{ik}/ϵ .

Pour calculer les formules concernant la conductivité électrique, le nombre de transport de l'eau, et

coefficients mutuels de diffusion:

$$K_{ik} = \frac{RT}{cD_{ik}}. \quad (26)$$

On voit donc que les deux modèles ne sont pas équivalents. Lors du gonflement de la membrane, la molarité c croît: si D_{ik} est constant, K_{ik} va décroître. Par contre si K_{ik} est une constante, D_{ik} va croître lors du gonflement. L'équation (26) permet cependant de passer aisément d'une formule démontrée dans le modèle de Spiegler homogène à l'expression équivalente dans le modèle de Stefan-Maxwell. Nous donnons les formules correspondantes pour le modèle de Stefan-Maxwell en appliquant l'équation (26):

— Conductivité électrique

$$k = \frac{Z_1^2 F^2 \frac{c_1 c}{RT} \left(\frac{c_1}{D_{13}} + \frac{c_4}{D_{34}} + \frac{c_5}{D_{35}} \right)}{\frac{c_1 c_4}{D_{13} D_{14}} + \frac{c_1 c_5}{D_{13} D_{15}} + \frac{c_3 c_4}{D_{13} D_{14}} + \frac{c_3 c_5}{D_{13} D_{35}} + c_4 c_5 \left(\frac{1}{D_{14} D_{35}} + \frac{1}{D_{15} D_{34}} \right) + \frac{c_4^2}{D_{14} D_{34}} + \frac{c_5^2}{D_{15} D_{35}}} \quad (27)$$

la perméabilité hydraulique, il suffit de remplacer les coefficients K_{ik} du modèle de Spiegler homogène par les coefficients "effectifs". Pour la conductivité électrique et la perméabilité hydraulique on multiplie le deuxième membre des équations (16) et (21) par ϵ . Pour le nombre de transport de l'eau l'équation (18) est inchangée.

5. LE MODÈLE DE DIFFUSION DE STEFAN-MAXWELL

L'équation de Stefan-Maxwell est l'équation de diffusion des mélanges de gaz parfaits. Elle a été démontrée à partir de la théorie de la mécanique statistique pour les gaz parfaits par Hirschfelder *et al.* [12]. La généralisation de cette équation à un mélange quelconque, et son application au transfert de matière à travers les membranes échangeuses d'ions est l'oeuvre de Lightfoot *et al.* [13]. L'équation s'applique pour la représentation de la membrane définie précédemment. Dans les conditions de validité de l'équation de Spiegler homogène (8), l'équation de diffusion de Stefan-Maxwell s'écrit:

$$\sum_{k=1}^{k=n} \frac{c_k RT}{cD_{ik}} \left(\frac{J_i}{c_i} - \frac{J_k}{c_k} \right) = -Z_i F \frac{dE}{dz} - \nabla_i \frac{dp}{dz} - \frac{d\mu_i}{dz} \quad (23)$$

c Est la molarité totale des espèces (mobiles et immobiles):

$$c = \sum_{k=1}^{k=n} c_k. \quad (24)$$

Les coefficients de diffusion mutuels D_{ik} ont la propriété de symétrie:

$$D_{ik} = D_{ki}. \quad (25)$$

On remarque que l'équation de Stefan-Maxwell (équation 23) a la même forme que l'équation de diffusion de Spiegler (équation 8). Il suffit pour passer de la seconde à la première de remplacer les coefficients de frottement symétriques en fonction des

— Nombre de transport de l'eau

$$t_w = \frac{\frac{c_3}{D_{13}}}{Z_1 \left(\frac{c_1}{D_{13}} + \frac{c_4}{D_{34}} + \frac{c_5}{D_{35}} \right)}. \quad (28)$$

— Perméabilité hydraulique

$$D_h = \frac{c \bar{V}_3^2 c_3}{RT \left(\frac{c_1}{D_{13}} + \frac{c_4}{D_{34}} + \frac{c_5}{D_{35}} \right)}. \quad (29)$$

6. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les méthodes de mesure des concentrations [5], de la conductivité électrique [6], de la perméabilité hydraulique [7] et du nombre de transport de l'eau [8] ont été publiées précédemment. La membrane étudiée est constituée par du polyalcool vinylique greffé par l'acide acrylique suivant la méthode aux ions cériques décrite par Mino *et al.* [14] et par Rogovine [15].

Nous avons travaillé avec 9 échantillons d'une même membrane découpée à l'aide d'un emporte-pièce de 30 mm. Les caractéristiques moyennes de ces échantillons sont les suivantes [5]:

- masse à sec sous forme acide: 0,1163 g;
- taux de gonflement sous forme acide dans l'eau: 0,498;
- capacité d'échange sous forme acide par rapport à la masse à sec sous forme acide: $c_M = 2,04$ meq/g.

La membrane conditionnée sous forme acide et abondamment rincée à l'eau permutée, est mise en présence de 300 ml d'un électrolyte support de chlorure de potassium centi-molaire soigneusement décarbonaté par bullage d'azote très pur (afin d'éliminer le CO_2 dissout). On neutralise graduellement les 9 échantillons avec une solution titrée de potasse. L'équilibre testé par pH métrie est obtenu en une semaine environ sans agitation.

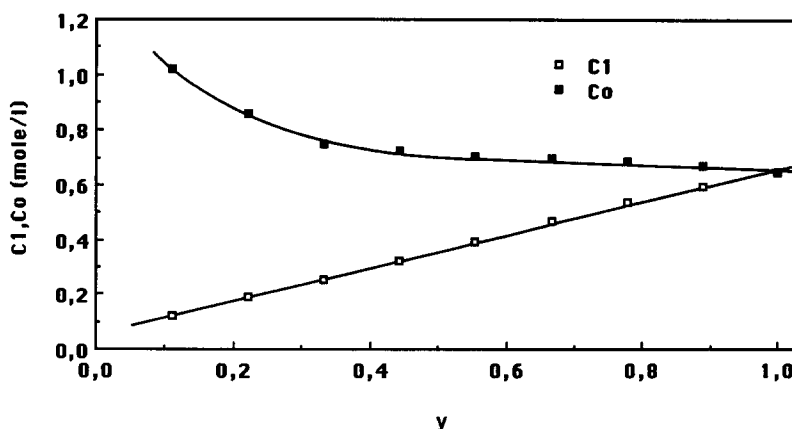


Fig. 1. Ordonnée, c_1 , c_0 (mol/l); abscisse, y ; légende, molarité des contre-ions c_1 et des sites fonctionnels c_0 en fonction du taux de neutralisation y [5].

Le pH à l'équilibre, la masse humide, le volume sont alors mesurés. On calcule ensuite les concentrations c_1 et c_0 (Fig. 1) des contre-ions potassium et des sites fonctionnels, ainsi que la molarité relative de l'eau y_3 (Fig. 2), défini comme étant le nombre de molécules d'eau libre par site fonctionnel. Pour ce dernier calcul, deux hypothèses ont été émises, concernant l'hydratation des sites fonctionnels et du contre-ion dans la membrane.

Dans la première hypothèse, on suppose que ni les sites fonctionnels ionisés, ni les contre-ions potassium ne sont hydratés.

Dans la seconde hypothèse, on suppose que les sites fonctionnels ionisés sont hydratés par 2,6 molécules d'eau, valeur admise par Spiegler [2] pour les ions méthacrylate dans une résine synthétisée par copolymérisation d'acide méthacrylique et du diméthacrylate d'éthylène glycol. On suppose par ailleurs que le contre-ion potassium est hydraté par 0,6 molécules d'eau comme en solution aqueuse [16].

Le degré de dissociation est défini par:

$$y_1 = \frac{c_1}{c_0} \quad (30)$$

Le nombre total d'espèces c intervenant dans les

équations de Stefan-Maxwell et la porosité ϵ intervenant dans les équations de Spiegler hétérogènes, en l'absence de co-ions, sont donnés par:

$$c = c_0(1 + y_1 + y_3) \quad (31)$$

et

$$\epsilon = c_0(\bar{V}_1 \cdot y_1 + \bar{V}_3 \cdot y_3). \quad (32)$$

Afin d'évaluer la concentration des co-ions, dans le cas le plus défavorable, nous avons supposé que le liquide interstitiel dans la membrane avait la même concentration que l'électrolyte support. Nous avons calculé le rapport θ^* entre la molarité majorée du co-ion et celle du contre-ion:

$$\theta^* = [\text{Cl}^-](\bar{V}_1 y_1 + \bar{V}_3 y_3)/y_1, \quad (33)$$

$[\text{Cl}^-]$ est la molarité de l'électrolyte support, θ^* est représenté en fonction du taux de neutralisation y sur la Fig. 3. Pour la première hypothèse d'hydratation des espèces, θ^* varie de 5,45 à 1,23%, tandis que pour la seconde hypothèse θ^* varie entre 5,40–1,20%. On peut donc estimer, même dans le cas où l'on ne tient pas compte de l'exclusion de Donnan, que la molarité du co-ion est négligeable devant celle du contre-ion.

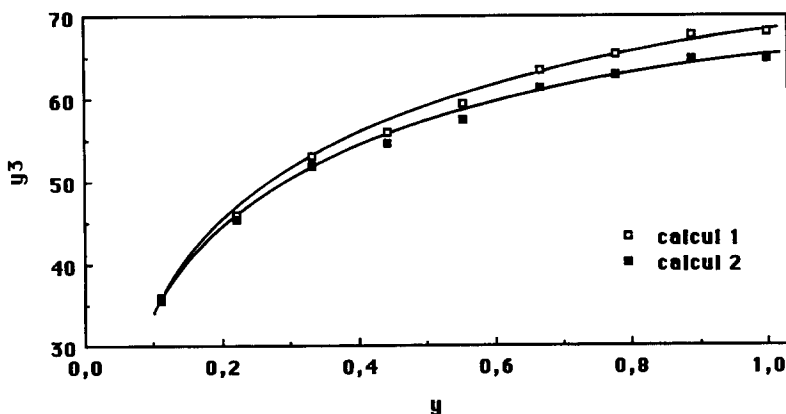


Fig. 2. Ordonnée, y_3 ; abscisse, y ; légende, molarité relative de l'eau y_3 dans les deux hypothèses d'hydratation en fonction du taux de neutralisation y [5].

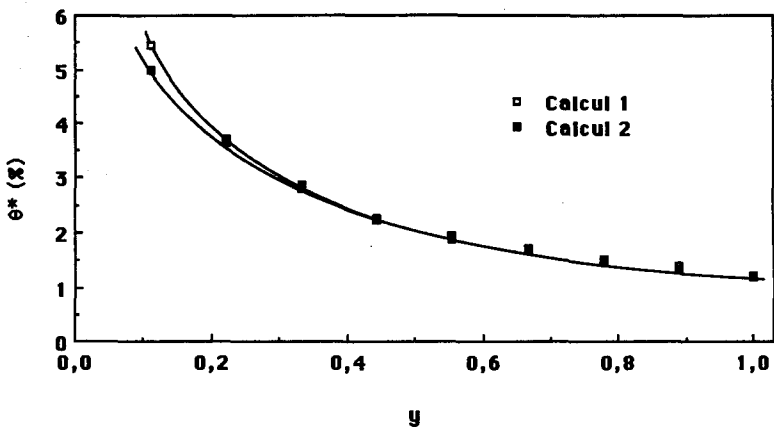


Fig. 3. Ordonnée, θ^* ; abscisse, γ ; légende, molarité relative majorée des sites fonctionnels θ^* dans les deux hypothèses d'hydratation en fonction du taux de neutralisation γ [5].

Nous avons également représenté la conductivité équivalente de l'ion potassium dans l'échangeur d'ions (Fig. 4) ainsi que la perméabilité hydraulique (Figs 5-7).

Le débit électroosmotique pour une membrane complètement neutralisée est de 55,2 ml/F [8]. Ce débit correspond à la somme des débits volumiques

de l'ion potassium et de l'eau transférée par électro-osmose. Le Tableau 1 donne le nombre de transport de l'eau dans les deux hypothèses d'hydratation des espèces ioniques dans l'échangeur d'ions. Nous remarquons que la valeur du nombre de transport de l'eau est étroitement liée à l'hypothèse sur l'hydratation des espèces.

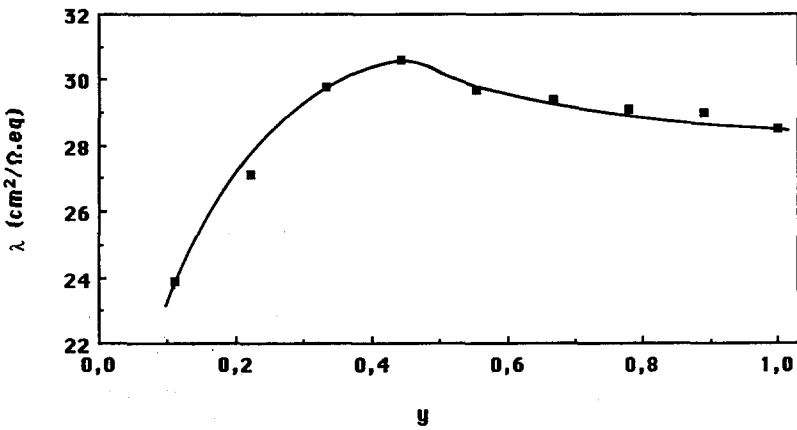


Fig. 4. Ordonnée, λ ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$); abscisse, γ ; légende, conductivité équivalente du contre-ion potassium λ en fonction du taux de neutralisation γ [6].

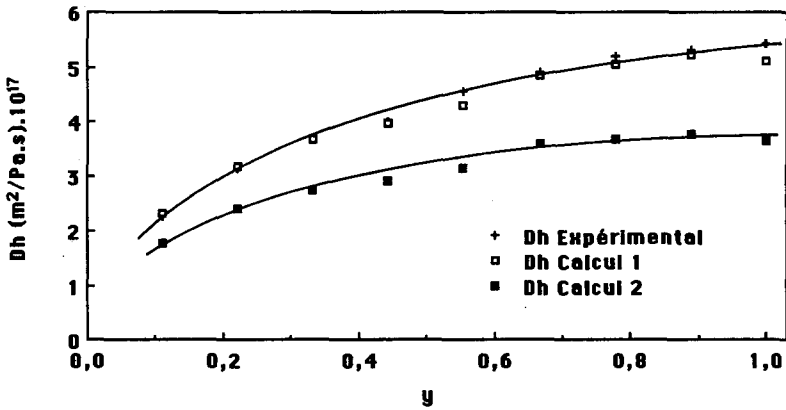


Fig. 5. Ordonnée, D_h ($\text{m} \text{sec}^{-1}/\text{Pa} \cdot \text{m}^{-1}$) $\cdot 10^{17}$; abscisse, γ ; légende, perméabilité hydraulique D_h mesurée et calculée à l'aide du modèle de Spiegler hétérogène dans des deux hypothèses d'hydratation en fonction du taux de neutralisation γ .

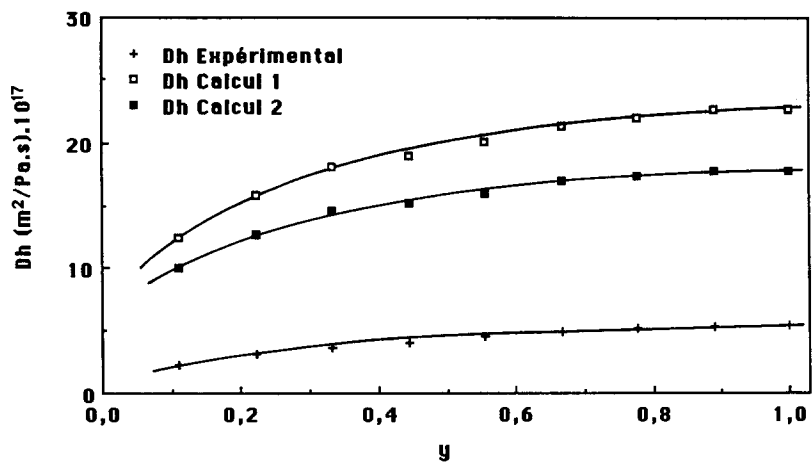


Fig. 6. Ordonnée, $D_h(\text{m sec}^{-1}/\text{Pa} \cdot \text{m}^{-1}) \cdot 10^{17}$; abscisse, γ ; légende, perméabilité hydraulique D_h mesurée et calculée à l'aide du modèle de Spiegler homogène dans les deux hypothèses d'hydratation en fonction du taux de neutralisation γ .

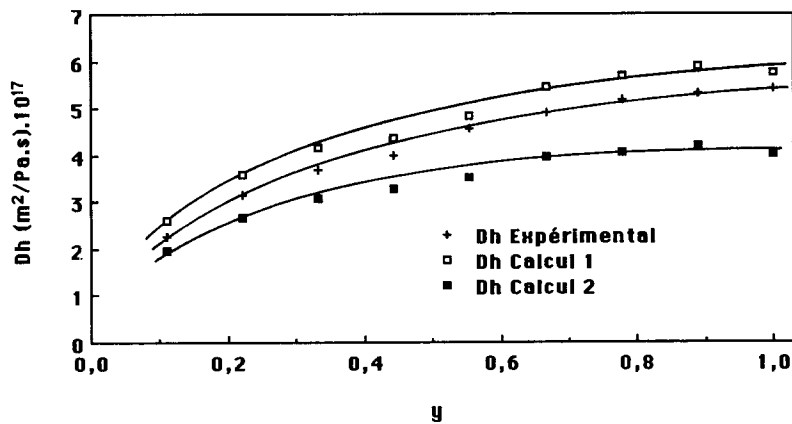


Fig. 7. Ordonnée, $D_h(\text{m sec}^{-1}/\text{Pa} \cdot \text{m}^{-1}) \cdot 10^{17}$; abscisse, γ ; légende, perméabilité hydraulique D_h mesurée et calculée à l'aide du modèle de Stefan-Maxwell dans les deux hypothèses d'hydratation en fonction du taux de neutralisation γ .

7. TRAITEMENT DES
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous traitons les résultats pour un ion monovalent ($Z_1 = 1$). Le nombre de transport de l'eau à ionisation totale est obtenu à l'aide de la formule (18) en posant c_5 , molarité des sites fonctionnels non ionisés, égal à zéro, ainsi que c_1 et c_4 égaux à c_0 :

$$t_w = \frac{K_{13}y_3}{K_{13} + K_{34}} \tag{34}$$

En posant:

$$a = \frac{K_{34}}{K_{13}} = \frac{D_{13}}{D_{34}} \tag{35}$$

On obtient l'expression du nombre de transport de l'eau:

$$t_w = \frac{y_3}{1 + a} \tag{36}$$

Les valeurs de "a", dans les deux hypothèses d'hydratation sont données dans le Tableau 1.

Le traitement statistique par la méthode de la régression linéaire multiple des résultats de conductivité électrique n'est possible qu'en faisant une approximation [11]:

$$K_{34} = K_{35} \quad \text{et} \quad D_{34} = D_{35} \tag{37}$$

Les deux espèces 4 représentative des sites fonctionnels ionisés, et 5 représentative des sites fonctionnels non ionisés, ne diffèrent que par l'adjonction d'un proton H^+ de petite taille (et éventuellement par l'hydratation des sites fonctionnels ionisés). On peut donc estimer, surtout dans le cas d'une faible hydratation de l'espèce 4, qu'elles sont de taille et de forme comparables, et que leur coefficient symétrique de frottement, ainsi que leur coefficient mutuel de diffusion avec l'eau ont des valeurs très

Tableau 1. Nombre de transport de l'eau t_w et coefficient "a" défini par l'équation (35) [8]

Nombre d'hydratation	\bar{V}_1 (ml/mol)	t_w (mol/F)	a
K ⁺ , —COO—	0	5,93	23,84
K ⁺ , —COO—	0,6	16,73	29,31
	2,6		

voisines. Nous obtenons à partir des équations (16), (22), (27), (35) et (37):

—Dans le modèle de Spiegler homogène

$$\frac{F^2}{k} = (K_{14} - K_{15}) + \frac{K_{15}}{y_1} + K_{13} \frac{ay_3}{y_1(y_1 + a)}. \tag{38}$$

—Dans le modèle de Spiegler hétérogène

$$\frac{F^2\epsilon}{k} = (K_{14} - K_{15}) + \frac{K_{15}}{y_1} + K_{13} \frac{ay_3}{y_1(y_1 + a)}. \tag{39}$$

—Dans le modèle de Stefan–Maxwell

$$\frac{F^2c}{kRT} = \left(\frac{1}{D_{14}} - \frac{1}{D_{15}} \right) + \frac{1}{y_1 D_{15}} + \frac{a}{D_{13}} \cdot \frac{y_3}{y_1(y_1 + a)}. \tag{40}$$

Les 9 résultats de conductivité électrique traités par un programme standard de régression linéaire multiple, permettent de calculer, après l'exploitation du nombre de transport de l'eau à ionisation totale, les coefficients symétriques de frottement K_{14} , K_{15} , K_{13} et K_{34} ainsi que les coefficients mutuels de diffusion correspondants (Tableau 2). Afin de tester les trois modèles, nous calculons la perméabilité hydraulique à l'aide des coefficients estimés par les formules approchées suivantes, qui sont obtenues à partir des équations (21), (22) et (29):

—Dans le modèle de Spiegler homogène

$$D_h = \frac{\bar{V}_3^2 y_3}{K_{13} y_1 + K_{34}}. \tag{41}$$

—Dans le modèle de Spiegler hétérogène

$$D_h = \frac{\epsilon \bar{V}_3^2 y_3}{K_{13} y_1 + K_{34}}. \tag{42}$$

—Dans le modèle de Stefan–Maxwell

$$D_h = \frac{\bar{V}_3^2 y_3 c}{RT \left(\frac{y_1}{D_{13}} + \frac{1}{D_{34}} \right)}. \tag{43}$$

Les courbes représentant les perméabilités hydrau-

liques calculées et expérimentales dans les trois modèles sont représentées sur les Figs 5–7.

8. DISCUSSION

Le Tableau 2 montre que l'écart-type des coefficients de frottement symétriques estimés K_{13} dans le modèle de Spiegler homogène, pour les deux hypothèses d'hydratation, sont voisins de la valeur des coefficients estimés eux-mêmes. Ce fait montre que ce coefficient n'est pas constant. Par ailleurs, les perméabilités hydrauliques calculées dans le modèle de frottement de Spiegler homogène, à partir des résultats de la conductivité électrique et du nombre de transport de l'eau, sont en moyenne quatre fois plus élevées que les perméabilités hydrauliques mesurées (Fig. 6). On peut remarquer que le coefficient de frottement K_{13} pour l'ion potassium, obtenu à partir de la conductivité équivalente limite dans l'eau est environ six fois plus élevé que la valeur de ce même coefficient calculée dans la membrane. Ce modèle ne semble donc pas décrire de façon satisfaisante nos résultats expérimentaux.

Dans le modèle de Spiegler hétérogène l'écart type pour le coefficient estimé K_{13} ne dépasse pas 40% de la valeur du coefficient lui-même dans les deux hypothèses d'hydratation (Tableau 2). Par ailleurs ce modèle permet de prévoir avec une bonne précision la perméabilité hydraulique: dans le cas de l'hypothèse 1 du calcul des concentrations, l'écart moyen entre des résultats calculés et expérimentaux n'est que de 2,4% (Fig. 5). La perméabilité hydraulique calculée dans la deuxième hypothèse d'hydratation est d'environ 30% inférieure au résultat expérimental. Le modèle de Spiegler hétérogène semble donc plus approprié que le modèle homogène pour décrire le transfert de matière à travers la membrane étudiée. Par ailleurs le coefficient symétrique K_{13} en solution aqueuse est environ 1,6 fois plus élevé que celui calculé dans la membrane échangeuse d'ions. Ceci tend à montrer que l'ion

Tableau 2. Coefficients symétriques de frottements K_{ij} estimés et coefficients de diffusion mutuels estimés D_{ij} par la méthode de la régression linéaire multiple

Coefficient	Hypothèse 1		Hypothèse 2	
	Coefficient	Ecart-type	Coefficient	Ecart-type
<i>J m sec mol⁻²</i>				
<i>Modèle de Spiegler homogène</i>				
K_{13}	$3,91 \cdot 10^6$	$3,32 \cdot 10^6$	$3,90 \cdot 10^6$	$3,31 \cdot 10^6$
K_{14}	$4,69 \cdot 10^9$	$0,13 \cdot 10^9$	$4,70 \cdot 10^9$	$0,15 \cdot 10^9$
K_{15}	$3,55 \cdot 10^9$	$0,11 \cdot 10^9$	$3,55 \cdot 10^9$	$0,11 \cdot 10^9$
$K_{34} = K_{35}$	$9,32 \cdot 10^7$	$7,91 \cdot 10^7$	$1,14 \cdot 10^8$	$0,97 \cdot 10^8$
<i>J m sec mol⁻²</i>				
<i>Modèle de Spiegler hétérogène</i>				
K_{13}	$1,39 \cdot 10^7$	$0,56 \cdot 10^7$	$1,46 \cdot 10^7$	$0,55 \cdot 10^7$
K_{14}	$3,12 \cdot 10^9$	$0,23 \cdot 10^9$	$2,96 \cdot 10^9$	$0,22 \cdot 10^9$
K_{15}	$1,89 \cdot 10^9$	$0,18 \cdot 10^9$	$1,86 \cdot 10^9$	$0,17 \cdot 10^9$
$K_{34} = K_{35}$	$3,31 \cdot 10^8$	$1,33 \cdot 10^8$	$4,28 \cdot 10^8$	$1,60 \cdot 10^8$
<i>sec m⁻²</i>				
<i>Modèle de Stefan–Maxwell</i>				
$1/D_{13}$	$2,82 \cdot 10^8$	$1,28 \cdot 10^8$	$3,00 \cdot 10^8$	$1,24 \cdot 10^8$
$1/D_{14}$	$7,41 \cdot 10^{10}$	$0,53 \cdot 10^{10}$	$6,94 \cdot 10^{10}$	$0,49 \cdot 10^{10}$
$1/D_{15}$	$4,48 \cdot 10^{10}$	$0,41 \cdot 10^{10}$	$4,42 \cdot 10^{10}$	$0,40 \cdot 10^{10}$
$1/D_{34} = 1/D_{35}$	$6,72 \cdot 10^9$	$3,05 \cdot 10^9$	$8,78 \cdot 10^9$	$3,63 \cdot 10^9$
<i>m² sec⁻¹</i>				
D_{13}	$3,55 \cdot 10^{-9}$	—	$3,33 \cdot 10^{-9}$	—
D_{14}	$1,35 \cdot 10^{-11}$	—	$1,44 \cdot 10^{-11}$	—
D_{15}	$2,23 \cdot 10^{-11}$	—	$2,26 \cdot 10^{-11}$	—
$D_{34} = D_{35}$	$1,49 \cdot 10^{-10}$	—	$1,14 \cdot 10^{-10}$	—

potassium est moins hydraté dans le polymère qu'il ne l'est dans l'eau.

Pour le modèle de Stefan–Maxwell, les écarts-types observés sur le coefficient estimé D_{13} représentent 45% pour la première hypothèse et 41% pour la seconde hypothèse d'hydratation de la valeur du coefficient estimé. Malgré ces écarts-types relativement importants dans le modèle de Stefan–Maxwell, les perméabilités hydrauliques sont en moyenne supérieures de 11% aux perméabilités expérimentales dans la première hypothèse d'hydratation, tandis que dans la seconde hypothèse l'écart moyen observé est de l'ordre de 20% inférieur aux résultats expérimentaux (Fig. 7). On peut donc estimer que ce modèle permet de prévoir avec une précision raisonnable les résultats expérimentaux observés sur la membrane que nous avons étudiée. On trouve donc des coefficients de diffusion mutuels relativement constants qui permettent de décrire le transfert de matière à travers cet échangeur. Le coefficient de diffusion mutuel D_{13} dans la membrane n'est que 1,7 fois plus élevé que celui obtenu dans l'eau (dans l'hypothèse où l'ion potassium est supposé hydraté). Ce fait semble encore donner un avantage au modèle de Stefan–Maxwell par rapport à celui de Spiegler homogène. La séquence suivante est observée:

$$D_{13} > D_{34} = D_{35} > D_{15} > D_{14}.$$

Elle est l'inverse de celle qui est observée pour les coefficients symétriques de frottement:

$$K_{13} < K_{34} = K_{35} < K_{15} < K_{14}. \quad (44)$$

Pour la première fois à notre connaissance, nous avons pu calculer les coefficients K_{15} et D_{15} traduisant les interactions du contre-ion avec les parties neutres de la matrice du polymère. Pour l'échangeur d'ions étudié, on constate qu'à volume de polymère égal, ces interactions représentent dans le modèle de Stefan–Maxwell entre 61 et 64% de celles observées entre le contre-ion avec les parties électriquement chargées de la matrice du polymère. Ce même rapport est observé entre les coefficients K_{15} et K_{14} dans le modèle de Spiegler hétérogène. Ces résultats peuvent provenir du fait que l'échangeur d'ions étudié ayant une assez faible capacité d'échange, les espèces représentatives de la matrice sont de grande taille, et que l'influence de la charge électrique s'en trouve quelque peu diminuée.

Il est souhaitable, au vu de nos résultats expérimentaux, de discuter qualitativement de la validité des trois modèles que nous comparons. La première remarque est que ni les modèles de Spiegler hétérogène, ni celui de Stefan–Maxwell ne donnent entière satisfaction. Les écarts-types observés sur le plus petit des coefficients (K_{13} ou $1/D_{13}$) sont importants. Il est évident qu'au cours du gonflement les espèces 4 et 5 représentatives de la membrane, même si leur volume reste à peu près constant, subissent des déformations, ce qui contredit l'hypothèse d'espèces parfaitement déterminées avec une géométrie bien définie. Les trois modèles seraient plus appropriés pour la représentation d'une membrane minérale rigide, ou d'une membrane polymère à gonflement constant. La seconde remarque concerne l'apparente supériorité du modèle de Stefan–Maxwell et du modèle de Spiegler hétérogène sur celui de Spiegler homogène. Pour les

trois modèles nous avons écrit l'équation de transfert de l'espèce i sous la forme:

$$F_i = \sum_{k=1}^n f_{ik} \left(\frac{J_i}{c_i} - \frac{J_k}{c_k} \right). \quad (45)$$

—Pour le modèle de Spiegler homogène

$$f_{ik} = c_k K_{ik}. \quad (2)$$

—Pour le modèle de Stefan–Maxwell

$$f_{ik} = \frac{c_k}{c} \cdot \frac{RT}{D_{ik}}. \quad (46)$$

—Pour le modèle de Spiegler hétérogène

$$f_{ik} = c_k K_{ik} / \epsilon. \quad (47)$$

Le coefficient f_{ik} , coefficient de frottement, exprime la probabilité de choc d'une mole de l'espèce i avec les particules k se trouvant dans son voisinage.

Dans le modèle de Spiegler homogène f_{ik} est proportionnel à la molarité de l'espèce k . Ce modèle suppose donc que l'espèce k peut se trouver dans tout le volume de l'échangeur, sans tenir compte du fait que les espèces susceptibles d'avoir des interactions sont localisées dans le volume libre non obstrué par la matrice du polymère. La probabilité de chocs serait mieux estimée en utilisant des concentrations locales dont la référence est le volume des espèces mobiles au lieu des concentrations globales rapportées à tout le volume du polymère [9]. C'est ce que nous avons effectué en introduisant le modèle de Spiegler hétérogène.

L'équation de Stefan–Maxwell (équation 23) corrige l'équation de Spiegler en remplaçant la molarité de l'espèce k , c_k , par sa fraction molaire c_k/c . Dans c , molarité totale des espèces dans la membrane (mobiles et immobiles), apparaissent également les espèces représentatives du polymère (espèces 4 et 5). Mais cette correction n'apparaît que sous la forme d'une fraction molaire d'espèces, chacune d'elles, quel que soit leur volume, étant comptée de la même façon. Dans c le terme le plus important (équation 24) est c_3 molarité de l'eau. Pour une membrane très hydrophile c est très voisin de c_3 et f_{ik} peut alors s'écrire:

$$f_{ik} \simeq \frac{c_k \bar{V}_3}{c_3 \bar{V}_3} \cdot \frac{RT}{D_{ik}}. \quad (48)$$

ϵ Étant la porosité de la membrane:

$$\epsilon = c_1 \bar{V}_1 + C_3 \bar{V}_3 \simeq c_3 \bar{V}_3. \quad (49)$$

Dans ces conditions le facteur f_{ik} est proportionnel à c_k/ϵ qui est la concentration de l'espèce k dans la phase des espèces mobile et représente la concentration locale de l'espèce k . Le modèle de Stefan–Maxwell et le modèle de Spiegler hétérogène sont voisins et représentent avec une assez bonne précision une membrane hydrophile comme celle que nous avons étudiée.

9. CONCLUSION

Dans cette étude nous avons donné la représentation d'une membrane à ionisation variable en définissant deux espèces représentatives de la matrice de l'échangeur d'ions; la première espèce représente les sites fonctionnels ionisés, la seconde représente les

sites fonctionnels non ionisés. Dans cette représentation nous avons développé les équations permettant de calculer la conductivité électrique, le nombre de transport de l'eau ainsi que la perméabilité hydraulique dans les modèles de frottement de Spiegler (homogène et hétérogène) ainsi que dans celui de Stefan-Maxwell.

Les quatre coefficients de transfert de matière d'une membrane carboxylique ont été calculés à partir du résultat expérimental du nombre de transport de l'eau à ionisation totale et par la méthode de la régression linéaire multiple appliquée aux résultats expérimentaux de la conductivité électrique à ionisation variable. Ce traitement, utilisé pour la première fois à notre connaissance dans le domaine du transfert de matière à travers les membranes échangeuses d'ions, n'a pu être utilisé qu'au prix d'une approximation: on a supposé que les interactions entre l'eau et les sites fonctionnels R^- et RH sont identiques.

Les coefficients estimés dans le modèle de Stefan-Maxwell et dans celui de Spiegler hétérogène ont permis de prévoir avec une assez bonne précision la perméabilité hydraulique, tandis que dans le modèle de Spiegler homogène les valeurs calculées sont en moyenne quatre fois supérieures aux valeurs mesurées. Des considérations qualitatives sur les équations de transfert de matière montrent que le modèle de Spiegler homogène sous-estime la probabilité de choc entre les espèces et que le modèle de Stefan-Maxwell est approprié à l'estimation du transfert de matière dans des échangeurs d'ions à taux de gonflement important. Ces considérations nous ont amené à proposer un nouveau modèle dérivé de celui de Spiegler: le modèle de Spiegler

hétérogène, qui permet d'interpréter, avec une précision comparable à l'équation de diffusion de Stefan-Maxwell nos résultats expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. J. Staverman. *Trans. Faraday Soc.* **48**, 176 (1952).
2. K. S. Spiegler. *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1408 (1958).
3. E. M. Scattergood et E. N. Lightfoot. *Trans. Faraday Soc.* **64**, 1135 (1968).
4. P. Meares, J. F. Thain et D. G. Dawson. *Membranes*, Vol. 1 (Ed. G. Eisenman), p. 55. Dekker, New York, (1972).
5. P. Schaezel et B. Auclair. *Eur. Polym. J.* **24**, 313 (1988).
6. P. Schaezel, J. F. Dufeu et B. Auclair. *C.r. Acad. Sci. Paris* **305**, 671 (1987).
7. P. Schaezel, J. F. Dufeu et B. Auclair. *C.r. Acad. Sci. Paris* **305**, 769 (1987).
8. P. Schaezel, J. F. Dufeu et B. Auclair. *C.r. Acad. Sci. Paris* **305**, 949 (1987).
9. A. Despic et G. J. Hills. *Discuss. Faraday Soc.* **21**, 150 (1956).
10. R. Patterson, R. G. Cameron et I. S. Burke. *Charged Gels and Membranes* (Ed. E. Sélégny), p. 157. Reidel, Dordrecht, (1976).
11. P. Schaezel. Thèse de Doctorat ès Sciences, Paris XII (1986).
12. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis et R. B. Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids*, p. 718. Wiley, New York, (1954).
13. E. N. Lightfoot, E. L. Cussler et R. L. Rettig. *Am. Inst. chem. Engng J.* **8**, 708 (1962).
14. G. Mino et S. Kaizerman. *J. Polym. Sci.* **31**, 248 (1958).
15. Z. A. Rogovine. *Pâte à rayonne, International Symposium, Helsinki*, p. 523. Butterworths, London (1966).
16. R. A. Robinson et R. H. Stokes. *Electrolyte Solutions*. Butterworths, London (1959).

Abstract—Electrical conductivity, water transport number and hydraulic permeability of a weak functional group ion exchanger are computed when the co-ion concentration is zero for the homogeneous and the heterogeneous frictional models and for Stefan-Maxwell's diffusion model. These three transport characteristics of a weak-acid carboxylate membrane are measured at various neutralization rates, in a support electrolyte at low concentration. Symmetrical friction coefficients and mutual diffusion coefficients are computed from water transport number at total ionization and by multiple regression analysis of electrical conductivity data at various degrees of neutralization. Comparison of computed and experimental hydraulic permeabilities shows that the Stefan-Maxwell diffusion model and the heterogeneous frictional model are more appropriate than Spiegler's frictional model to predict mass-transport through the tested weak-acid membrane.