

CONFRONTATION DE L'ÉQUATION DE NERNST-PLANCK DE DIFFUSION-CONVECTION (DANS LE MODÈLE HOMOGÈNE) AVEC LES RÉSULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS SUR PLUSIEURS MEMBRANES ÉCHANGEUSES D'IONS

PIERRE SCHAEZEL¹ et BERNARD AUCLAIR^{2*}

¹Laboratoire de 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 27 novembre 1987)

Résumé—Nous développons à l'aide de l'équation de Nernst-Planck modifiée pour tenir compte du flux de convection (dans le modèle homogène de l'échangeur d'ions) des expressions permettant de calculer le coefficient d'auto-diffusion et/ou la perméabilité hydraulique d'une membrane échangeuse d'ions avec une concentration négligeable en co-ions à partir du nombre de transport de l'eau, de la conductivité électrique et de la molarité des contre-ions. Pour six membranes différentes les calculs montrent que les prévisions à partir du modèle sont peu satisfaisantes.

INTRODUCTION

L'équation de Nernst-Planck modifiée pour tenir compte du flux de convection a souvent été utilisée dans les études théoriques concernant le transfert de matière à travers les membranes échangeuses d'ions. Dans cette étude, nous utilisons cette équation, dans le cas où le potentiel électrique perpendiculairement à la direction du transfert, à une distance donnée, est une constante: ce cas particulier est approprié aux échangeurs d'ions ayant une forte capacité d'échange.

Pour ce type d'échangeurs d'ions, lorsqu'il est en contact avec un électrolyte très dilué, la concentration des co-ions est négligeable devant celle des contre-ions et des sites fonctionnels. On peut par ailleurs souligner que la pénétration des co-ions est très délicate à mesurer. Dans ces conditions, la vérification des équations de Nernst-Planck modifiée sera effectuée avec une concentration nulle en co-ion.

Les expérimentations les plus sûres concernent celles où la membrane sépare le même électrolyte: en effet, lorsque celle-ci sépare deux électrolytes contenant le même sel à des concentrations différentes, les propriétés physico-chimiques de l'échangeur (molarités, taux de gonflement) varient graduellement d'une surface de la membrane à l'autre. Ces propriétés locales ne peuvent pas être mesurées. Les seules expériences remplissant ces conditions sont:

- la conductivité électrique;
- le nombre de transport de l'eau;
- la perméabilité hydraulique;
- la mesure du coefficient d'auto-diffusion.

Pour ces quatre expériences, les concentrations internes sont celles de l'équilibre qui peuvent être déterminées avec une bonne précision.

Le reproche essentiel qui est fait à l'équation de Nernst-Planck modifiée pour tenir compte du flux de convection, est qu'elle ne tient pas compte des variations des coefficients de diffusion lorsque l'état physico-chimique de l'échangeur varie. Ce fait a déjà été mis en évidence par Despic *et al.*[1] sur une membrane à groupes échangeurs d'ions, faiblement acides en cours de neutralisation. Dans notre étude nous montrons que les résultats expérimentaux obtenus dans un même état physico-chimique de l'échangeur d'ions ne sont pas non plus interprétables à l'aide de l'équation de Nernst-Planck modifiée.

MODELISATION DES MEMBRANES ÉCHANGEUSES D'IONS

Les auteurs qui utilisent l'équation de Nernst-Planck sont amenés à modéliser la membrane échangeuse d'ions: on rencontre ainsi des modèles capillaires qui sont, soit des tubes cylindriques soit des plans parallèles soit encore une suspension de sphères (représentant la matrice du polymère) dans le liquide interstitiel. Ce type de représentation où se cotoient une phase solide imperméable aux espèces mobiles et une phase liquide contenant les ions et l'eau peut être défini comme une représentation hétérogène. Dans ces conditions les flux et les concentrations doivent être calculés par rapport à la phase des espèces mobiles.

Par contre, le modèle de la membrane poreuse décrit l'échangeur d'ions, comme un mélange d'espèces immobiles (représentant le polymère) et d'espèces mobiles (eau et ions) [2]. Dans ce cas, les concentrations et les flux doivent être calculés par rapport à l'ensemble du polymère gonflé. C'est ce modèle que nous étudions dans ce travail. Les modèles hétérogène seront abordés dans une prochaine étude.

*Prière d'expédier la correspondance à cette adresse.

THEORIE

Equations générales

L'équation de Nernst-Planck modifiée pour tenir compte du flux de convection s'écrit pour l'espèce ionique i :

$$J_i = -\frac{D_i c_i}{RT} \cdot \frac{d\mu_i}{dz} + c_i u_c, \quad (1)$$

ou

J_i = flux molaire de l'ion i ,
 c_i = molarité de l'ion i ,
 D_i = coefficient de diffusion de l'ion i dans la membrane,
 μ_i = potentiel électro-chimique de i ,
 R = constante des gaz parfaits,
 T = température absolue,
 z = distance

et

u_c = vitesse de convection.

On définit la vitesse de convection u_c comme la vitesse volumique moyenne des espèces mobiles [3]:

$$u_c = \sum_i c_i u_i \bar{V}_i = \sum_i J_i \bar{V}_i; \quad (2)$$

\bar{V}_i est le volume partiel molaire de l'espèce i .

L'équation de convection utilisée est l'équation de Poiseuille généralisée [3, 4]:

$$\frac{u_c}{(B_0/v)} = -F \frac{dE}{dz} \left(\sum_i c_i Z_i \right) - \frac{dp}{dz}, \quad (3)$$

ou

B_0 = constante géométrique caractéristique de la perméabilité hydraulique de la membrane,
 v = viscosité du fluide dans l'échangeur (le fluide est constitué par l'eau et les ions),
 F = constante de Faraday

et

Z_i = valence de l'espèce mobile i .

Calcul des grandeurs mesurables

Dans ce paragraphe nous calculons les principales grandeurs mesurables en utilisant les équations de Nernst-Planck de convection diffusion et de Poiseuille généralisée pour une membrane ayant une concentration nulle en co-ions.

Formules de la conductivité électrique. Lors de cette détermination expérimentale, le gradient de pression et de concentration sont nuls. L'équation de Nernst-Planck s'écrit alors, en prenant l'indice 1 pour désigner le contre-ion:

$$J_1 = -\frac{FD_1 c_1 Z_1}{RT} \cdot \frac{dE}{dz} + c_1 u_c; \quad (4)$$

E est le potentiel électrique. On introduit la mobilité K_1 à l'aide de l'équation de Nernst-Einstein:

$$K_1 = D_1/RT, \quad (5)$$

u_c est obtenu à partir de l'équation de l'équilibre des forces (équation 3) lorsque le régime permanent est atteint:

$$\frac{u_c}{(B_0/v)} = -F \frac{dE}{dz} c_1 Z_1. \quad (6)$$

La conductivité électrique est donnée dans ces conditions par:

$$k = FZ_1 J_1 / (-dE/dz) = F^2 Z_1^2 c_1 (K_1 + C_1 \cdot B_0/v). \quad (7)$$

On peut remarquer que la conductivité électrique est la somme d'un terme correspondant à la diffusion du contre-ion et d'un terme correspondant à la convection.

Calcul du nombre de transport de l'eau. Lorsque la vitesse de convection est prise comme étant la vitesse volumique moyenne des espèces mobiles on applique l'équation (2):

$$u_c = J_1 \bar{V}_1 + J_3 \bar{V}_3. \quad (8)$$

L'eau est représentée par l'indice 3. Dans ces conditions on obtient le nombre de transport de l'eau t_w :

$$t_w = \frac{J_3}{Z_1 J_1} = \frac{(B_0/v) - \bar{V}_1 [K_1 + c_1 (B_0/v)]}{Z_1 \bar{V}_3 [K_1 + c_1 (B_0/v)]}. \quad (9)$$

Calcul du coefficient d'auto-diffusion. Le coefficient d'auto-diffusion est D_1 par simple application de l'équation de Nernst-Planck.

Détermination de la perméabilité hydraulique. On applique une différence de pression, l'intensité électrique et le gradient de concentration étant nuls:

$$J_1 = 0. \quad (10)$$

L'équation de Nernst-Planck s'écrit:

$$0 = -K_1 F c_1 Z_1 \frac{dE}{dz} - K_1 c_1 \bar{V}_1 \frac{dp}{dz} + u_c c_1. \quad (11)$$

L'équilibre des forces en régime permanent devient:

$$u_c / (B_0/v) = -F \frac{dE}{dz} c_1 Z_1 - \frac{dp}{dz}. \quad (12)$$

Le perméabilité hydraulique est définie par:

$$D_h = u_c / (-dp/dz). \quad (13)$$

D'où l'expression de la perméabilité hydraulique à intensité électrique nulle:

$$D_h = \frac{1 - c_1 \bar{V}_1}{1/(B_0/v) + c_1/K_1}. \quad (14)$$

TRAITEMENT DES RESULTATS
BIBLIOGRAPHIQUES

Les résultats expérimentaux bibliographiques que nous devons traiter doivent être obtenus dans un électrolyte de très faible concentration de telle façon que le rapport entre la molarité des co-ions et des contre-ions dans l'échangeur d'ions soit très faible. Par ailleurs, dans ces conditions expérimentales, la conductivité électrique, le nombre de transport de l'eau et la molarité du contre ion doivent être reportés de telle façon que l'on puisse calculer le coefficient de perméabilité hydraulique (B_0/v), ainsi que la mobilité du contre ion K_1 . Dans ces conditions, on pourra comparer les valeurs expérimentales du coefficient d'auto-diffusion D_1 et/ou de la perméabilité hydraulique D_h avec les valeurs calculées.

Nous traitons les résultats bibliographiques de Schaezel *et al.* [5] qui ont mesuré les caractéristiques d'une membrane avant des groupes fonctionnels carboxyliques à degré d'ionisation variable. La membrane équilibrée dans une solution de chlorure de potassium très diluée a été neutralisée de telle façon que la concentration des co-ions reste négligeable. Nous traitons uniquement le résultat expérimental concernant l'échangeur complètement ionisé. Dans ces conditions le rapport entre la molarité des co-ions Cl^- et celle des sites fonctionnels ne dépasse pas 1,2%, en supposant que l'exclusion de Donnan est inexistante. La conductivité électrique, la perméabilité hydraulique ainsi que le nombre de transport de l'eau ont été mesurés. A l'équilibre les molarités de l'eau, des contre-ions, des sites fonctionnels ont été déterminés en effectuant deux hypothèses concernant l'hydratation du contre-ion et des sites fonctionnels. Dans la première hypothèse ces deux espèces ont un nombre d'hydratation nul, dans la seconde hypothèse le nombre d'hydratation de l'ion potassium est pris égal à 0,6 et celui des groupes fonctionnels car-

Tableau 1. Comparaison entre les résultats expérimentaux de perméabilité hydraulique D_h et d'auto-diffusion D_i et les résultats calculés par l'équation de Nernst-Planck à partir des mesures de conductivité électrique k du nombre de transport de l'eau t_w et de la concentration en contre-ions c_i

k ($\Omega^{-1}m^{-1}$)	t_w	c_i (mol/l)	c (mol/l)	V_i (ml/mol)	D_h ($m^2/Pa \cdot s$) $\cdot 10^{18}$		D_i ($m^2 s^{-1} \cdot 10^{10}$)		Ion/Ref.
					Calcul	Exp.	Calcul	Exp.	
1,847	2,74	0,6472	10^{-2}	5,93	3,78	54,2	7,54	—	K ⁺ /5
1,847	2,14	0,6472	10^{-2}	16,73	7,50	54,2	7,47	—	K ⁺ /5
3,18	11,96	2,38	10^{-4}	16,73	2,40	—	3,40	2,74	Na ⁺ /1
3,18	10,09	2,38	10^{-4}	35,8	4,49	—	3,24	2,74	Na ⁺ /1
3,18	9,955	2,38	10^{-4}	38,2	4,72	—	3,22	2,74	Na ⁺ /1
0,336	3,30	1,14	10^{-1}	7,53	0,401	1,34	0,773	0,553	Ag ⁺ /7
0,336	3,0	1,14	10^{-1}	12,93	0,577	1,34	0,768	0,553	Ag ⁺ /7
0,495	7,58	1,031	10^{-1}	2,16	0,232	2,10	1,27	0,740	Na ⁺ /7
0,495	6,08	1,031	10^{-1}	29,16	1,55	2,10	1,23	0,740	Na ⁺ /7
0,228	3,0	1,223	10^{-2}	17,58	0,449	5,74	0,482	0,495	Cl ⁻ /8
0,298	9,63	1,22	10^{-4}	35,8	3,59	6,28	0,513	—	Na ⁺ /9
2,055	15	1,50	10^{-3}	16,73	23,6	97,7	2,17	—	K ⁺ /10

c et V_i représentent la concentration en électrolyte et V_i le volume partiel molaire du contre-ion.

boxylates à 2,6. A partir des molarités à l'équilibre et de la valeur de la conductivité électrique et du nombre de transport de l'eau on peut déterminer B_0/v ainsi que la mobilité de l'ion potassium K_i en utilisant les formules 7 et 9. On peut alors comparer la valeur de la perméabilité hydraulique expérimentale à celle calculée à l'aide de la formule (14). Les valeurs calculées les deux hypothèses d'hydratation sont 3,7 fois et 4,7 fois inférieures à celles mesurées (Tableau 1).

Le deuxième résultat bibliographique traité est celui de Despic *et al.* [1] concernant un échangeur d'ions synthétisé par copolymérisation de l'acide méthacrylique avec le méthacrylate d'éthylène glycol, avec un taux de pontage de 10%. L'échangeur est ensuite neutralisé par une solution de soude ayant une molarité de 10^{-4} M. Dans ces conditions, la pénétration des co-ions reste inférieure à 0,2%. Ces auteurs ont déterminé la taux volumique V_R occupé par le polymère ainsi que la molarité du contre-ion sodium. Nous pouvons alors déterminer la molarité des sites fonctionnels et celle de l'eau en émettant trois hypothèses d'hydratation pour le contre-ion et les sites fonctionnels:

— Dans la première hypothèse ces deux espèces ont un nombre d'hydratation égal à zéro.

— Dans la seconde hypothèse le nombre d'hydratation de l'ion sodium est égal à 2 et son volume partiel molaire est pris égal à 35,8 ml/mol, valeur calculée à partir du rayon ionique de l'ion et du volume partiel molaire de l'eau (18 ml/mol). Le nombre d'hydratation des sites fonctionnels méthacrylates est pris égal à 2,6.

— La troisième hypothèse d'hydratation est identique à la précédente, la seule différence étant due à la valeur du volume partiel molaire du contre-ion sodium pris égal à 35,8 ml/mol par Spiegler [6].

Les mesures de transfert de matière effectuées par Despic *et al.* [1] concernent la conductivité électrique, le coefficient d'auto-diffusion du contre-ion sodium ainsi que le nombre de transport de l'eau. Le coefficient d'auto-diffusion peut être calculé à partir de la conductivité électrique et du nombre de transport de l'eau. Les valeurs calculées sont inférieures de 25 à 37% aux valeurs mesurées suivant l'hypothèse d'hydratation effectuée (Tableau 1).

Le troisième résultat expérimental étudié est

celui de Scattergood *et al.* [7]. Ces auteurs décrivent une membrane à groupes sulfoniques très pontée (AMF/103C) en utilisant les contre-ions Na⁺ et Ag⁺. Outre les mesures de concentration à l'équilibre dans deux hypothèses d'hydratation, les déterminations de conductivité électrique, de perméabilité hydraulique, de nombre de transport de l'eau et de coefficient d'auto-diffusion. Les valeurs du coefficient d'auto-diffusion calculées sont environ supérieures de 32% pour Ag⁺ et de 50% pour Na⁺ aux valeurs mesurées, tandis que les perméabilités hydrauliques calculées sont jusqu'à trois fois supérieures aux perméabilités hydrauliques mesurées (Tableau 1).

Nous avons traité les résultats expérimentaux de Lakshminarayanaiah [8] concernant une membrane échangeuse d'anions (AMF A 100) équilibrée par une solution de chlorure de sodium centimolaire. Outre les mesures de concentration, cet auteur a déterminé la conductivité électrique, le nombre de transport de l'eau, le coefficient d'auto-diffusion et la perméabilité hydraulique. Le coefficient d'auto-diffusion calculé est très voisin de la valeur mesurée, tandis que la perméabilité hydraulique calculée est près de 6 fois inférieure à la perméabilité hydraulique mesurée.

Nous avons examiné les résultats de Spiegler *et al.* [9] qui ont déterminé à l'aide d'une cellule de transfert de matière, équipée de deux régulations de concentration indépendantes, le nombre de transport de l'eau, la perméabilité hydraulique, la conductivité électrique d'une membrane sulfonique AMF C103 en milieu NaCl 10^{-4} M. Dans ces conditions la perméabilité expérimentale est près de 1,8 fois supérieure à la perméabilité calculée.

La dernière mesure que nous avons confronté à la théorie est celle de Holt [10], la membrane étudiée est de type sulfonique CR 61 AXL 386 manufacturée par Ionics Inc. Nous avons uniquement traité la mesure effectuée dans KCl 10^{-3} M. La perméabilité hydraulique expérimentale est plus de 4 fois supérieure à la perméabilité hydraulique calculée.

CONCLUSION

Dans cette étude nous avons confronté la théorie de Nernst-Planck modifiée pour tenir compte du flux de convection avec six ensembles de résultats expérimentaux établis à l'aide de membranes homogènes de

type différent: cinq des ces échangeurs sont des échangeurs de cations, l'un d'entre eux est échangeur d'anions. Les échangeurs de cations ont soit des groupements échangeurs de type carboxylique, soit des groupements de type sulfonique. Les mesures ont par ailleurs été effectuées par six groupes d'expérimentateurs différents. Le calcul de la perméabilité hydraulique et/ou du coefficient d'auto-diffusion ont été possibles par l'exploitation de la conductivité électrique et du nombre de transport de l'eau. La prévision n'est bonne dans aucun des cas étudiés.

La théorie de Nernst-Planck modifiée pour tenir compte du flux de convection dans le modèle homogène ne permet donc pas de décrire le transfert de matière à travers les membranes échangeuses d'ions. On argue souvent que les mauvais résultats obtenus avec cette théorie proviennent du fait qu'elle ne tient pas compte de la correction du coefficient de diffusion lorsque l'état physico-chimique de l'échangeur d'ions varie. Dans les cas expérimentaux que nous avons étudiés, l'état physico-chimique était le même pour chaque ensemble de mesures reporté. L'un des principaux arguments en faveur de la théorie tombe de lui même.

Une autre argument utilisé est que l'équation ne tient pas compte des interactions entre les espèces dans la membrane. Pourtant, ces interactions interviennent au niveau de l'utilisation d'un coefficient de diffusion local D_1 et du flux de convection.

Un troisième argument rarement mis en avant, paraît beaucoup plus important: les équations de Nernst-Planck sont applicables aux ions et non pas à l'eau. Elles ne tiennent donc pas compte du terme de diffusion de l'eau qui est peut être plus important que la contribution convective dans les membranes échangeuses d'ions.

Dans les modèles plus largement utilisés comme ceux de Stefan-Maxwell ou de Spiegler on ne tient pas compte du terme de convection mais uniquement de la diffusion des espèces. Ces deux théories, compatibles avec la thermodynamique des processus irréversibles, permettent d'interpréter les résultats expé-

riementaux de Despic *et al.* [1] et ainsi que ceux de Schaezel *et al.* [5]. Il a en effet, été possible de prévoir avec une bonne précision la courbe de perméabilité hydraulique à taux d'ionisation et de gonflement variable par l'équation de Stefan-Maxwell et de Spiegler hétérogène introduite par Schaezel [5]. Les résultats remarquables de Despic *et al.* [1] ont permis à l'aide des deux mêmes théories, en traitant les mesures de conductivité électrique et de coefficient d'auto-diffusion à ionisation variable par la méthode statistique de régression linéaire multiple, de calculer par deux voies totalement indépendantes, les coefficients mutuels de diffusion et de frottement symétriques du terme faisant intervenir les interactions entre le contre-ion et l'eau [5]. On peut en déduire que le transfert de matière à travers les membranes homogènes est parfaitement décrit par les théories de Stefan-Maxwell et de Spiegler dans le modèle hétérogène.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Despic et G. J. Hills. *Discuss. Faraday Soc.* **21**, 150 (1956).
2. F. Helfferich. *Ion Exchange*. McGraw-Hill, New York (1962).
3. R. Schlögl. *Stofftransport durch Membranen*, p. 56. Steinkopff-Verlag, Darmstadt, (1964).
4. G. D. Mehta, T. F. Morse, E. A. Mason et M. H. Danespajoo. *J. chem. Phys.* **64**, 3917 (1976).
5. P. Schaezel. Thèse de Docteur Es Sciences, Paris (1986).
6. K. S. Spiegler. *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1408 (1958).
7. E. M. Scattergood et E. N. Lightfoot. *Trans. Faraday Soc.* **64**, 1135 (1968).
8. N. Lakshminarayanaiah. *Permselective Membranes* (Edited by C. E. Rogers), pp. 159-165. New York (1971).
9. K. S. Spiegler, J. C. Th. Kwark, J. Leibowitz, R. Messalem, R. Moore et D. A. Zelman. Study of permeability characteristics of membranes, Final Report. Sea Water Conversion Lab., Univ. of California (1975).
10. T. Holt. *Transport and equilibrium properties of a cation exchange membrane*. Lab. of Physical Chemistry, Univ. of Trondheim, Norwegian Institute of Technology (1983).

Abstract—We use the modified Nernst-Planck equation for convection flux to compute the expressions for counter-ion self-diffusion coefficient and hydraulic permeability from electrical conductivity, water transport number and counter-ion concentration in an ion-exchange membrane with a negligible co-ion concentration. We have computed hydraulic permeability and/or counter-ion self-diffusion coefficient, for six ion-exchange membranes. The comparison of experimental and calculated data indicates that the tested equation is not able to describe transport phenomena in the tested ion-exchange membranes.