



PERGAMON

European Polymer Journal 35 (1999) 899–907

EUROPEAN  
POLYMER  
JOURNAL

# Détermination du coefficient d'affinité d'une membrane échangeuse de cations

C. Bessière, L. Dammak, C. Larchet, B. Auclair\*

*Laboratoire des Matériaux Echangeurs d'ions, Université Paris-Val de Marne, 94010 Créteil, France*

Received 15 July 1997; accepted 21 November 1997

---

## Résumé

Bien que l'on sache que les matériaux échangeurs d'ions possèdent une affinité variable pour différents contre-ions, on néglige en général ce problème dans la modélisation des transferts membranaires. Nous avons cherché à déterminer cette caractéristique pour trois paires d'électrolytes (KCl + NaCl, KCl + LiCl et NaCl + LiCl) et pour trois membranes (CM1, CM2 et Nafion 117). La force ionique totale de la solution d'équilibrage est maintenue constante et égale à  $0.1 \text{ mol l}^{-1}$ , alors que la fraction molaire varie. Nous constatons que tous les coefficients d'affinité sont très différents de 1, donc le phénomène ne peut pas être négligé dans la résolution des équations de transfert. Ces coefficients jouent en faveur du contre-ion le moins hydraté et décroissent linéairement avec sa fraction molaire.

## Abstract

Though it is known that the ion-exchange materials have a variable affinity for the different counter-ions, this parameter is currently neglected in the modelisation of membrane transfer. We have determined this characteristic for three electrolyte pairs (KCl + NaCl, KCl + LiCl and NaCl + LiCl) and for three cation exchange membranes (CM1, CM2 and Nafion 117). The ionic strength of the equilibrating solution was maintained constant but the molar fraction varied. We remark that all the affinity coefficients are quite different from 1, so the phenomenon can not be neglected in the resolution of the transfer equations. This coefficient increases linearly with the external molar fraction of the most voluminous hydrated counter-ion. These coefficients are in favour of the less hydrated counter-ion and decrease linearly with its molar fraction. © 1999 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

---

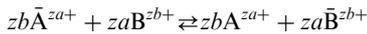
## 1. Introduction

Lors du transfert d'une espèce chimique, chargée ou neutre, à travers une membrane séparant deux solutions, cinq étapes sont à franchir [1]. Trois de diffusion à travers la membrane et les deux couches limites de diffusion adhérentes aux faces externes de la mem-

brane, une de diffusion à l'intérieur de celle-ci et deux autres de passage d'une phase à une autre (de la solution à la membrane ou vice versa). Jusqu'à maintenant, dans la modélisation du transfert, les deux dernières étapes ne sont pas prises en compte d'une manière assez rigoureuse [2, 3]. Cependant, nous savons depuis les études des résines échangeuses d'ions [4] qu'il existe une grande différence entre l'affinité de deux contre-ions pour un même matériau. Il est donc important d'évaluer ce paramètre pour les membranes échangeuses d'ions.

\* Corresponding author.

Lorsque l'on introduit une membrane échangeuse d'ions conditionnée sous forme d'un contre-ion spécifique dans une solution d'un autre contre-ion, un équilibre d'échange ionique s'établit entre la membrane et la solution. Ainsi une membrane échangeuse de cations initialement conditionnée sous forme  $A^{za+}$  placée dans une solution de deux électrolytes  $A^{za+}$  et  $B^{zb+}$  ayant le même co-ion  $Cl^-$ , est soumise à une réaction d'échange ionique jusqu'à un état d'équilibre qui peut s'exprimer par:



Dès que la membrane échangeuse de cations est placée dans le mélange d'électrolytes, le système constitué de la membrane et de la solution est en déséquilibre. En effet, le potentiel électrochimique d'un ion donné est différent à l'intérieur de la membrane et dans la solution. Le gradient de potentiel électrochimique engendre un flux d'ions permettant au système d'évoluer vers un état d'équilibre. Ce dernier est atteint lorsque les potentiels électrochimiques  $\tilde{\mu}_i$  dans la membrane et dans la solution pour un ion donné sont identiques. C'est à dire quand:

$$\tilde{\mu}_{A^{za+}} = \bar{\mu}_{A^{za+}}, \quad \tilde{\mu}_{B^{zb+}} = \bar{\mu}_{B^{zb+}}, \quad \tilde{\mu}_{Cl^-} = \bar{\mu}_{Cl^-}$$

L'expression de ces potentiels dans la membrane et dans la solution et l'égalisation des différences de potentiels électriques entre les deux phases pour deux contre-ions donnés, ont permis à Helferrich [4] de définir le coefficient d'affinité. Ce coefficient, souvent noté  $K_{Affinité}^B$  ou  $K_A^B$ , est une caractéristique fondamentale de l'état d'équilibre statique d'une membrane échangeuse d'ions placée dans un mélange de deux ou de plusieurs électrolytes. L'expression la plus utilisée de ce coefficient est celle faisant intervenir les concentrations de  $A^{za+}$  et de  $B^{zb+}$  dans la solution et dans la membrane [4, 5]:

$$K_{Affinité} = K_B^A = \left( \frac{\bar{C}_{A^{za+}}}{C_{A^{za+}}} \right)^{zb} \left( \frac{C_{B^{zb+}}}{\bar{C}_{B^{zb+}}} \right)^{za}$$

Toutefois, il existe d'autres expressions faisant intervenir la molalité [4]:

$$K_{Affinité} = K_B^A = \left( \frac{\bar{m}_{A^{za+}}}{m_{A^{za+}}} \right)^{zb} \left( \frac{m_{B^{zb+}}}{\bar{m}_{B^{zb+}}} \right)^{za}$$

ou la fraction molaire [4]

$$K_{Affinité} = K_B^A = \left( \frac{\bar{x}_{A^{za+}}}{x_{A^{za+}}} \right)^{zb} \left( \frac{x_{A^{zb+}}}{\bar{x}_{A^{zb+}}} \right)^{za}$$

Quand la membrane est plus sélective à A qu'à B, le coefficient  $K_{Affinité} = K_A^B$  est supérieur à 1.

En développant les différentes expressions du coefficient d'affinité pour des contre-ions de même valence, c'est à dire quand  $za = zb = z$ , on montre que les

coefficients d'affinité déterminés à partir des concentrations, des molalités ou des fractions molaires sont égaux.

La détermination expérimentale du coefficient d'affinité à l'aide des concentrations des contre-ions à l'intérieur de la membrane et dans la solution semble être la plus accessible. Cependant les concentrations membranaires peuvent s'exprimer de différentes manières. Si on considère la membrane comme un milieu homogène, le nombre de moles de contre-ions présents dans la membrane doit être rapporté au volume total de la membrane humide [Fig. 1(a)]. Par contre, si la membrane est considérée comme un milieu hétérogène, le solvant doit être distingué de la structure macromoléculaire. Le nombre de mole à l'intérieur de la membrane doit être rapporté au volume libre non occupé par les chaînes [Fig. 1(b)].

Dans le cas d'ions de même valence, que nous allons étudier par la suite, ce problème n'intervient pas car nous pouvons écrire à partir de la définition en fonction de la concentration:

$$\begin{aligned} K_{Affinité} &= \left( \frac{\bar{C}_{A^{za+}}}{C_{A^{za+}}} \right)^z \left( \frac{C_{B^{zb+}}}{\bar{C}_{B^{zb+}}} \right)^z \\ &= \left( \frac{\bar{C}_{A^{za+}}}{C_{A^{za+}}} \right)^z \left( \frac{\bar{V}}{V} \right)^z \left( \frac{V}{\bar{V}} \right)^z \left( \frac{C_{B^{zb+}}}{C_{A^{za+}}} \right)^z \\ &= \left( \frac{\bar{n}_{A^{za+}}}{n_{A^{za+}}} \right)^z \left( \frac{n_{B^{zb+}}}{\bar{n}_{B^{zb+}}} \right)^z \end{aligned}$$

Il est donc possible de déterminer le coefficient d'affinité à partir de la quantité d'ions ( $n$ ) contenue dans chaque phase.

## 2. Méthodes de détermination du coefficient d'affinité

Comme nous l'avons indiqué précédemment, le coefficient d'affinité sera déterminé dans notre étude à partir des quantités de contre-ions dans la solution et dans la membrane. Si les mesures en solution sont

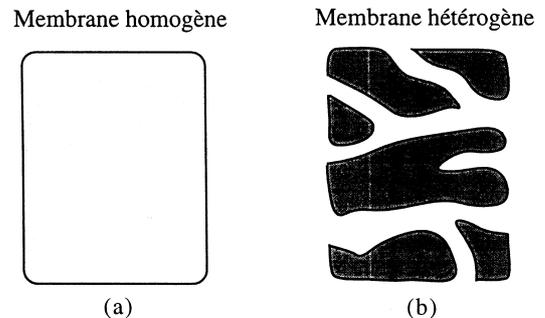


Fig. 1. Schémas d'une membrane échangeuses d'ions (a) homogène et (b) hétérogène.

faciles à réaliser, les concentrations membranaires ne sont pas directement accessibles et nécessitent différentes opérations préliminaires. Deux protocoles opératoires basés sur l'étude des concentrations des contre-ions seront analysés.

Miyoshi *et al.* [5] ont déterminé le coefficient d'affinité d'une membrane échangeuse de cations de type SELEMION pour différents contre-ions en basant leurs travaux sur le bilan matière et sur une grandeur caractéristique statique des membranes échangeuses d'ions: la capacité d'échange  $C_E$ .

Soit une membrane conditionnée sous forme  $A^{za+}$ , nous avons alors:

$$\bar{n}_{A^{za+}}^{\text{initial}} = \frac{C_E M}{za}$$

$\bar{n}_{A^{za+}}^{\text{initial}}$ : nombre de moles de  $A^{za+}$  initialement présent dans la membrane;

$C_E$ : capacité d'échange;

$M$ : masse de la membrane sèche.

Pour que cette relation soit valable, il faut pouvoir considérer que l'exclusion de l'électrolyte est totale, ce qui n'est vrai qu'aux faibles concentrations [2, 4] (généralement inférieures à  $0.1 \text{ mol l}^{-1}$ ).

Une fois la membrane introduite dans une solution contenant deux contre-ions  $A^{za+}$  et  $B^{zb+}$  ayant un co-ion commun  $\text{Cl}^-$ , la réaction d'échange a lieu. A l'équilibre, les concentrations des contre-ions dans la solution sont déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique.

La variation du nombre de moles de contre-ion B,  $\Delta n_B$ , présent dans la solution entre l'état initial et l'état d'équilibre est:

$$\Delta n_B = n_{i,B^{zb+}} - n_{\text{eq},B^{zb+}} = (n_{i,A^{za+}} - n_{\text{eq},A^{za+}}) \frac{zb}{za}$$

$n_{i,j}$ : nombre de moles de  $j$  présent dans la solution à l'état initial;

$n_{\text{eq},j}$ : nombre de moles de  $j$  présent dans la solution à l'équilibre.

Par conséquent à l'équilibre:

$$\bar{n}_{B^{zb+}} = \Delta n_B, \quad \bar{n}_{A^{za+}} = \bar{n}_{A^{za+}}^{\text{initial}} - \Delta n_B \cdot \frac{zb}{za}$$

Une autre méthode expérimentée par Higa [6] consiste à équilibrer directement la membrane quel que soit son état initial dans un mélange de deux ions, puis à déterminer, non pas les concentrations dans la sol-

ution d'équilibre final, mais celles des ions dans la membrane après relargage dans une solution d'acide sulfurique.

Cette seconde méthode est préférable pour plusieurs raisons:

- sa sensibilité est meilleure vue l'importance relative de la variation des concentrations des deux contre-ions dans la solution d'acide sulfurique par rapport à celle dans la solution d'équilibre;
- elle est plus rapide car le relargage est accéléré par la pénétration d'un troisième contre-ion,  $\text{H}^+$ , dans la membrane;
- on peut même simplifier la méthode de Higa en utilisant un grand volume de solution initiale de composition connue de telle sorte que la quantité d'électrolyte transféré reste faible. On peut alors considérer sa concentration comme constante et donc ne plus avoir à la doser à l'équilibre. Cependant, le protocole adopté par Higa n'est pas précis sur une étape capitale de l'opération de relargage. Lorsque l'on transfère la membrane de la solution d'équilibre à la solution de relargage, il existe une couche superficielle de solution adhérant à chacune de ses faces. Mar [7, 8] a montré que cette quantité n'est pas négligeable et a mis au point un protocole expérimental permettant d'éliminer ce problème.

### 3. Protocole expérimental

Au cours de notre étude, nous ferons varier la nature de la paire de contre-ions en équilibre avec la membrane ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) et leur fraction interne (10, 20, 40, 60, 80, 90%) tout en gardant constante et égale à  $0.1 \text{ mol l}^{-1}$  la force ionique de la solution d'équilibre. Ce conditionnement est réalisé dans une pièce dont la température était maintenue à  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Chaque échantillon et  $500 \pm 2 \text{ ml}$  de solution d'équilibre sont placés dans un flacon en polyéthylène muni d'un couvercle étanche immobilisé par un bouchon vissé. Ce type de récipient évite toute perte de fluide lors de l'agitation nécessaire à l'obtention de l'état d'équilibre membrane solution.

Chaque membrane est équilibrée deux fois, pendant 90 min. A la fin de la première période d'équilibre, les fractions molaires des contre-ions de la solution sont différentes des valeurs imposées initialement, à cause de la diffusion préférentielle d'un des deux contre-ions à l'intérieur de la membrane. Cette variation des fractions molaires est certainement négligeable compte tenu des quantités respectives des deux phases en présence. Cependant, pour minimiser les incertitudes expérimentales, la membrane est replacée dans une solution d'équilibre identique à la première.

Après trois heures de conditionnement, l'expérience montre que la membrane a atteint son état d'équilibre et que les fractions molaires des contre-ions en la solution est pratiquement identique à celle imposée initialement.

Après avoir rincé les échantillons de membranes pendant une dizaine de secondes dans de l'eau permu-tée pour enlever les couches superficielles d'électrolyte, ils sont transférés dans des flacons contenant précisément  $400.0 \pm 0.1$  ml d'acide chlorhydrique à  $0.5 \text{ mol l}^{-1}$  pour garder le même co-ion. Cette étape constitue le relargage de la membrane en milieu acide. Elle se déroule sous agitation non abrasive, pendant cinq heures. Dès lors, il nous suffit d'effectuer un prélèvement dans la solution acide et de doser les deux contre-ions par la méthode des ajouts dosés.

Après le relargage, les échantillons sont rincés toute la nuit dans des flacons d'eau permu-tée sous agitation non abrasive avant de recommencer un nouvel essai.

#### 4. Résultats expérimentaux

##### 4.1. Membranes utilisées et caractéristiques

Notre étude portera exclusivement sur des membranes cationiques. Nous avons sélectionné trois membranes très différentes dans leur structure mais portant

$\text{K}^+ + \text{Na}^+/\text{CM1}$ ,  $\text{K}^+ + \text{Na}^+/\text{CM2}$ ,  $\text{K}^+ + \text{Na}^+/\text{Nafion117}$ ,  $\text{B} = \text{Na}$

$\text{Na}^+ + \text{Li}^+/\text{CM1}$ ,  $\text{Na}^+ + \text{Li}^+/\text{CM2}$ ,  $\text{Na}^+ + \text{Li}^+/\text{Nafion117}$ ,  $\text{B} = \text{Li}$

$\text{K}^+ + \text{Li}^+/\text{CM1}$ ,  $\text{K}^+ + \text{Li}^+/\text{CM2}$ ,  $\text{K}^+ + \text{Li}^+/\text{Nafion117}$ ,  $\text{B} = \text{Li}$

respectivement.

toutes des groupes sulfoniques: Nafion 117, CM1 et CM2.

##### 4.1.1. Membrane Nafion 117

La membrane perfluorosulfonique Nafion 117 est préparée par la société DU PONT DE NEMOURS à partir d'un vinyl-éther de fluorure de sulfonyle copolymérisé avec du tétrafluoréthylène pour donner un polymère insoluble [9]. Celui-ci est ensuite hydrolysé pour former un polymère perfluorosulfonique. Cette membrane possède une très bonne stabilité thermique, chimique et mécanique.

##### 4.1.2. Membranes CM1 et CM2

Il s'agit de membranes homogènes et denses, élaborées par la société TOKUYAMA SODA par greffage de groupes sulfoniques sur une structure à base de polystyrène réticulée au divinyl benzène. Les différences majeures entre ces deux membranes tramées résident dans la capacité d'échange et la teneur en eau. La membrane CM1 est caractérisée par une faible résistance électrique tandis que la membrane CM2 possède des coefficients de diffusion des contre-ions peu élevés. Commercialisées sous la marque NEOSEPTA, elles servent dans les applications générales de concentration et de dessalement.

La stabilisation de ces membranes ainsi que la détermination de leurs différentes caractéristiques sont effectuées dans notre laboratoire selon la norme Française NF X45-200 [10]. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 1.

##### 4.2. Présentation des résultats

Nous avons choisi de caractériser l'équilibre statique de la MEC par la fraction molaire interne du contre-ion le moins mobile en solution,  $\bar{x}_B$ . Sur les Fig. 2(a)–(i), nous avons porté la variation de  $\bar{x}_B$  en fonction de  $x_B$  pour les systèmes:

Tableau 1  
Tableau récapitulatif des caractéristiques mesurées pour les différentes membranes étudiées

Membranes	CM1	CM2	NAFION 117
Masse à sec (en gramme)	0.140	0.138	0.412
Masse humide (en gramme)	0.198	0.179	0.490
Capacité d'échange (en eq kg <sup>-1</sup> )	2.44	2.12	1.71
Teneur en eau (en %)	29	23	16
Epaisseur (en µm)	143	126	214
Densité	1.27	1.32	1.88

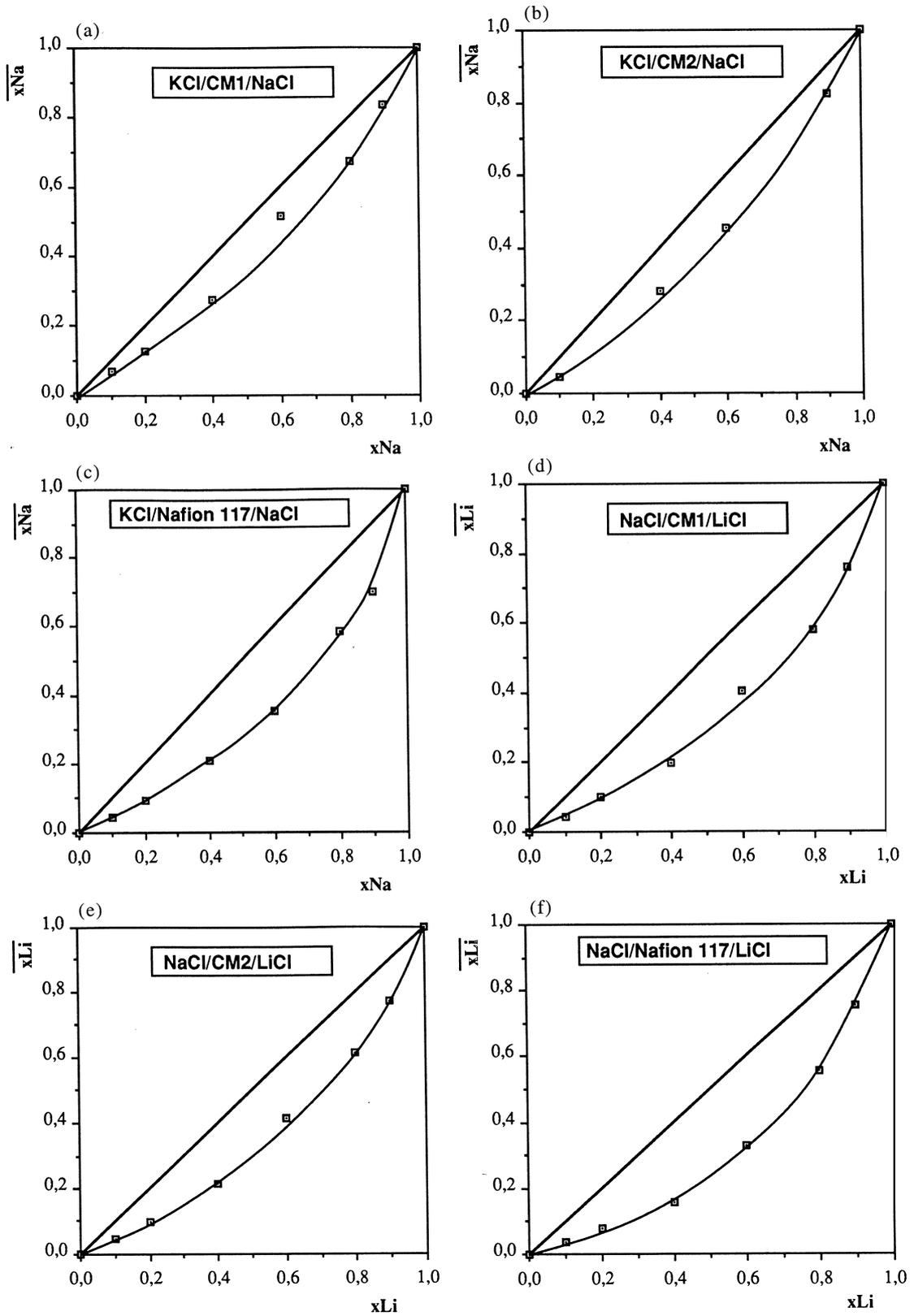


Fig. 2(a)–(f).

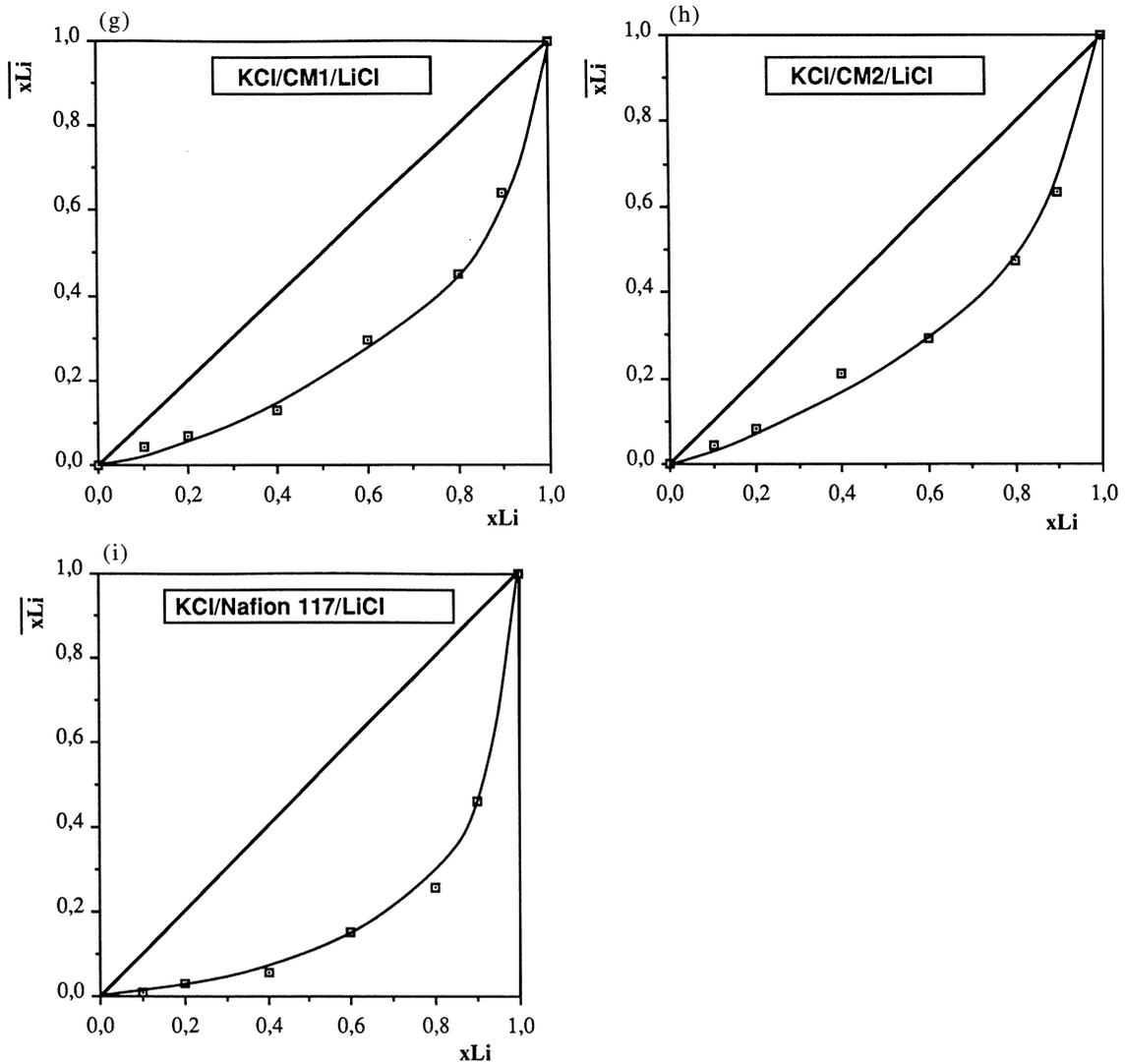


Fig. 2. (a) Variation des fractions molaires internes de la paire de contre-ions  $K^+/Na^+$  en fonction de la fraction molaire externes de  $Na^+$  pour la membrane CM1. (b) Variation des fractions molaires internes de la paire de contre-ions  $K^+/Na^+$  en fonction de la fraction molaire externes de  $Na^+$  pour la membrane CM2. (c) Variation des fractions molaires internes de la paire de contre-ions  $K^+/Na^+$  en fonction de la fraction molaire externes de  $Na^+$  pour la membrane Nafion 117. (d) Variation des fractions molaires internes de la paire de contre-ions  $Na^+/Li^+$  en fonction de la fraction molaire externes de  $Li^+$  pour la membrane CM1. (e) Variation des fractions molaires internes de la paire de contre-ions  $Na^+/Li^+$  en fonction de la fraction molaire externes de  $Li^+$  pour la membrane CM2. (f) Variation des fractions molaires internes de la paire de contre-ions  $Na^+/Li^+$  en fonction de la fraction molaire externes de  $Li^+$  pour la membrane Nafion 117. (g) Variation des fractions molaires internes de la paire de contre-ions  $K^+/Li^+$  en fonction de la fraction molaire externes de  $Li^+$  pour la membrane CM1. (h) Variation des fractions molaires internes de la paire de contre-ions  $K^+/Li^+$  en fonction de la fraction molaire externes de  $Li^+$  pour la membrane CM2. (i) Variation des fractions molaires internes de la paire de contre-ions  $K^+/Li^+$  en fonction de la fraction molaire externes de  $Li^+$  pour la membrane Nafion 117.

L'ensemble de toutes ces courbes présente la même allure: une courbe concave passant par les points de coordonnées (0,0) et (1,1). La concavité des courbes varie d'une membrane à une autre et surtout d'un couple de contre-ions à un autre. Ces courbes nous permettent de calculer les valeurs de la constante d'affi-

nit,  $K_B^A$  de A par rapport à B

$$K_B^A = \frac{\bar{C}_A}{C_A} \times \frac{C_B}{\bar{C}_B} = \frac{(1 - \bar{x}_B)\bar{C}_0}{(1 - x_B)C_0} \times \frac{x_B C_0}{\bar{x}_B \bar{C}_0}$$

Graphiquement,  $K_B^A$  est alors le rapport de la surface

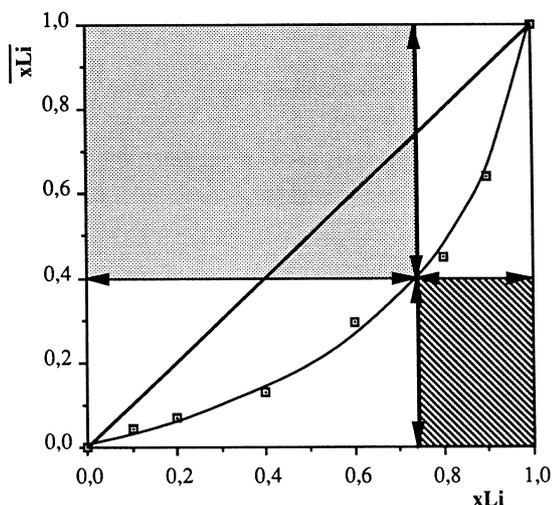


Fig. 3. Calcul des coefficients d'affinité graphiquement à partir des fractions internes et externes de la paire de contre-ions.

du rectangle limité par les droites d'équations:  $x_B = 0$ ,  $\bar{x}_B = 1$ ,  $x_B = x_B$ ,  $\bar{x}_B = \bar{x}_B$  et de la surface du rectangle limité par les droites d'équations:  $x_B = x_B$ ,  $\bar{x}_B = \bar{x}_B$ ,  $x_B = 1$ ,  $\bar{x}_B = 0$  (voir Fig. 3). Ainsi, nous pouvons déduire que le coefficient d'affinité est d'autant plus élevé que la concavité de la courbe est grande. Une membrane qui ne présente pas d'affinité particulière vis-à-vis de l'un des deux contre-ions, donne une variation linéaire de  $\bar{x}_B$  en fonction de  $x_B$  avec une pente égale à 1. Au contraire, si la membrane a plus d'affinité pour le cation  $B^+$ , la courbe sera convexe.

Les Fig. 4–6 représentent les variations des  $K_B^A$  pour les mélanges  $K^+ + Na^+$ ,  $Na^+ + Li^+$ ,  $K^+ + Li^+$  où les MEC sont respectivement CM1, CM2, et Nafion 117. Ces figures montrent que les constantes

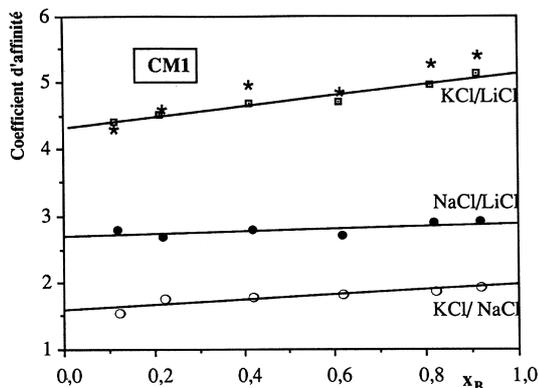


Fig. 4. Variation du coefficient d'affinité en fonction des fractions molaires externes des différentes paires de contre-ions pour la membrane CM1.

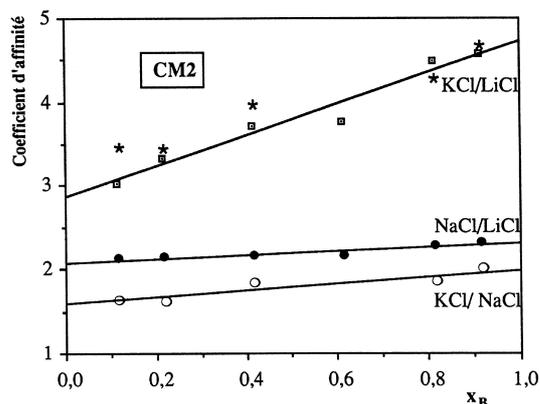


Fig. 5. Variation du coefficient d'affinité en fonction des fractions molaires externes des différentes paires de contre-ions pour la membrane CM2.

d'affinité trouvées pour toutes les membranes et avec toutes les paires d'électrolytes sont supérieures, voire très supérieures à l'unité; c'est le cas en particulier de la membrane Nafion 117 pour tous les couples ou du couple  $K^+ + Li^+$  pour les autres membranes. Ces résultats montrent que l'hypothèse d'un coefficient d'affinité égal à un, souvent adopté par de nombreux auteurs [11–15] pour la modélisation du transfert membranaire n'est pas valable et que les résultats qui en sont déduits sont forcément approximatifs, les variations du coefficient d'affinité étant artificiellement incluses dans les autres grandeurs du modèle.

L'ensemble de ces résultats montre, qu'aux erreurs de mesures près, le coefficient d'affinité varie linéairement en fonction de la fraction molaire  $x_B$ . Ce comportement est différent de celui trouvé par Miyoshi *et al.* [5] qui ont étudié les coefficients d'affinité en pre-

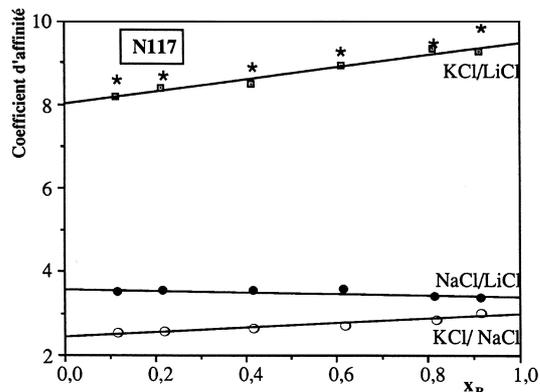


Fig. 6. Variation du coefficient d'affinité en fonction des fractions molaires externes des différentes paires de contre-ions pour la membrane Nafion 117.

nant  $H^+$  comme contre-ion de référence. Ils ont conclu que les coefficients d'affinité sont indépendants de  $x_B$ , mais en fait leurs courbes montrent une variation aléatoire de ce coefficient. De plus, il est connu que les protons ont des comportements particuliers dans les membranes échangeuses d'ions qui est encore loin d'être élucidé [3, 13].

A partir des Figs. 4–6, nous remarquons aussi que pour les trois MEC étudiées à la force ionique  $0.1 \text{ mol l}^{-1}$ , l'affinité pour l'ion  $K^+$  est plus grande que celle pour l'ion  $Na^+$  qui est elle-même plus grande que celle pour l'ion  $Li^+$ :  $A(K^+) > A(Na^+) > A(Li^+)$ . Cet ordre est souvent attribué au fait que la membrane préfère l'ion qui a le plus faible volume molaire hydraté [4]. En effet, nous avons:

$$\begin{aligned} V_H(K^+) &= 22.86 < V_H(Na^+) = 51.47 < V_H(Li^+) \\ &= 75.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ [4]} \end{aligned}$$

D'un point de vue plus quantitatif, nous remarquons que la pente des droites  $K_B^A = f(x_B)$  est d'autant plus élevée que la différence des volumes molaires des contre-ions hydratés est grande (voir Tableau 2).

Enfin, il apparaît que pour n'importe quelle membrane étudiée (CM1, CM2 ou Nafion 117), et pour toute fraction molaire  $x_B$ , le produit du coefficient d'affinité obtenu avec la paire  $K^+ + Na^+$  par celui obtenu avec la paire  $Na^+ + Li^+$  est égal, aux erreurs de mesure près, au coefficient d'affinité obtenu avec le couple  $K^+ + Li^+$ , ce qui prouve la cohérence des résultats expérimentaux. Les valeurs calculées sont représentées par des étoiles (\*) sur les Fig. 4 à 6.

## 5. Interprétation

La pression interne,  $\bar{P}$ , d'une membrane échangeuse d'ions en équilibre avec une solution d'électrolyte est fonction du nombre et du volume hydraté des contre ions servant à neutraliser les sites fonctionnels. Cette pression est d'autant plus grande que le volume hydraté est élevé. Or comme la membrane préfère un état où la pression interne est faible, elle présente une

affinité plus grande vis-à-vis des contre-ions de faibles volumes hydratés.

Lorsque la membrane est en équilibre avec une solution de deux contre-ions  $A^+$  et  $B^+$  de fraction molaire  $x_B$ , une compétition entre ces deux ions a lieu, et compte tenu de la remarque précédente, la membrane fixe préférentiellement le contre-ion le moins volumineux,  $A^+$ . Par conséquent, le rapport de la concentration de A par celle de B dans la membrane est supérieur à celui dans la solution d'équilibrage et le coefficient d'affinité, défini comme:

$$\frac{\bar{C}_A}{\bar{C}_B} \times \left( 1 / \left( \frac{C_A}{C_B} \right) \right).$$

est supérieur à un.

Pour expliquer le fait que le coefficient d'affinité augmente en fonction de  $x_B$ , considérons deux états différents 1 et 2, correspondant à la même force ionique  $I_0$  et à deux fractions molaires  $x_{B1}$  et  $x_{B2}$  telles que  $x_{B1} < x_{B2}$  ( $B^+$  est toujours le contre-ion le plus hydraté). Compte tenu des gradients de concentration, la quantité de B pénétrant la membrane dans l'état 2 doit être supérieure à celle de l'état 1, et la pression interne  $\bar{P}_2$  est plus grande que  $\bar{P}_1$ . La membrane aura tendance à échanger plus de  $B^+$  par  $A^+$  dans l'état 2 que dans l'état 1. Comme le nombre de moles total des ions  $A^+$  et  $B^+$  dans la membrane est constant (nous négligeons la pénétration d'électrolyte), le coefficient d'affinité de l'état 2 est nécessairement supérieur à celui de l'état 1. Cet effet sera d'autant plus sensible que la différence des volumes hydratés des deux contre-ions est grande.

Pour une même solution (deux contre-ions donnés et  $x_B$  fixe), la pression dans l'échangeur dépend essentiellement de son taux de pontage. La pression est d'autant plus élevée que le taux de pontage est grand. Ce dernier n'étant pas connu, la teneur en eau,  $t_E$ , est souvent choisi pour le caractériser. Toutefois,  $t_E$  dépend aussi de la capacité d'échange de la membrane. En effet, à taux de pontage constant, une membrane gonfle d'autant plus que sa capacité d'échange est grande. Cette pénétration importante ne peut qu'augmenter la pression interne de la membrane. Donc, pour deux membranes ayant des taux de pontage voisins,  $\bar{P}$  est d'autant plus élevée que la concentration des sites fixes

Tableau 2

Variation des pentes des droites  $K_B^A = f(x_B)$  en fonctions de la différence des volumes molaires des contre-ions hydratés

Paire de contre-ions	$V_{\text{hydr}}(B^+) - V_{\text{hydr}}(A^+)$ (en $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )	CM1	CM2	Nafion 117
$Li^+ / Na^+$	23.530	0.20	0.22	0.05
$Na^+ / K^+$	34.053	0.36	0.39	0.52
$Li^+ / K^+$	57.353	0.82	1.87	1.47

est élevée. Le coefficient d'affinité aux petits ions est plus grand pour les membranes à fortes concentrations de sites fixes par rapport aux membranes moins chargées. En supposant valable le modèle homogène [1], nous pouvons estimer la concentration des sites fixes de la CM1 à 2.45 M, de la CM2 à 1.66 M et de la Nafion 117 à 1.20 M [15].

Nous vérifions bien que les coefficients d'affinité de la CM1 sont toujours plus élevés que ceux de la CM2 mais pas pour la Nafion 117. En effet cette dernière n'est pas pontée et elle possède une structure particulière dite en cluster [16]. Les clusters sont remplis uniquement de l'électrolyte interne et occupent un volume relativement important. Par conséquent, le calcul de la concentration des sites fonctionnels de la Nafion 117, tenant compte du volume total de la membrane, donne une valeur sous-estimée.

## 6. Conclusion

Pour déterminer le coefficient d'affinité d'une membrane échangeuse de cations, MEC, nous avons mis au point un protocole expérimental consistant d'abord à équilibrer la MEC dans un mélange de deux contre-ions et un même co-ion, ensuite à éliminer les films d'électrolytes adhérant à la surface de la membrane et enfin à doser, après relargage dans un volume connu de HCl 0.5 N, les quantités des contre-ions initialement contenues dans la membrane. Cette technique nous a permis de lier les valeurs des coefficients d'affinité à la taille des contre-ions utilisés et aux caractéristiques internes mesurables de la membrane.

Nous avons montré expérimentalement que  $K_B^A$  augmente linéairement en fonction de la fraction molaire externe du contre-ion le plus volumineux. La pente de cette variation augmente avec la différence entre les volumes hydratés des deux contre-ions. Ce comportement est attribué à la variation de la pression interne de la membrane.

## References

- [1] Mackay D, Meares P. *Kolloid Z.* 1959;167:31.
- [2] Dammak L, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, 1996.
- [3] Ktari T, Thèse de Doctorat Université Paris XII, 1992.
- [4] Helfferich F. *Ions Exchange.* McGraw-Hill, 1962.
- [5] Miyoschi H, Chubachi M, Yamagami M, Kataoka T. *J Chem Eng* 1992;37:120.
- [6] Higa M, Kira A, Tanioka A, Miyasaka K. *J Chem Soc Faraday* 1993;89:3433.
- [7] Mar C, Larchet C, Auclair B. *Eur Polym J* 1989;25:515.
- [8] Mar C, Thèse Université Paris XII, 1988.
- [9] Xue T, Longwell RB, Osseo-Asare K. *J Membr Sci* 1991;21:175.
- [10] Afnor NF X45-200 décembre 1995.
- [11] Ktari T, Larchet C, Auclair B. *J Membr Sci* 1993;84:53.
- [12] Inenaga K, Yoshida N. *J Membr Sci* 1980;6:271.
- [13] Mackay D, Mears P. *Kolloid Z* 1959;167:31.
- [14] Guirao A, Mafé S, Manzanares JA, Ibanez JA. *J Phys Chem* 1995;99:3387.
- [15] Dammak L, Larchet C, Manzanares JA, Mafé S, Auclair B. *J Membr Sci* 1996;119:81.
- [16] Gierke TD, Mumm GE, Wilson FC. *J Polym Sci Polym Phys Ed* 1981;19:1687.