

# DETERMINATION DE LA NATURE DES INTERACTIONS ENTRE DES IONS COMPENSATEURS DI ET TRIVALENTS ET LES GROUPES FONCTIONNELS D'UN ECHANGEUR D'IONS SULFONIQUE

MICHEL BENNASAR et BERNARD AUCLAIR

Laboratoire de Génie chimique de l'Ecole, Nationale, Supérieure Universitaire de Technologie,  
Université de Dakar B.P. 5085, Senegal et Laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie des  
Matériaux, Université de Paris Val de Marne, Avenue du Général de Gaulle, 94000 Creteil, France

(Reçu le 10 Novembre 1977)

**Résumé**—Une série de relations caractérisant la réaction d'échange entre des ions compensateurs di ou trivalents et les groupes fonctionnels est établie en tenant compte du mode d'association possible et du comportement des anions sulfoniques en fonction de leur répartition dans l'échangeur. Les vérifications expérimentales montrent que les ions divalents calcium, nickel et baryum sont complexés par des groupes fonctionnels se comportant de façon indépendante, tandis que les ions trivalents lanthane et aluminium forment un complexe avec des sites fixes réagissant comme un mélange d'acides de degrés divers. Ces résultats sont dans leur ensemble en accord avec ceux de la bibliographie.

**Abstract**—A series of relationships characterising the exchange reaction between the di or trivalent compensating ions and the functional groups is established, taking into account the possible mode of association and the behaviour of the sulphonic anions as a function of their distribution in the exchanger. The experimental tests show that the divalent ions of calcium, nickel and barium form a complex with the functional groups which behave independently, whereas the trivalent ions of lanthanum and aluminium form complexes with the fixed sites which react like a mixture of various acids. These results generally agree with those in the literature.

## I. INTRODUCTION

Dans une précédente publication [1], nous avons montré que de nombreux travaux réalisés sur les échangeurs d'ions cationiques fortement dissociés font appel pour expliquer leurs résultats à la présence d'association entre les ions compensateurs et les groupes fonctionnels.

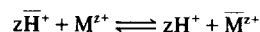
Par exemple, Selegny et Prigent [2] pour les ions compensateurs divalents ou Rosenberg *et al.* [3] pour les ions di et trivalents préconisent l'existence d'interactions plus ou moins fortes entre les cations et les sites fixes pour interpréter leurs mesures de propriétés électriques, de coefficients de diffusion des ions et de pénétration d'électrolyte et de solvant dans des échangeurs membranaires sulfoniques.

Toutefois et comme dans le cas des ions compensateurs monovalents, les diverses méthodes utilisées permettent de mettre en évidence et parfois de mesurer l'importance de ces forces d'interaction, mais elles n'apportent aucune précision en ce qui concerne leur nature exacte.

Dans le présent article, nous nous proposons de déterminer selon une méthode analogue à celle employée pour des ions compensateurs monovalents [1], la nature de la liaison intervenant entre des ions compensateurs di ou trivalents et les groupes fonctionnels d'un échangeur d'ions sulfonique. Lors de cette association, les sites fixes pouvant interagir entre eux, il est nécessaire d'étudier au préalable les mécanismes de la réaction d'échange.

## II. ETUDE DE LA REACTION D'ECHANGE

Lorsqu'un échantillon d'échangeur sulfonique conditionné sous forme acide est introduit dans une solution d'électrolyte  $zA^{z-}$ ,  $yM^{z+}$ , il se produit la réaction d'échange:



Les ions compensateurs  $\bar{M}^{z+}$  présents à l'équilibre dans l'échangeur s'y répartissent de façon homogène sous l'effet des gradients de concentration et des forces de répulsion électrostatique. Ils peuvent se trouver sous forme libre ou complexée avec les sites fixes et dans ce dernier cas, les acidités mises en jeu par l'introduction d'un cation sont nécessairement proches les unes des autres. Cette proximité peut être réalisée de diverses façons suivant la répartition des sites fonctionnels dans l'échangeur. Guillou *et al.* [4] ont montré que la position relative des anions  $R^-$  intervient dans leur comportement vis à vis de l'ion compensateur lors de la réaction d'échange. Les mécanismes suivants peuvent alors être envisagés en généralisant la méthode indiquée pour des ions compensateurs divalents dans un précédent travail [5].

### II.1 Groupes fonctionnels se comportant comme des monoacides

Lorsque les groupes fonctionnels appartiennent à des chaînes macromoléculaires différentes (Fig. 1) ou si sur une même chaîne ils sont séparés par un nombre d'atomes suffisamment élevé (Fig. 2), ils vont réagir indépendamment les uns des autres bien qu'avec des forces pratiquement identiques ne dépendant que de l'environnement dans l'échangeur.

Du point de vue réactionnel, les groupes fonctionnels se comportent donc comme des monoacides et la

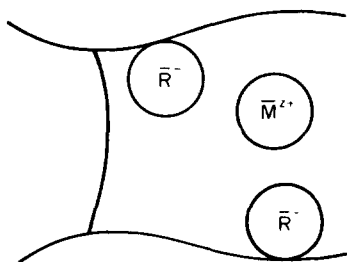


Fig. 1

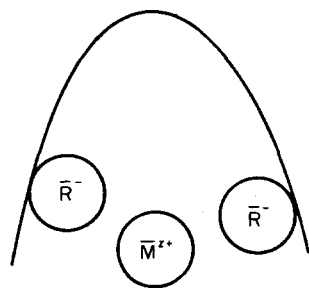


Fig. 2

constante apparente de complexation s'écrit:

$$K_c = \frac{[RzM]}{[R^-]^z \cdot [M^{z+}]}$$

Ce mécanisme est d'autant plus important que la répartition des sites  $R^-$  dans la structure de l'échangeur est uniforme et que la proximité des chaînes macromoléculaires est grande, ce qui est le cas des échangeurs d'ions homogènes de nature hydrophobe ou bien hydrophile mais avec taux de pontage élevé.

## II.2 Groupes fonctionnels se comportant comme des polyacides de degré $z$

Lorsque les groupes fonctionnels sont suffisamment nombreux et voisins sur une même chaîne (Fig. 3), ils vont interagir entre eux.

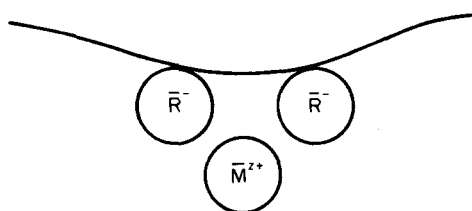


Fig. 3

Les anions fixes mis en jeu par un cation se comportent alors comme un polyacide de degré  $z$  et la constante apparente de complexation  $K'_c$  s'écrit:

$$K'_c = \frac{[RM]}{[R^-]^z \times [M^{z+}]}$$

Ce mécanisme est d'autant plus fréquent que les sites  $R^-$  ne sont pas uniformément répartis dans l'échangeur et que les chaînes macromoléculaires sont éloignées les unes des autres, ce qui correspond aux échangeurs d'ions non parfaitement homogènes dont la nature est soit hydrophobe et faiblement pontée, soit hydrophile.

## II.3 Groupes fonctionnels se comportant comme un mélange d'acides de degrés divers

Les différents sites provenant de la réaction des ions compensateurs avec les acidités de l'échangeur sont indépendants. Les groupes fonctionnels peuvent intervenir suivant les cas de façon séparée ou liée et l'échangeur se comporte globalement comme un mélange d'acides de degrés divers. La constante apparente de complexation globale  $K_c''$  ne peut pas être exprimée de façon simple, mais sa valeur est comprise entre celles des cas extrêmes précédents:

$$K_c \geq K_c'' \geq K'_c$$

Ce dernier mécanisme est sans doute celui qui est le plus proche de la réalité. En effet, des travaux récents [6] montrent que lors de la formation du polymère le degré de réticulation varie au cours de la réaction et les premières chaînes apparues sont fortement réticulées alors que les dernières sont pratiquement linéaires. En outre, il se produit lors de la croissance du polymère un enchevêtrement des chaînes aboutissant à un matériel essentiellement hétérogène avec un réseau de densité très variable suivant les zones.

Dans cette hypothèse, tous les types de mécanisme indiqués précédemment pourront coexister dans un même échangeur selon la région considérée et celui-ci se comportera de façon intermédiaire. Cependant ce cas ne conduisant pas à une équation d'échange simple, il ne sera pas considéré dans la suite de ce travail.

## III. MISE EN EQUATION DES REACTIONS D'ECHANGE

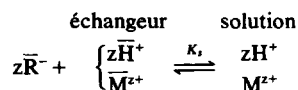
Pour les différentes possibilités d'association envisagées ci-dessus, nous déterminerons à partir des schémas réactionnels correspondants des relations dans lesquelles les constantes apparentes caractéristiques de la réaction d'échange seront exprimées en fonction des grandeurs mesurables expérimentalement.

A savoir: —La masse et la capacité d'échange maximale de l'échangeur. —La masse et la concentration initiale en électrolyte de la solution. —Le pH de la solution à l'équilibre.

Pour obtenir ces relations d'échange, nous procéderons suivant une méthode analogue à celle décrite pour des ions monovalents [1]: —Les concentrations non déterminables expérimentalement sont éliminées par combinaison des constantes apparentes caractéristiques de la réaction d'échange. —Les autres termes sont ensuite exprimés à l'aide des équations d'électroneutralité et de conservation de masse des diverses espèces chimiques en solution et dans l'échangeur à l'équilibre en fonction des paramètres accessibles dans les conditions de mesure.

### III.1. Ions compensateurs libres

Quelle que soit la valence de l'ion compensateur  $M^{z+}$ , les divers groupes fonctionnels mis en jeu interviennent séparément comme des monoacides et le schéma réactionnel,



est caractérisé à l'équilibre par le coefficient de sélectivité  $K_s$ , qui s'écrit:

$$K_s = \frac{([H^+])^z}{[\bar{H}^+]} \cdot \frac{[M^{z+}]}{[M^{z+}]} \quad (1)$$

Comme il a été indiqué précédemment, nous exprimons les différents termes non mesurables dans l'expérience:  $[M^{z+}]$ ,  $[\bar{M}^{z+}]$  et  $[\bar{H}^+]$  en fonction des grandeurs connues,

Soit:

$$[M^{z+}] = y \cdot M_0 - \frac{[H^+]}{z}$$

$$[\bar{H}^+] = [\bar{X}] - \frac{m \cdot [H^+]}{\bar{m}}$$

$$[\bar{M}^{z+}] = \frac{m \cdot [H^+]}{\bar{m} \cdot z}$$

Le remplacement des concentrations de la relation (1) par leur valeur et le passage à la forme logarithmique conduisent à l'équation d'échange:

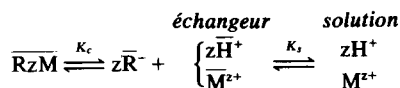
$$pH = C_1 - \frac{1}{z+1} \cdot \log [\bar{m} \cdot M_0 \cdot (\bar{X})^z] \quad (I)$$

La signification des symboles employés est indiquée dans la liste des notations figurant en annexe.

### III.2. Ions compensateurs complexés

Les sites fonctionnels concernés par l'introduction de l'ion  $M^{z+}$  sont nécessairement proches les uns des autres pour qu'il puisse y avoir formation d'un complexe et selon leur comportement deux schémas réactionnels peuvent être envisagés:

#### III.2.1. Groupes fonctionnels indépendants, mono-acides



Le produit du coefficient de sélectivité  $K_s$  et de la constante apparente de complexation  $K_c$  qui caractérisent cette réaction d'échange, conduit à la relation:

$$K_s \cdot K_c = \frac{[H^+]^z \cdot [\overline{RzM}]}{[\bar{H}^+]^z \cdot [M^{z+}] \cdot [\bar{R}^-]^z} \quad (2)$$

Les expressions des termes non accessibles expérimentalement  $[\bar{H}^+]$ ,  $[\bar{R}^-]$ ,  $[M^{z+}]$  et  $[\overline{RzM}]$  s'écrivent de la même manière:

$$[\bar{H}^+] = [\bar{R}^-] = [\bar{X}] - \frac{m \cdot [H^+]}{\bar{m}}$$

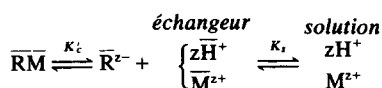
$$[M^{z+}] = yM_0 - \frac{[H^+]}{z}$$

$$[\overline{RzM}] = \frac{m \cdot [H^+]}{\bar{m} \cdot z}$$

En remplaçant les différents termes par leur valeur dans la relation (2) et en passant à la forme logarithmique, nous obtenons l'équation d'échange:

$$pH = C_2 - \frac{1}{z+1} \cdot \log [\bar{m} \cdot M_0 \cdot (\bar{X})^{2z}] \quad (II)$$

#### III.2.2. Groupes fonctionnels liés, polyacides de degré z.



avec:

$$K_s \cdot K_c = \frac{[H^+]^z \cdot [\overline{RM}]}{[\bar{H}^+]^z \cdot [M^{z+}] \cdot [\bar{R}^{z-}]} \quad (3)$$

et:

$$[\bar{R}^{z-}] = \frac{[\bar{X}]}{z} - \frac{m \cdot [H^+]}{\bar{m} \cdot z}$$

$$[\overline{RM}] = \frac{m \cdot [H^+]}{\bar{m} \cdot z}$$

$$[\bar{H}^+] = [\bar{X}] - \frac{m \cdot [H^+]}{\bar{m}}$$

$$[M^{z+}] = yM_0 - \frac{[H^+]}{z}$$

Il vient dans ce dernier cas:

$$pH = C_3 - \frac{1}{z+1} \cdot \log [\bar{m} \cdot M_0 \cdot (\bar{X})^{z+1}] \quad (III)$$

## IV. DOMAINE DE VALIDITE DES EQUATIONS D'ECHANGE

Avant toute application des équations d'échange, il est nécessaire de déterminer leur domaine de validité.

Les conditions expérimentales déjà définies pour les ions compensateurs monovalents [1] et concernant la concentration initiale et le pH à l'équilibre de la solution d'électrolyte ainsi que le rapport des masses d'échangeur et de solvant sont également à respecter dans le cas des ions compensateurs polyvalents.

En outre, les variations des constantes apparentes de complexation et du coefficient de sélectivité doivent être très faibles ou se compenser dans le domaine étudié. Le taux de gonflement des échantillons variant très peu, les valeurs de ces constantes apparentes vont dépendre essentiellement des forces ioniques dans les deux phases en présence.

Rappelons enfin que les équations d'échange que nous avons établies peuvent s'appliquer aux représentations homogène ou hétérogène d'un échangeur d'ions et que dans ce travail nous avons adopté le modèle homogène.

## V. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les vérifications expérimentales des relations d'échange sont entreprises selon un principe analogue à celui indiqué pour des ions compensateurs monovalents et sur le même type d'échangeur sulfonique [1]. Les méthodes de mesure des différents paramètres utilisés dans ces équations sont également décrites dans ce travail.

Les valeurs de la force ionique en fonction de la masse de l'échangeur sont calculées dans la solution et par analogie dans la phase membranaire comme le font certains auteurs [7]. Cette étude réalisée pour les différents ions compensateurs permet de s'assurer que les variations de la force ionique sont négligeables ou bien dans le cas contraire que les modifications des coefficients d'activité qui en résultent, se compensent.

### V.1. Ions compensateurs divalents

Nous avons utilisé des solutions de chlorure de nickel, nitrate de calcium et chlorure de baryum et les courbes du pH en fonction de la masse d'échangeur, correspondant à chaque équation d'échange, sont respectivement représentées sur les Figs 4, 5 et 6.

Les pentes expérimentales de ces droites sont comparées à leur valeur théorique dans le Tableau 1 et il apparaît que pour l'ensemble des ions compensateurs divalents l'équation II est la mieux vérifiée.

Nous pouvons en déduire que le mécanisme réactionnel et le mode d'association préférentiels des ions nickel, calcium et baryum est la formation d'un complexe avec les groupes fonctionnels de l'échangeur, ceux-ci se comportant de façon indépendante comme des monoacides.

### V.2. Ions compensateurs trivalents

Les sels de chlorure de ions trivalents aluminium et lanthane sont étudiés et les courbes obtenues sont représentées respectivement sur les Figs 7 et 8.

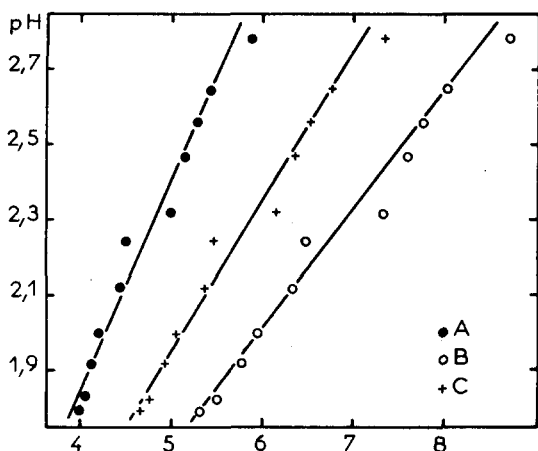


Fig. 4. Vérification expérimentale pour l'ion compensateur  $\text{Ni}^{2+}$ . ● Eqn I ( $A = -\log [\bar{m} \cdot M^{\frac{2}{3}} \cdot (\bar{X})^2]$ ). ○ Eqn II ( $B = -\log [\bar{m} \cdot M^{\frac{2}{3}} \cdot (\bar{X})^4]$ ). + Eqn III ( $C = -\log [\bar{m} \cdot M^{\frac{2}{3}} \cdot (\bar{X})^3]$ ).

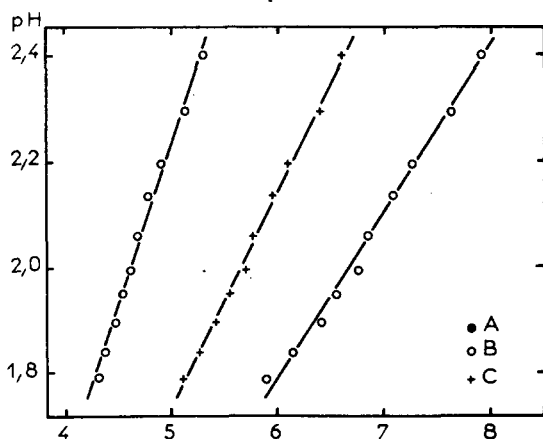


Fig. 5. Vérification expérimentale pour l'ion compensateur  $\text{Ca}^{2+}$ . ● Eqn I ( $A = -\log [\bar{m} \cdot M^{\frac{2}{3}} \cdot (\bar{X})^2]$ ). ○ Eqn II ( $B = -\log [\bar{m} \cdot M^{\frac{2}{3}} \cdot (\bar{X})^4]$ ). + Eqn III ( $C = -\log [\bar{m} \cdot M^{\frac{2}{3}} \cdot (\bar{X})^3]$ ).

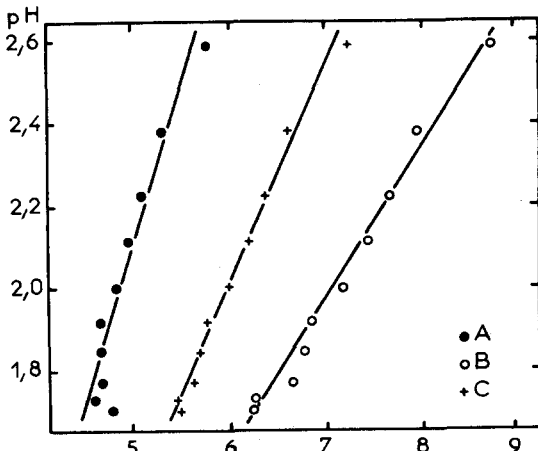


Fig. 6. Vérification expérimentale pour l'ion compensateur  $\text{Ba}^{2+}$ . ● Eqn I ( $A = -\log [\bar{m} \cdot M^{\frac{2}{3}} \cdot (\bar{X})^2]$ ). ○ Eqn II ( $B = -\log [\bar{m} \cdot M^{\frac{2}{3}} \cdot (\bar{X})^4]$ ). + Eqn III ( $C = -\log [\bar{m} \cdot M^{\frac{2}{3}} \cdot (\bar{X})^3]$ ).

Tableau 1. Comparaison des pentes expérimentales et de leur valeur théorique pour les ions compensateurs divalents

|         |                     | Ions Compensateurs |                  |                  |
|---------|---------------------|--------------------|------------------|------------------|
|         |                     | $\text{Ni}^{2+}$   | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Ba}^{2+}$ |
| Eqn I   | Pente théorique     | 0,33               | 0,33             | 0,33             |
|         | Pente expérimentale | 0,54               | 0,61             | 0,73             |
| Eqn II  | Pente théorique     | 0,33               | 0,33             | 0,33             |
|         | Pente expérimentale | 0,31               | 0,32             | 0,37             |
| Eqn III | Pente théorique     | 0,33               | 0,33             | 0,33             |
|         | Pente expérimentale | 0,39               | 0,40             | 0,53             |

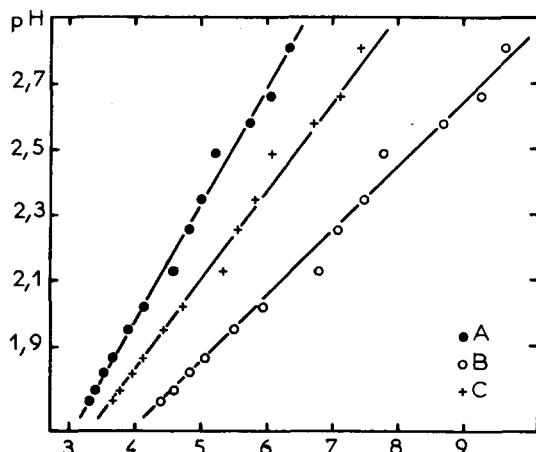


Fig. 7. Vérification expérimentale pour l'ion compensateur  $\text{Al}^{3+}$ . ● Eqn I ( $A = -\log [\bar{m} \cdot M^{\frac{3}{2}} \cdot (\bar{X})^3]$ ). ○ Eqn II ( $B = -\log [\bar{m} \cdot M^{\frac{3}{2}} \cdot (\bar{X})^6]$ ). + Eqn III ( $C = -\log [\bar{m} \cdot M^{\frac{3}{2}} \cdot (\bar{X})^4]$ ).

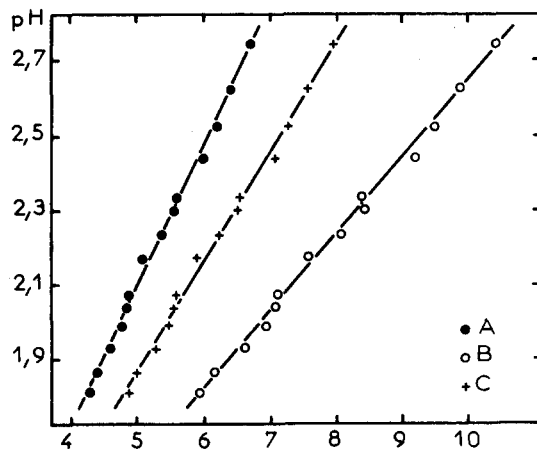


Fig. 8. Vérification expérimentale pour l'ion compensateur  $\text{La}^{3+}$ . ● Eqn I ( $A = -\log [\bar{m} \cdot M^{\frac{3}{2}} \cdot (\bar{X})^3]$ ). ○ Eqn II ( $B = -\log [\bar{m} \cdot M^{\frac{3}{2}} \cdot (\bar{X})^6]$ ). + Eqn III ( $C = -\log [\bar{m} \cdot M^{\frac{3}{2}} \cdot (\bar{X})^4]$ ).

La confrontation des pentes expérimentales avec leur valeur théorique figurant dans le Tableau 2, montre que les ions compensateurs trivalents sont également complexés par les sites fixes de l'échangeur, mais elle ne permet pas de conclure sur la manière de réagir de ces derniers.

En effet, les pentes des droites correspondant aux équations II et III étant aussi proches l'une

Tableau 2. Comparaison des pentes expérimentales et de leur valeur théorique pour les ions compensateurs trivalents

|         |                     | Ions Compensateurs |                  |
|---------|---------------------|--------------------|------------------|
|         |                     | Al <sup>3+</sup>   | La <sup>3+</sup> |
| Eqn I   | Pente théorique     | 0,25               | 0,25             |
|         | Pente expérimentale | 0,36               | 0,37             |
| Eqn II  | Pente théorique     | 0,25               | 0,25             |
|         | Pente expérimentale | 0,21               | 0,21             |
| Eqn III | Pente théorique     | 0,25               | 0,25             |
|         | Pente expérimentale | 0,29               | 0,29             |

que l'autre de la valeur théorique, cela signifie que les anions sulfoniques ont un comportement intermédiaire entre les cas extrêmes monoacides et triacides. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les groupes fonctionnels mis en jeu pour un cation trivalent étant plus nombreux, il leur est plus difficile d'intervenir de façon indépendante et globalement l'échangeur se comporte comme un mélange d'acides de degrés divers.

Dans tous les cas, les courbes obtenues étant des droites, l'application des équations d'échange est justifiée, ce qui implique que les variations des constantes apparentes sont effectivement négligeables ou bien se compensent dans le domaine étudié.

#### VI. COMMENTAIRE DES RESULTATS

Les résultats obtenus sont en accord avec l'ordre d'affinité croissant indiqué par Blasius et Janzen [8], d'après lequel les ions compensateurs di et trivalents sont échangés de façon plus importante que les ions monovalents et en particulier que l'ion potassium lui même complexé comme nous l'avons montré dans un précédent travail [1].



Nos travaux sont également confirmés par certains auteurs qui utilisent des méthodes différentes pour étudier le même type de matériau.

C'est ainsi que Rosenberg *et al.* [3] qui mesurent les propriétés électriques et les échanges de solvant et d'électrolyte par effet Donnan dans une membrane sulfonique, en déduisent pour les ions baryum et lanthane un degré de dissociation extrêmement faible.

Selegny *et al.* [9] établissent sur la base d'un ion compensateur libre, une équation théorique reliant le pH de la solution à l'équilibre au degré de neutralisation d'un échangeur fortement acide. Cette équation n'étant pas vérifiée expérimentalement pour une membrane sulfonique en présence de chlorure de baryum et de baryte, les auteurs expliquent ce résultat par "la formation d'un complexe bien connu entre la fonction sulfonique et l'ion baryum".

Enfin, les mesures de changement de volume d'un polyélectrolyte fort déjà réalisées pour des ions monovalents par Strauss *et al.* [10], font apparaître, pour certains sels de cations divalents comme le calcium, des variations doubles de celles enregistrées avec l'ion potassium, ce qui implique

l'existence d'interactions encore plus fortes qu'avec celui-ci.

L'ensemble des résultats obtenus dans les diverses expériences permet en outre de mieux connaître la structure de l'échangeur d'ions étudié conformément aux hypothèses formulées en ce qui concerne le mécanisme réactionnel des groupes fonctionnels.

C'est ainsi que l'association préférentielle des ions divalents avec des sites fixes se comportant comme des monoacides est en faveur d'une uniformité de répartition de ces derniers dans l'échangeur.

Cependant, nous avons constaté que lors de l'échange avec des ions compensateurs trivalents, les anions sulfoniques réagissent comme un mélange de polyacides de degrés divers. Ce fait peut s'expliquer, non seulement par l'importance du nombre de sites mis en jeu, mais également par l'homogénéité de structure de la membrane qui ne saurait être parfaite étant donné les procédés actuels de fabrication évoqués précédemment [6].

#### VII. CONCLUSION

La méthode d'analyse proposée permet de déterminer le mécanisme réactionnel ainsi que le mode d'association qui sont prépondérants entre des ions compensateurs di ou trivalents et les groupes fonctionnels d'un échangeur d'ions sulfonique sous forme acide.

Dans le domaine étudié, les variations des constantes apparentes utilisées sont faibles ou se compensent et les équations d'échange établies sont applicables.

Leurs vérifications expérimentales montrent que les ions compensateurs divalents nickel, calcium et baryum forment un complexe avec les sites fixes de l'échangeur, ceux-ci se comportant de façon indépendante, tandis que les ions trivalents lanthane et aluminium sont également complexés mais dans ce cas les anions sulfoniques réagissent comme un mélange d'acides de degrés divers.

Ces résultats sont en accord et complètent les travaux déjà publiés à ce sujet. Ils permettent en outre d'apporter des précisions sur la structure de l'échangeur étudié.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. M. Bennasar et B. Auclair, *Europ. Polym. J.* **14**, 691 (1978).
2. E. Selegny et Prigent, *Bull. Soc. chim. Fr.* **9**, 3609 (1968).
3. N. W. Rosenberg, J. H. B. George et W. D. Potter, *J. electrochem. Soc.* **104**, 2 (1957).
4. B. Auclair, B. Chappey et M. Guillou, *Bull. Soc. chim. Fr.* **9-10**, 351 (1975).
5. M. Bennasar et B. Auclair, *C.R. Acad. Sci. serie C*, t **284**, 825 (1977).
6. T. V. Arden, *Inf. Chim.* **143**, 205 (1975).
7. V. O. Bobleter, G. Dincler et C. Sabau, *Ber bunsengesellsch. Phys. Chem.* **10**, 74 (1970).
8. E. Blasius et K. P. Janzen, *Chem. Ing. Techn.* **47**, 14 (1975).
9. E. Selegny, E. Korngold et Y. Merle, *Bull. Soc. chim. Fr.* **5**, 2252 (1968).
10. U. P. Strauss et Y. P. Leung, *J. Am. chem. Soc.* **87**, 1476 (1965).

## ANNEXE

## Notations utilisées

$C_1, C_2$  et  $C_3$  = termes regroupant les facteurs constants des équations d'échange I, II et III ainsi que les constantes apparentes de chaque réaction.

$[H^+]$  = concentration en protons dans la solution d'équilibre.

$[\bar{H}^+]$  = concentration en protons dans l'échangeur.

$K_c$  = constante apparente de complexation entre groupes fonctionnels indépendants et ions compensateurs.

$K'_c$  = constante apparente de complexation entre groupes fonctionnels liés et ions compensateurs.

$K_s$  = coefficient de sélectivité pour un ion compensateur par rapport à l'échangeur sous forme acide.

$m$  = masse de la solution d'équilibre.

$\bar{m}$  = masse d'échantillon d'échangeur gonflé de solvant.

$[M^{z+}]$  = concentration en ions compensateurs de valence  $z$  dans la solution d'équilibre.

$[\bar{M}^{z+}]$  = concentration en ions compensateurs de valence  $z$  dans l'échangeur.

$M_0$  = concentration initiale de l'électrolyte en solution.

$M^*$  = concentration à l'équilibre de l'électrolyte en solution.

$[\bar{R}^-]$  = concentration en groupes fonctionnels dissociés se comportant comme des monoacides dans l'échangeur.

$[\bar{R}^{z-}]$  = concentration en groupes fonctionnels dissociés se comportant comme des polyacides de degré  $z$  dans l'échangeur.

$[\bar{R}M]$  = concentration du complexe formé entre les ions  $\bar{M}^{z+}$  et les groupes fonctionnels se comportant comme des polyacides de degré  $z$  dans l'échangeur.

$[\bar{R}zM]$  = concentration du complexe formé entre les ions  $\bar{M}^{z+}$  et les groupes fonctionnels se comportant comme des monoacides dans l'échangeur.

$[\bar{X}]$  = concentration totale en groupes fonctionnels dans l'échangeur.

$[\bar{X}]^*$  = concentration à l'équilibre en groupes fonctionnels restant sous forme acide dans l'échangeur.