

Échange ionique

Les cations extracharpentes des zéolithes ne sont pas liés de manière « chimique » avec la charpente et peuvent donc être échangés. Cette propriété des zéolithes est connue depuis plus de cent ans et est aujourd'hui utilisée dans le traitement et l'adoucissement des eaux, notamment dans les lessives. Actuellement, 30 % des lessives commercialisées dans l'Union Européenne contiennent des zéolithes, qui sont de plus en plus utilisées pour remplacer les tripolyphosphates [281]. La zéolithe la plus utilisée est la zéolithe A, pour sa capacité à séquestrer les ions calcium des solutions aqueuses [282]. Les propriétés d'échange ionique des zéolithes sont aussi utilisées dans le traitement des déchets radioactifs afin d'éliminer certains ions radioactifs. Dans ce cadre, la zéolithe la plus utilisée est la clinoptilolite.

Au niveau industriel, les zéolithes sont moins utilisées que les résines échangeuses d'ions. Cependant, dans certains cas, elles sont plus adaptées que ces dernières, du fait de leur grande sélectivité d'échange, de leur résistance à la chaleur et aux radiations. Les propriétés d'échangeur d'ions des zéolithes sont aussi utilisées dans la majorité des synthèses de zéolithes. En effet, les matériaux synthétisés contiennent en général un seul type de cation, le plus souvent du sodium. Ces cations sont ensuite échangés pour donner une large gamme de matériaux totalement ou partiellement échangés.

Les phénomènes d'échange sont encore relativement mal compris. Pour les caractériser, on étudie expérimentalement les équilibres d'échange d'un matériau avec des solutions contenant des cations de nature différente. On trace alors ce que l'on appelle des isothermes d'échange, où le taux d'échange atteint à l'équilibre est reporté en fonction de la concentration du cation dans la solution. La forme de la courbe nous donne des indications sur l'évolution de la sélectivité de l'échange au cours de la substitution, et sur les aspects thermodynamiques du phénomène. Il n'existe pas actuellement de modèle permettant de prédire les sélectivités d'échange. Ces sélectivités dépendent du matériau considéré, du rapport Si/Al, et de la nature des cations échangés.

Les simulations des processus d'échange ionique dans les matériaux poreux sont rares. Manon Higgins *et al.* ont étudié par des minimisations d'énergie l'évolution de la structure de la zéolithe A pour différents taux d'échange. La localisation des cations extracharpentes a été déterminée [88,283]. Krishnamurthy *et al.* ont étudié par dynamique moléculaire l'échange ionique de cation lithium et calcium dans la zéolithe NaA. Cependant, la durée des simulations ne leur permet pas d'atteindre l'équilibre [284,285]. La cinétique de ce type de phénomène est en effet relativement

lente. L'approche par simulation des phénomènes d'échange et notamment l'étude des équilibres reste encore à développer. Pour la première fois, nous avons pu lors de ce travail, modéliser en utilisant la simulation Monte Carlo des isothermes d'échange.

Récemment, Angela Di Lella, dans le cadre de sa thèse, a développé et validé des potentiels d'interaction de type dispersion-répulsion pour modéliser l'interaction entre les cations extracharpentes et la charpente zéolithique. Ces potentiels testés pour reproduire la localisation des cations dans la faujasite, ainsi que les phénomènes d'adsorption d'eau, donnent de très bons résultats [61,62]. Pour la première fois, les propriétés de zéolithes bicationiques ont pu être calculées.

Nous proposons ici d'utiliser la méthode Monte Carlo pour calculer les propriétés thermodynamiques d'échange des zéolithes. Nous avons utilisé les potentiels développés par Angela Di Lella pour calculer les isothermes d'échange des cations alcalins dans deux faujasites de rapport Si/Al différents, une zéolithe X et une Y.

IV.1 Données expérimentales

IV.1.1 Formalisme et isothermes d'échange

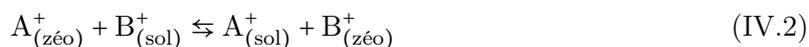
Je décris dans cette partie le formalisme que l'on utilise pour représenter les équilibres d'échange ionique en phase aqueuse. Je me limite au cas des cations monovalents qui est le cas qui nous intéresse, mais le formalisme est facilement généralisable à des cas où la charge des cations est différente de 1. Pour des questions de clarté, je ne décrirai que les cas où les ions négatifs ne peuvent pas pénétrer dans la zéolithe.

On représente en général l'équilibre d'échange ionique entre A^{z_A+} et B^{z_B+} par l'équation suivante :



où z_A et z_B sont les charges de A et B, et les indices sol et zéo indiquent que le cation considéré est dans la solution ou dans la zéolithe.

Pour des cations monovalents (le cas qui nous intéresse), on obtient :



On définit alors les fractions molaires des ions en solution :

$$x_{sol}^A = \frac{n_{sol}^A}{n_{sol}^A + n_{sol}^B} \quad (IV.3)$$

$$x_{sol}^B = \frac{n_{sol}^B}{n_{sol}^A + n_{sol}^B} \quad (IV.4)$$

et dans la zéolithe

$$x_{zéo}^A = \frac{n_{zéo}^A}{n_{zéo}^A + n_{zéo}^B} \quad (IV.5)$$

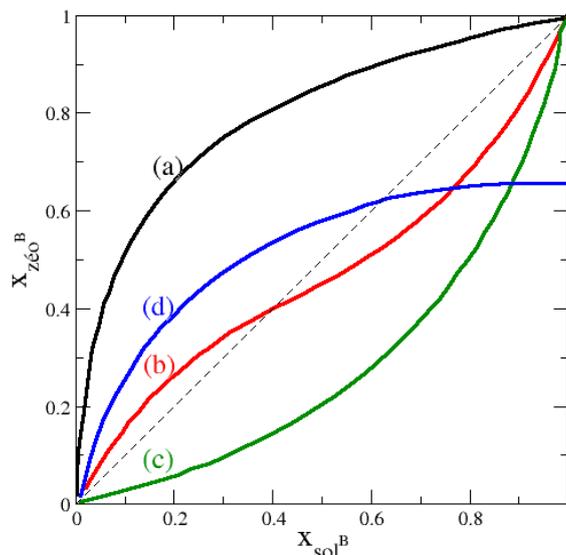


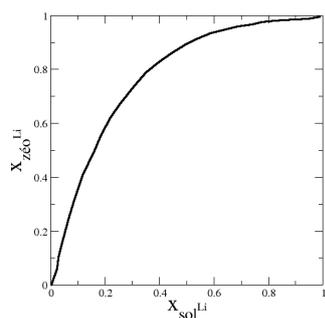
FIGURE IV.1 : Représentation des différents types d'isothermes que l'on peut obtenir expérimentalement pour les équilibres d'échange. L'isotherme (a) correspond à un cas où le matériau est sélectif pour le cation B. Dans l'isotherme (b) la sélectivité s'inverse au cours du processus d'échange. Dans l'isotherme (c) la sélectivité est toujours en faveur de A. Enfin, dans l'isotherme (d), l'échange n'est pas total.

$$x_{zéo}^B = \frac{n_{zéo}^B}{n_{zéo}^A + n_{zéo}^B} \quad (IV.6)$$

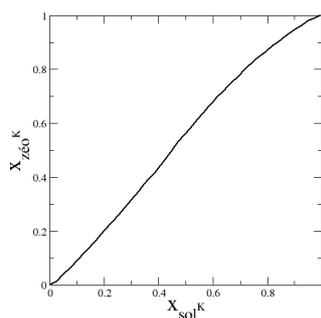
On étudie l'évolution à température constante du taux d'échange à l'équilibre (fraction molaire en B) pour différentes compositions de la solution. On peut alors, à concentration totale en cations fixée, tracer des isothermes d'échange, sur lesquels on représente le taux d'échange dans la zéolithe (la fraction molaire en B) en fonction de la fraction molaire en B dans la solution. On obtient alors un isotherme d'échange dont l'aspect est représenté sur la figure IV.1.

Ce type d'isotherme se lit comme les diagrammes de sélectivité d'adsorption dans les zéolithes. Si l'isotherme est au dessus de la droite $y = x$ alors le matériau est sélectif en faveur de B. C'est le cas de l'échange caractérisé par l'isotherme de type (a), dans toute la gamme de concentration étudiée. Si l'isotherme est en dessous de la droite $y = x$, alors le matériau est sélectif pour le cation A. C'est le cas de l'échange caractérisé par la courbe (c). On peut aussi avoir comme dans le cas (b) des changements de sélectivité au cours de l'adsorption, qui sont en général attribués à des changements de sites cationiques des cations échangés. Enfin, l'échange n'est parfois pas total comme dans le cas (c). En fonction de la nature du cation, mais aussi de la structure de la zéolithe et de son rapport Si/Al, on peut obtenir différents isothermes d'échange. La figure IV.2 représente les isothermes d'échange des cations monovalents de la première colonne de la classification périodique dans une faujasite et dans la LTA.

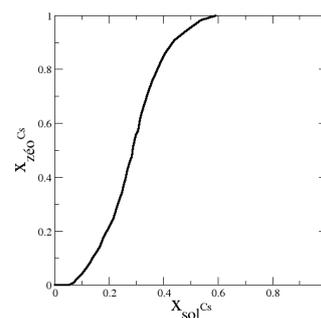
On s'aperçoit que suivant la structure et la composition du matériau, l'allure de l'isotherme change. Par exemple, la LTA est sélective en faveur du lithium alors que la faujasite Y ne l'est



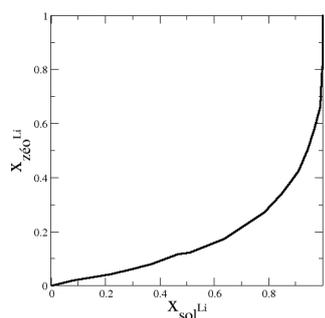
(a) LTA, NaLi



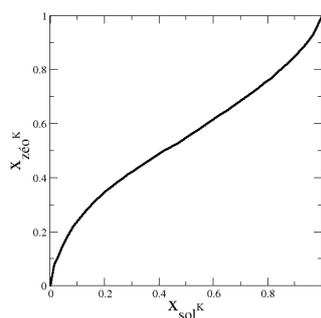
(b) LTA, NaK



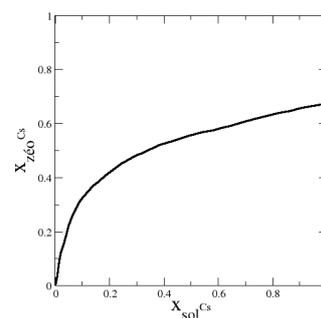
(c) LTA, NaCs



(d) FAU Y, NaLi



(e) FAU Y, NaK



(f) FAU Y, NaCs

FIGURE IV.2 : Isothermes d'échange des cations monovalents de la première colonne de la classification périodique dans la zéolithe A (en haut, [286]) et la faujasite NaY (en bas, [287]). La nature du cation ainsi que le type de matériau changent complètement l'allure de l'isotherme, et donc la thermodynamique du phénomène.

Cation	Taille (Å) [70]	zéolithe	Échange total	Amorphisation	Échange max	Réf.
Co ²⁺	0,55	X	Non	Oui	83 %	[19]
Ni ²⁺	0,69	Y	Non	Oui	75 %	[288]
Zn ²⁺	0,74	Y	Oui			[289]
Li ⁺	0,76	X et Y	Oui			[29]
Ca ²⁺	1,00	X et Y	Oui			[290, 291]
Ba ²⁺	1,35	X et Y	Oui			[66, 72]
K ⁺	1,38	X et Y	Oui			[27, 67, 69]
Rb ⁺	1,52	X et Y	Non	Non	81 et 69 %	[292]
Cs ⁺	1,67	X et Y	Non	Non	81 et 69 %	[292]

TABLEAU IV.1 : Taux maximum d'échange cationique dans la faujasite. Dans le cas des cations les plus petits on observe une amorphisation de l'échantillon avant d'atteindre l'échange total.

pas. L'échange du césium dans la LTA est complet alors qu'il est limité dans la faujasite Y. La thermodynamique de l'échange dépend donc de la nature des cations, mais aussi de la structure du matériau échangé.

On peut à partir des isothermes calculer le facteur de séparation α_A^B qui est analogue à la sélectivité que l'on calcule en adsorption :

$$\alpha_A^B = \frac{x_{zéo}^B x_{sol}^A}{x_{sol}^B x_{zéo}^A} \quad (IV.7)$$

Une valeur de α_A^B supérieure à un indique que l'échange est favorable pour B, alors qu'une valeur inférieure indique qu'il est en faveur de A.

IV.1.2 Taux d'échange maximum

Pour un même matériau, la thermodynamique de l'échange dépend de la nature du cation. Dans le cas des faujasites (auquel je vais me limiter à partir de maintenant), l'échange peut être soit complet soit incomplet. Dans certains cas, une amorphisation de l'échantillon est observée au cours de l'échange. C'est le cas pour des petits cations très chargés comme le cobalt [73]. Le tableau IV.1 regroupe les résultats concernant les échanges de différents cations dans les faujasites Y et X.

Dans le cas des cations bivalents les plus petits, l'échange n'est pas total. L'échantillon s'amorphise avant d'atteindre l'échange total. Dans le cas des cations les plus gros, l'échange total n'est jamais atteint, sans qu'aucune perte de cristallinité de l'échantillon ne soit observée.

IV.2 Méthode proposée

Nous avons proposé une méthode Monte Carlo pour calculer des isothermes d'échange. Dans cette partie, je décris la méthode, en expliquant les difficultés que nous avons rencontrées. La méthode décrite ici ne s'applique qu'à l'échange entre deux cations de même charge. Pour l'étendre

à des échanges entre cations de charges différentes, quelques développements méthodologiques supplémentaires sont nécessaires.

IV.2.1 Nouveau pas Monte Carlo

Le phénomène d'échange implique une variation du nombre de cations de la zéolithe ou du moins de leur nature, tout en maintenant le système électrostatiquement neutre. Dans le cas où on échange des cations ayant la même charge, cela revient à maintenir constant le nombre de cations^I. Le système étudié est de plus en équilibre avec une solution dans laquelle on a fixé les concentrations des ions et donc les potentiels chimiques de A^+ et de B^+ . La quantité d'eau adsorbée dans la zéolithe est elle aussi libre de fluctuer. Le système appartient donc à l'ensemble $(\mu_A, \mu_B, \mu_{\text{eau}}, N_{\text{cations}}, V, T)$ où $N_{\text{cations}} = N_A + N_B$ est le nombre total de cations dans le système, et μ_{eau} le potentiel chimique de l'eau dans la solution.

Afin de permettre aux fractions molaires des cations dans la zéolithe de varier, tout en gardant le nombre total de cations constant, nous avons implémenté un pas d'échange, similaire au pas utilisé pour les xylènes dans la faujasite. Le pas consiste à remplacer un cation de type i par un cation de type j , le cation de type j étant introduit à la position précédemment occupée par le cation de type i . C'est une destruction du cation de type i simultanée avec une insertion du cation de type j . La probabilité d'accepter le pas est donc :

$$P_{\text{acc}}(\mathcal{C}_{N_i, N_j} \rightarrow \mathcal{C}_{N_i-1, N_j+1}) = \frac{N_i}{N_j + 1} \frac{m_j^{\frac{3}{2}}}{m_i^{\frac{3}{2}}} e^{\beta(\mu_j - \mu_i)} e^{-\beta(U_{\mathcal{C}_{N_i-1, N_j+1}} - U_{\mathcal{C}_{N_i, N_j}})} \quad (\text{IV.8})$$

où m_i et m_j sont les masses des cations de type i et j . Seule la différence de potentiel chimique des cations A^+ et B^+ est nécessaire pour calculer la probabilité d'accepter le pas. Cette différence doit être calculée préalablement à la simulation. Je détaillerai la méthode que nous avons utilisée dans la section suivante.

Lors de l'échange en phase liquide que l'on étudie, la zéolithe est saturée en eau. Angela Di Lella, dans le cadre de sa thèse, s'est intéressée au phénomène d'adsorption d'eau dans des zéolithes contenant du potassium, du rubidium et du césium. Elle a montré que la quantité d'eau à saturation varie de ~ 260 molécules/maille pour une zéolithe contenant uniquement du sodium à ~ 230 molécules/maille pour une zéolithe complètement échangée au potassium. Le nombre de

I. Pour échanger des cations de charges différentes, il faut modifier un peu le pas d'échange. Prenons par exemple le cas d'un cation monovalent qu'on échange avec un cation bivalent. Le pas d'échange doit garder la neutralité du système et être microréversible. On doit donc échanger deux cations monovalents par un cation bivalent. On a alors la combinaison dans le même pas d'un pas d'échange du cation monovalent par un cation bivalent et d'un pas d'insertion/destruction du cation monovalent. On peut alors implémenter le pas de la manière suivante :

- Pour l'échange de deux cations monovalents par un cation bivalent, on choisit aléatoirement deux cations monovalents dans la boîte de simulation et on les enlève de la boîte. On insère alors le cation bivalent dans l'une des deux positions, choisie aléatoirement,
- Le pas inverse est un peu plus compliqué. On commence par remplacer le cation bivalent par un cation monovalent. On insère le deuxième cation monovalent dans une position choisie aléatoirement. Cette insertion a très peu de chance d'être acceptée. En effet, on est dans un système où la densité de molécules est importante, et donc la probabilité de trouver une position favorable est faible. De plus, dans le cas des cations extracharpentes, les sites favorables sont très localisés, ce qui réduit d'autant plus la probabilité de tirer aléatoirement la position d'un de ces sites. Il sera donc nécessaire d'utiliser des biais efficaces.

molécules d'eau dans la zéolithe est donc susceptible de varier au cours de l'échange.

Afin d'étudier l'effet des fluctuations de la quantité d'eau sur les isothermes d'échange, plusieurs simulations ont été lancées pour calculer l'isotherme d'échange de la NaX par le lithium^I. Dans la première, la quantité d'eau est libre de fluctuer au cours de l'échange. Nous avons ensuite calculé les isothermes d'échange à quantité d'eau fixée pour deux quantités d'eau différentes : 230 et 270 molécules par maille. Dans les trois cas, l'isotherme obtenue est identique. Nous avons donc choisi de fixer la quantité d'eau dans le système pour accélérer la convergence en augmentant le nombre de pas d'échange dans la simulation.

IV.2.2 Calcul des potentiels chimiques

Le calcul des potentiels chimiques de A et B, ou du moins la différence de potentiel chimique entre A et B est nécessaire pour effectuer une simulation. Dans cette section je présente la méthode introduite par Sindzingre *et al.* que nous avons utilisée pour calculer la différence de potentiel chimique [293,294] en phase liquide. Cette méthode est basée sur la méthode d'insertion de Widom [295,296].

IV.2.2.1 Méthode d'insertion de Widom

La méthode d'insertion de Widom est une méthode très astucieuse pour calculer des potentiels chimiques par simulation [295,296]. Pour plus de clarté, je détaillerai ici la méthode de Widom appliquée au cas d'un système contenant un seul type de molécule. La méthode est aisément généralisable dans le cas d'un système contenant plusieurs types de particules. On calcule le potentiel chimique μ de l'espèce présente. Je détaille ici la méthode de Widom utilisée dans l'ensemble (N, V, T) .

La thermodynamique nous donne une relation entre le potentiel chimique et l'énergie libre F :

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} \quad (\text{IV.9})$$

Or F peut se calculer à partir de la fonction de partition du système dans l'ensemble (N, V, T) :

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Q_{(N, V, T)} \quad (\text{IV.10})$$

D'après l'équation IV.9 dans la limite où N est grand on peut écrire :

$$\mu = F(N+1, N, V, T) - F(N, V, T) = -k_B T \ln \left(\frac{Q_{(N+1, V, T)}}{Q_{(N, V, T)}} \right) \quad (\text{IV.11})$$

On peut alors décomposer le potentiel chimique en deux termes :

$$\begin{aligned} \mu &= -k_B T \ln \frac{V}{N+1} \Lambda - k_B T \ln \left(\frac{\int \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N+1} e^{-\beta U(N+1, V, T)}}{\int \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(N, V, T)}} \right) \\ &= \mu_{\text{id}} + \mu_{\text{ex}} \end{aligned} \quad (\text{IV.12})$$

I. C'est le cas qui converge le plus facilement.

où μ_{id} représente la contribution du gaz idéal au potentiel chimique et μ_{ex} le potentiel chimique d'excès. μ_{id} est calculable analytiquement.

On peut réécrire la partie d'excès sous la forme :

$$\begin{aligned}\mu_{\text{ex}} &= -k_{\text{B}}T \ln \left(\frac{\int d\mathbf{r}_{\mathbf{N}+1} e^{-\beta u(N+1)} \int \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{\mathbf{N}} e^{-\beta U(N,V,T)}}{\int \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{\mathbf{N}} e^{-\beta U(N,V,T)}} \right) \\ &= -k_{\text{B}}T \int d\mathbf{r}_{\mathbf{N}+1} \left\langle e^{-\beta u(N+1)} \right\rangle_{(N,V,T)}\end{aligned}\quad (\text{IV.13})$$

où $u(N+1)$ est l'énergie de la molécule $N+1$, c'est à dire la somme des énergies d'interaction entre la molécule $N+1$ et les autres. Le terme $\langle \dots \rangle_{(N,V,T)}$ représente la moyenne dans l'ensemble (N,V,T) . Il peut être évalué par une simulation de type Monte Carlo dans l'ensemble (N,V,T) . La méthode est assez simple. On fait une simulation de type Monte Carlo standard du système dans l'ensemble (N,V,T) . De temps en temps on insère une particule dans une position choisie aléatoirement. On calcule alors l'énergie de la particule insérée et on évalue le terme $e^{-\beta u(N+1)}$. On retire la particule insérée et on continue la simulation. À la fin de la simulation on calcule la moyenne du terme exponentiel sur toutes les positions d'insertion essayées. Il faut bien noter que l'insertion n'est que « fictive », la particule sert de sonde mais n'est pas vraiment insérée, et le nombre de particules du système ne varie pas. Cette méthode est relativement simple à implémenter mais longue à converger, en particulier dans le cas des phases denses.

Il existe une variante de la méthode d'insertion de Widom qui consiste à remplacer l'insertion fictive par une destruction fictive. On peut alors évaluer le potentiel chimique en évaluant l'énergie moyenne de la particule supprimée.

La méthode d'insertion consiste à insérer (fictivement) une particule du type de l'espèce dont on veut évaluer le potentiel chimique. Dans notre cas, cette espèce est chargée, il s'agit d'un cation. Si on insère cette particule, le système n'est plus neutre. La méthode n'est donc pas applicable directement au cas des espèces chargées. Cependant, on n'a besoin que de la différence de potentiel chimique entre les deux espèces et pas du potentiel chimique de chaque espèce. On peut alors appliquer une variante de la méthode de Widom introduite par Sindzingre *et al.* pour calculer des différences de grandeurs thermodynamiques d'excès entre deux espèces d'un mélange [293, 294].

IV.2.2.2 Échange

La méthode introduite par Sindzingre *et al.* permet de calculer des différences de grandeurs thermodynamiques d'excès entre deux espèces A et B d'un mélange et notamment leur différence de potentiel chimique. Notons A et B les deux espèces chimiques auxquelles on s'intéresse.

Cette fois, on introduit un pas fictif qui consiste en une substitution de A en B. Ce pas consiste à simultanément insérer une particule de type B et à supprimer une particule de type A. On peut alors évaluer la différence d'énergie $\Delta u^{\text{A}^- \text{B}^+}$ qui est la différence d'énergie entre la configuration contenant le cation A et la configuration contenant le cation B.

On peut alors, comme précédemment, écrire la différence de potentiel chimique :

$$\mu_{\text{B}} - \mu_{\text{A}} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_{\text{B}}} \right)_{V,T,N_{\text{A}}} - \left(\frac{\partial F}{\partial N_{\text{A}}} \right)_{V,T,N_{\text{B}}}\quad (\text{IV.14})$$

Dans la limite thermodynamique on peut écrire :

$$\mu_B - \mu_A = \left(\frac{\partial F}{\partial N_B} \right)_{V,T,N_A-1} - \left(\frac{\partial F}{\partial N_A} \right)_{V,T,N_B} \quad (\text{IV.15})$$

Donc on obtient pour $\mu_B - \mu_A$:

$$\begin{aligned} \mu_B - \mu_A &= F_{N_A-1, N_B+1, V, T} - F_{N_A-1, N_B, V, T} - (F_{N_A, N_B, V, T} - F_{N_A-1, N_B, V, T}) \\ &= F_{N_A-1, N_B+1, V, T} - F_{N_A, N_B, V, T} \\ &= -k_B T \ln \left(\frac{Q_{N_A-1, N_B+1, V, T}}{Q_{N_A, N_B, V, T}} \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.16})$$

On peut de la même façon que précédemment montrer facilement que :

$$\frac{Q_{(N_A-1, N_B+1, V, T)}}{Q_{(N_A, N_B, V, T)}} = \left(\frac{m_B}{m_A} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{N_A}{N_B + 1} \left\langle \exp(-\beta \Delta u^{A^-, B^+}) \right\rangle_{(N_A, N_B, V, T)} \quad (\text{IV.17})$$

On obtient donc :

$$\mu_{B, \text{ex}} - \mu_{A, \text{ex}} = -k_B T \ln \left\langle \exp(-\beta \Delta u^{A^-, B^+}) \right\rangle_{(N_A, N_B, V, T)} \quad (\text{IV.18})$$

Ce terme peut être évalué de manière simple en faisant des échanges fictifs de A en B dans le système et en évaluant la différence d'énergie entre ces deux configurations.

De la même manière, on peut évaluer la différence de potentiel chimique entre B et A en échangeant cette fois B par A. On obtient alors de manière similaire :

$$\mu_{A, \text{ex}} - \mu_{B, \text{ex}} = k_B T \ln \left\langle \exp(-\beta \Delta u^{A^+, B^-}) \right\rangle_{(N_A, N_B, V, T)} \quad (\text{IV.19})$$

Les deux équations IV.18 et IV.19 doivent conduire au même résultat. C'est un bon test pour vérifier la convergence des calculs.

Nous avons appliqué cette méthode pour calculer la différence de potentiel chimique entre le sodium et le potassium. Les données expérimentales d'équilibres d'échange ionique dont nous disposons concerne des solutions de concentration totale en cations de 0,1 mol/L. Cela représente 2 cations pour 1000 molécules d'eau. Les calculs de potentiel chimique sont alors très longs à converger. Nous n'avons pas réussi à atteindre l'équilibre après 15 jours de calcul sur 8 processeurs.

Nous ne sommes pas parvenus à faire converger ce type de calcul pour les autres cations qui nous intéressent. Nous avons donc utilisé une autre méthode, indirecte pour calculer la différence de potentiel chimique.

IV.2.2.3 Calcul indirect

On ne cherche pas à calculer la valeur de la différence de potentiel chimique en tant que telle mais la correspondance entre les valeurs de potentiel chimique dans la solution et les concentrations en cation dans la solution correspondante. L'idée de la méthode est de remplacer le calcul des potentiels chimiques à partir des concentrations des solutions, par un calcul de concentration à partir des potentiels chimiques. Au lieu d'imposer les concentrations des cations dans

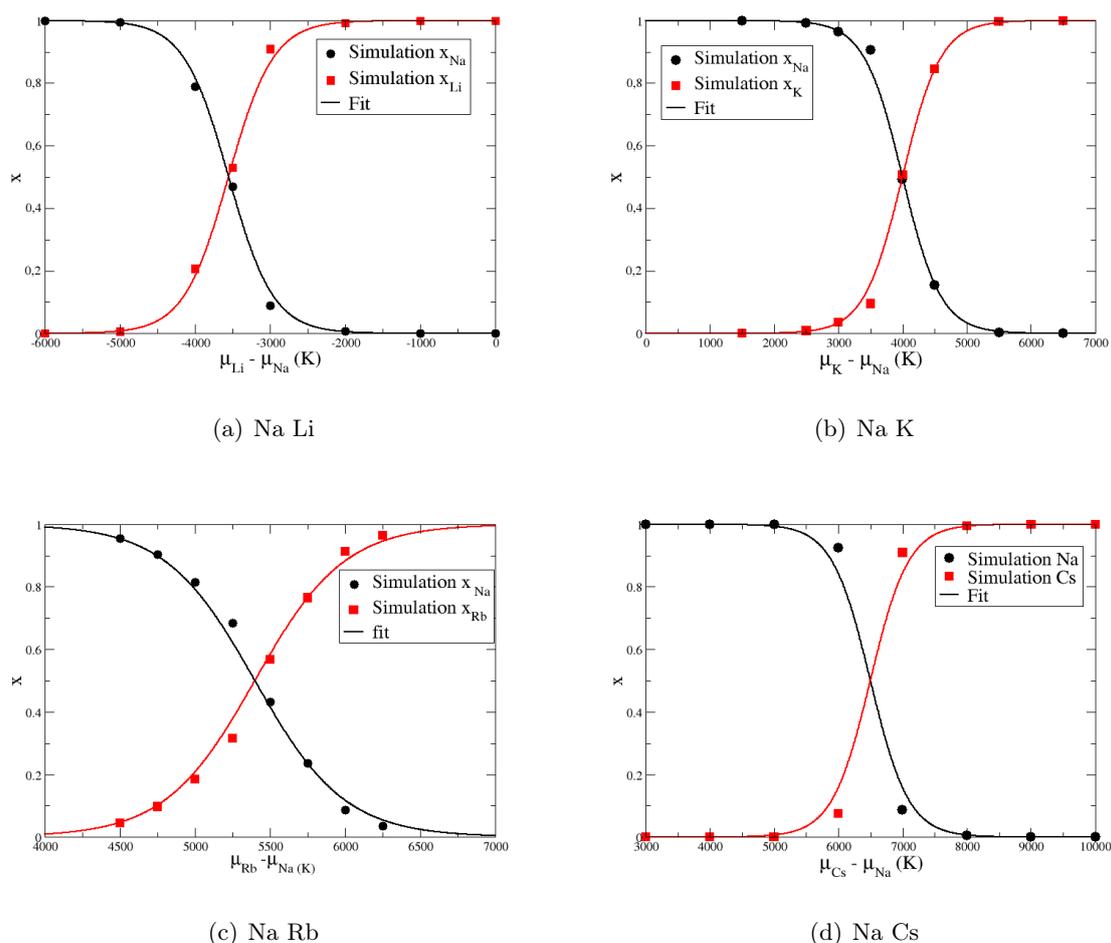


FIGURE IV.3 : Fractions molaires des cations dans la solution en fonction de la différence de potentiel chimique entre les cations. Les résultats sont approchés par l'équation IV.21. La concentration totale en cation est de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

le système on impose la différence de potentiel chimique entre les cations. On calcule alors les concentrations moyennes en cation dans la boîte de simulation.

Les simulations sont menées pour plusieurs valeurs de différences de potentiel chimique entre A et B. On fait varier la concentration en A et B dans le système, tout en maintenant la concentration totale constante, pour cela on utilise le pas d'échange présenté dans la partie IV.2.1. La concentration moyenne de chacun des ions est alors relevée.

Les résultats obtenus pour les différents couples Na/cation pour une solution de concentration totale en cation de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont reportés sur la figure IV.3. Dans chaque solution, le contre ion considéré est toujours l'ion chlorure. Le potentiel utilisé pour le contre ion est issu du travail de Dang [297]. Les paramètres sont reportés dans le tableau IV.2. Ces paramètres sont ensuite combinés avec les autres potentiels que nous utilisons grâce aux règles de combinaison de Lorentz-Berthelot.

Les potentiels chimiques des deux espèces peuvent s'exprimer en fonction des coefficients

	σ (Å)	ε (K)
$\text{Cl}^- \cdots \text{Cl}^-$	4,45	50,28

TABLEAU IV.2 : Paramètres d'interaction pour le potentiel de Lennard-Jones utilisé pour modéliser l'interaction de type dispersion-répulsion entre deux ions chlorures. Ces paramètres sont issus du travail de Dang *et al.* [297].

Cations	$\Delta\mu^0 + \Delta\mu(\text{ex})$ (K)
Li^+	-3550
K^+	4000
Rb^+	5400
Cs^+	6500

TABLEAU IV.3 : Valeurs de la constante $\Delta\mu(\text{ex}) = \mu_{\text{M}}(\text{ex}) - \mu_{\text{Na}}(\text{ex})$ obtenue lors du calcul du potentiel chimique (*cf.* équation IV.21) .

d'activité γ_{A} de A et γ_{B} de B en solution.

$$\begin{aligned}\mu_{\text{A}} &= \mu_{\text{A}}^0 + RT \ln(\gamma_{\text{A}} x_{\text{A}}) \\ \mu_{\text{B}} &= \mu_{\text{B}}^0 + RT \ln(\gamma_{\text{B}} x_{\text{B}})\end{aligned}\tag{IV.20}$$

On obtient alors l'expression suivante pour la différence de potentiel chimique :

$$\begin{aligned}\mu_{\text{B}} - \mu_{\text{A}} &= \mu_{\text{B}}^0 - \mu_{\text{A}}^0 + RT \ln\left(\frac{\gamma_{\text{B}} x_{\text{B}}}{\gamma_{\text{A}} x_{\text{A}}}\right) \\ &= \mu_{\text{B}}^0 - \mu_{\text{A}}^0 + RT \ln\left(\frac{\gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{A}}}\right) + RT \ln\left(\frac{x_{\text{B}}}{x_{\text{A}}}\right) \\ &= \Delta\mu^0 + \Delta\mu(\text{ex}) + RT \ln\left(\frac{x_{\text{B}}}{x_{\text{A}}}\right)\end{aligned}\tag{IV.21}$$

On peut parfaitement utiliser cette dernière équation pour modéliser les points obtenus par simulation en considérant le terme d'excès constant^I. On obtient alors pour chacun des couples sodium/cation une valeur du terme $\Delta\mu^0 + \Delta\mu(\text{ex})$. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau IV.3.

La différence de potentiel chimique augmente avec la taille du cation. La comparaison de ces valeurs avec des valeurs expérimentales n'est pas évidente. Les valeurs expérimentales sont en général mesurées par rapport à des références différentes pour les différents cations. On ne peut donc pas calculer directement la différence de potentiel chimique standard.

I. Il existe des modèles pour calculer ce terme d'excès en fonction de la nature de cation. Dans le modèle de Debye-Huckel, qui est un modèle classique très simple, le coefficient d'activité d'un ion dépend de la force ionique de la solution et de la charge de l'ion. Ici, on est à concentration en ions monovalents constante, donc la force ionique de la solution est constante. Dans ce cas, le coefficient d'activité prédit par le modèle ne varie pas en fonction des concentrations relatives.

IV.3 Résultats

En utilisant la méthode présentée précédemment nous avons calculé les isothermes d'échange des cations monovalents dans deux zéolithes de type faujasite : la Na_{52}Y et la Na_{86}X . Les résultats ont été comparés avec des résultats expérimentaux obtenus par Sherry [287].

IV.3.1 Cas des zéolithes Y

IV.3.1.1 Influence du potentiel

En calculant les isothermes d'adsorption, nous nous sommes rendus compte que les résultats sont très sensibles aux termes de champs de force choisis et notamment aux termes d'interaction croisés entre le cation et l'eau. Ce terme influence entre autre la valeur de la constante obtenue dans l'expression du potentiel chimique en fonction de la composition de la solution (*cf.* équation IV.21).

Par exemple, dans le cas de l'échange de la zéolithe faujasite Na_{52}Y par une solution de concentration totale en ion de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, l'isotherme calculée montre que notre modèle conduit à une surestimation de la quantité d'ions sodium échangés pour toutes les fractions molaires en potassium dans la solution (*cf.* Figure IV.4).

Nous avons réajusté le terme d'interaction entre le potassium et l'eau pour avoir une meilleure correspondance entre les données expérimentales et les résultats de simulation. Les termes d'interactions de type dispersion-répulsion entre le cation et l'eau utilisés pour la première simulation sont obtenus en combinant le terme d'interaction entre deux cations, et les termes du centre de force donnés par le potentiel TIP4P. Le potentiel obtenu a été testé par Dang *et al.* [298] pour reproduire les propriétés de solutions de chlorure de sodium. Les termes obtenus pour les autres cations et proposés par Angela Di Lella n'ont été validés sur aucune donnée expérimentale. Ils sont uniquement obtenus à partir des propriétés physiques des cations.

Nous avons donc réajusté le terme d'interaction de type dispersion-répulsion entre deux cations potassium. Les nouveaux paramètres ont ensuite été combinés avec les termes du potentiel TIP4P utilisés pour l'eau. Les nouveaux paramètres de potentiel sont reportés dans le tableau IV.4. On s'aperçoit que la constante obtenue dans l'expression du potentiel chimique en fonction de la composition de la solution est très sensible à la valeur des termes d'interaction potassium-eau. Les résultats obtenus avec les deux potentiels, celui obtenu par la procédure proposée par Angela, et le potentiel réajusté sont reportés sur la figure IV.4. L'accord entre l'expérience et les résultats de simulation est meilleur en utilisant le potentiel réajusté.

Ces termes de potentiel d'interaction entre les molécules d'eau et les cations sont relativement délicats à ajuster. En général on les ajuste sur les propriétés structurales ou thermodynamiques des solutions aqueuses de cations, ou sur des données d'adsorption d'eau dans les zéolithes cationiques. L'ajustement nécessite que des données expérimentales soient disponibles. Comme nous l'avons vu, les isothermes d'échange ioniques sont sensibles à la valeur des paramètres utilisés. On peut alors imaginer ajuster ces termes de potentiel pour reproduire des phénomènes d'échange. C'est ce que nous avons fait dans le cas du potassium. Nous ne l'avons toutefois pas fait dans les cas des autres cations étudiés (lithium, rubidium et césium). Les résultats obtenus sont alors le plus souvent qualitatifs. Toutefois, nous verrons par la suite que l'ensemble des

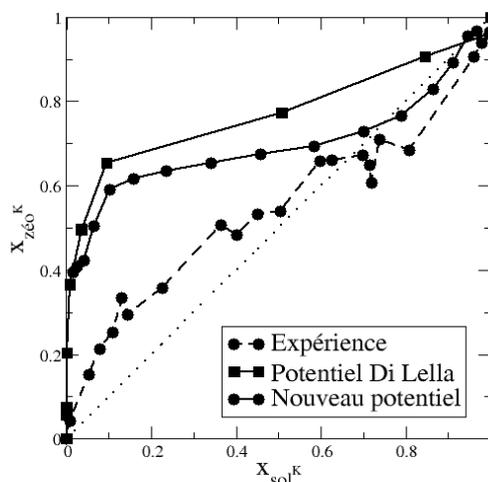


FIGURE IV.4 : Isotherme d'échange de la Na_{52}Y avec du potassium. L'isotherme obtenue avec les potentiels développés par Angela Di Lella est représentée par la courbe noire avec des symboles carrés. Les résultats expérimentaux obtenus par Sherry sont aussi représentés [292].

paramètres de potentiel que nous utilisons permettent de reproduire les grandes tendances du phénomène de manière très satisfaisante.

		σ (Å)	ε (K)	$\Delta\mu^0 + \Delta\mu(\text{ex})$
$\text{K}^+ \dots \text{K}^+$	Ce travail	2,82	62	3250
$\text{K}^+ \dots \text{K}^+$	Thèse Angela [61]	2,907	57,54	4000

TABLEAU IV.4 : Potentiel de type dispersion-répulsion utilisé pour l'interaction entre deux cations potassium. Le deuxième jeu a été ajusté pour mieux reproduire l'isotherme d'échange. La différence de potentiel chimique entre Na et K est très sensible aux termes de potentiel.

IV.3.1.2 Isothermes d'échange

En utilisant ces potentiels, nous avons calculé les isothermes d'échange de la NaY par des cations alcalins. La procédure suivie est la suivante. On souhaite calculer pour différentes compositions de la solution la quantité de cations échangée dans la zéolithe. Pour chaque composition de la solution que l'on souhaite étudier, on calcule la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ entre les deux cations pour cette composition à partir de l'équation IV.21. On impose alors cette différence de potentiel chimique au système, et on calcule la quantité de cations échangés dans la zéolithe en utilisant le pas d'échange dont la probabilité d'acceptation est exprimée dans l'équa-

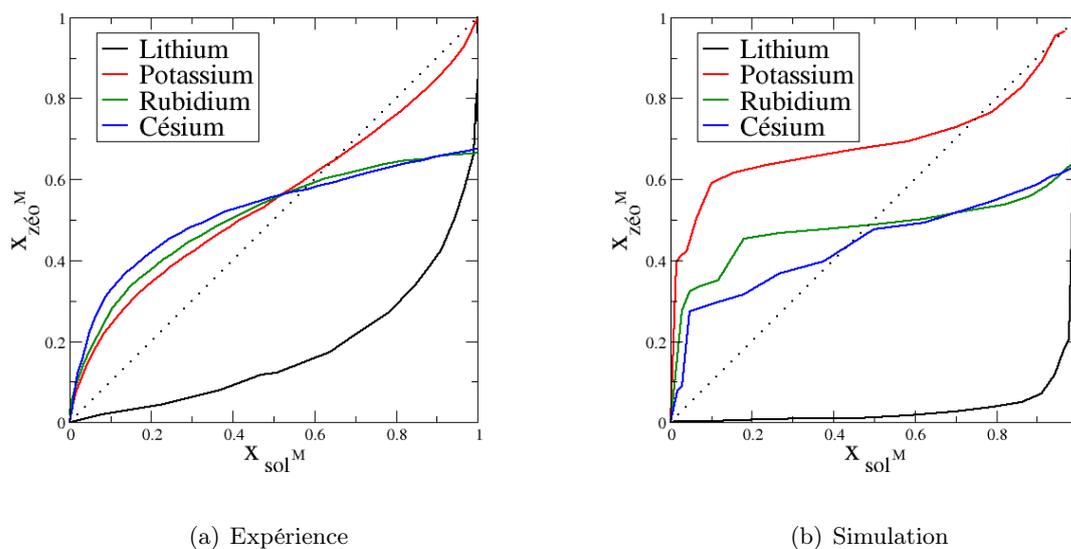


FIGURE IV.5 : Représentation des isothermes d'échange obtenues expérimentalement et par simulation pour la zéolithe NaY.

tion IV.8. Pour accélérer la convergence nous avons utilisé le *parallel pressure* entre les différentes boîtes de simulation. De plus, les configurations initiales utilisées sont issues de configurations de matériaux hydratés partiellement échangés.

IV.3.1.2.1 Tendances générales Les isothermes d'échange obtenues pour les différents cations alcalins obtenus expérimentalement et par simulation sont représentés sur la figure IV.5. Ces isothermes sont les isothermes obtenues lors de l'échange de la NaY avec une solution de concentration totale en ions alcalins de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'accord entre l'expérience et la simulation est très bon. Toutes les tendances sont reproduites par simulation. L'isotherme d'échange de la NaY avec du lithium montre que l'échange par du lithium est toujours défavorable. Dans le phénomène d'échange de la NaY avec du potassium, on observe une inversion de sélectivité ; l'échange est favorable pour des faibles fractions molaires en potassium dans la solution, et défavorables pour des fortes fractions molaires en potassium. Enfin dans le cas du rubidium et du césium, l'échange n'est pas total.

On remarque que les potentiels dont nous disposons permettent de bien reproduire les différents isothermes d'échange pour les cations étudiés. Même si les résultats ne sont pas complètement quantitatifs, les tendances sont bien reproduites. Il faut noter que pour bien reproduire les phénomènes d'échange ionique dans les zéolithes, il faut utiliser des potentiels qui modélisent de manière satisfaisante, à la fois les phénomènes ayant lieu dans la zéolithe (et notamment la localisation des cations), mais aussi le comportement des solutions aqueuses contenant les cations. Les écarts entre l'expérience et la simulation peuvent ainsi venir des termes de potentiel utilisés pour les cations, mais aussi d'un décalage en potentiel chimique par rapport au potentiel expérimental, comme nous l'avons vu précédemment dans le cas du potassium.

IV.3.1.2.2 Comparaison avec l'expérience Les isothermes obtenues pour chacun des cations pour les isothermes d'échange des différents cations sont reportées sur la figure IV.6. Les résultats expérimentaux obtenus par Sherry pour ce matériau sont reportés sur le même graphique [292]. L'accord entre les résultats expérimentaux et issus de la simulation est bon.

L'isotherme d'échange avec le lithium montre que le phénomène d'échange est très sélectif en faveur du sodium quelle que soit la fraction molaire en lithium dans la solution. L'isotherme du potassium montre un changement de sélectivité pour $x_{\text{sol}}^K = 0,6$ qui est reproduit par simulation. En effet, dans l'isotherme calculé, on observe ce changement de sélectivité pour une fraction molaire autour de $x_{\text{sol}}^K = 0,75$. Les isothermes obtenues pour le rubidium et le césium sont très similaires. On observe que la sélectivité de l'échange est en faveur du césium ou du rubidium pour les échanges avec des solutions de faible fraction molaire en rubidium ou césium. La sélectivité de l'échange s'inverse ensuite autour de $x_{\text{sol}}^M = 0,5$. Dans les deux cas l'échange n'est pas total. La fraction molaire maximale en rubidium ou en césium dans la zéolithe est d'environ 0,65. Dans les deux cas l'accord avec l'expérience est très bon.

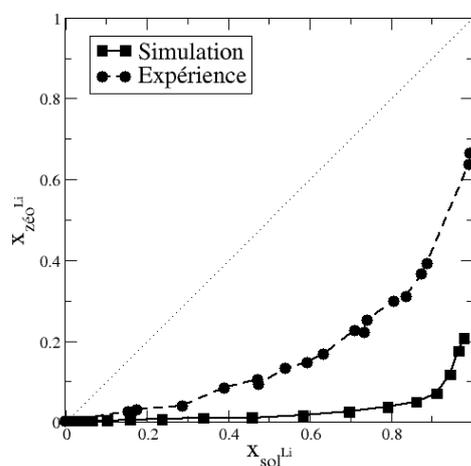
IV.3.1.3 Localisation des cations

IV.3.1.3.1 Résultats Afin de comprendre la forme des isothermes d'échange, nous avons analysé l'évolution de la localisation des cations au cours de l'échange. Cela permet d'avoir des informations intéressantes sur les mécanismes d'échange.

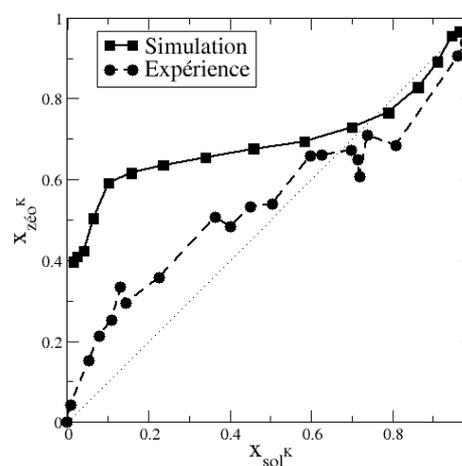
Pour chaque simulation nous avons calculé la répartition moyenne sur les différents sites cristallographiques cationiques, des deux types de cations étudiés, le sodium et le cation d'échange. Les résultats obtenus pour les différents cations sont reportés sur les figures IV.7, IV.8, IV.9 et IV.10.

Les résultats concernant l'échange de la zéolithe NaY par une solution contenant du lithium sont reportés dans la figure IV.7. L'échange dans la NaY du lithium est très sélectif en faveur du sodium (la courbe est très en dessous de la droite d'équation $y = x$). Les cations lithium introduits se placent uniquement en site I'. Ils n'occupent ni les sites I ni les sites II. Cette localisation des cations lithium est en bon accord avec les données de la littérature. Les rares études de zéolithes de type NaLiY montrent que le lithium occupe uniquement les sites I' et II, avec (contrairement au cas du sodium) une occupation des sites II qui n'est pas totale [299,300]. Les sodium échangés sont les sodium situés dans les sites I, I' et II. Les sites I sont laissés complètement vides à la fin de l'échange. Les trois types de sites sont dépeuplés sans que l'on discerne de nette préférence de dépeuplement d'un site par rapport à un autre.

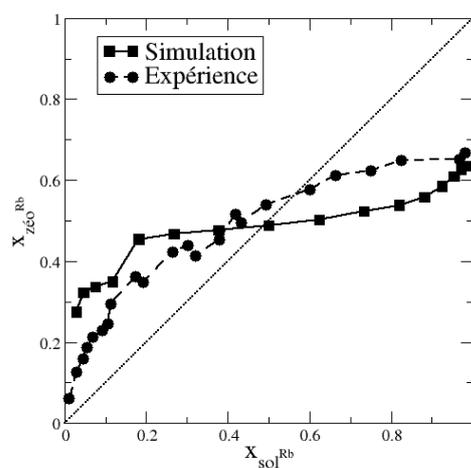
La localisation des cations au cours de l'échange dans la NaY par du potassium est reportée sur la figure IV.8. Contrairement au lithium, l'échange est sélectif en faveur du potassium. Le potassium occupe les sites I, I', II et II'. Cette localisation est en accord avec les résultats obtenus par Angela Di Lella pour différentes zéolithes hydratées [61]. Les sites I occupés par les cations sodium dans la zéolithe non échangée sont immédiatement remplacés par des cations potassium. Cela montre la forte affinité du potassium pour les sites I. Le nombre de potassium dans les sites I augmente jusqu'à atteindre 14 sites I occupés. Cette forte affinité du potassium pour les sites I avait déjà été soulignée par Angela Di Lella lors de l'étude de zéolithes bicationiques contenant du sodium et du potassium. Le potentiel que nous utilisons pour l'interaction



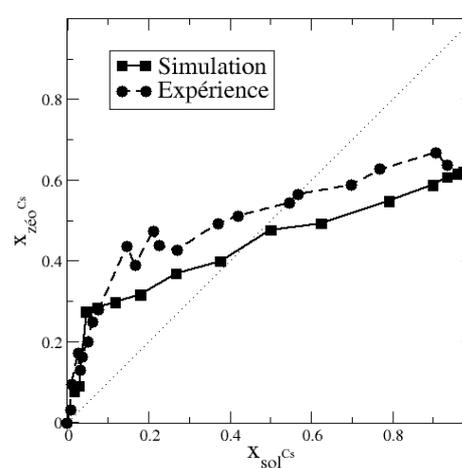
(a) Li



(b) K



(c) Rb



(d) Cs

FIGURE IV.6 : Isothermes d'échange obtenues par simulation dans la NaY. La concentration totale en cations dans la solution est prise égale à 0,1 M. Les résultats obtenus expérimentalement par Sherry sont aussi représentés [292].

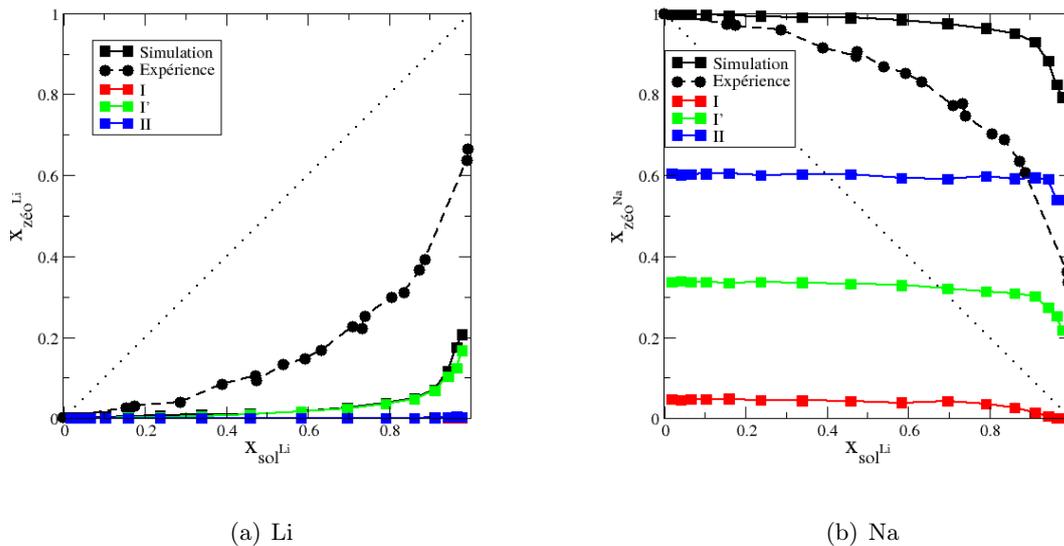


FIGURE IV.7 : Localisation des cations au cours de l'échange sur les différents sites cristallographiques de la NaY dans le cas de l'échange par du lithium. Le nombre de sites occupés est renormalisé par le nombre total de cations dans la zéolithe. Seuls les sites occupés sont représentés. (a) Localisation des cations lithium. (b) Localisation des cations sodium.

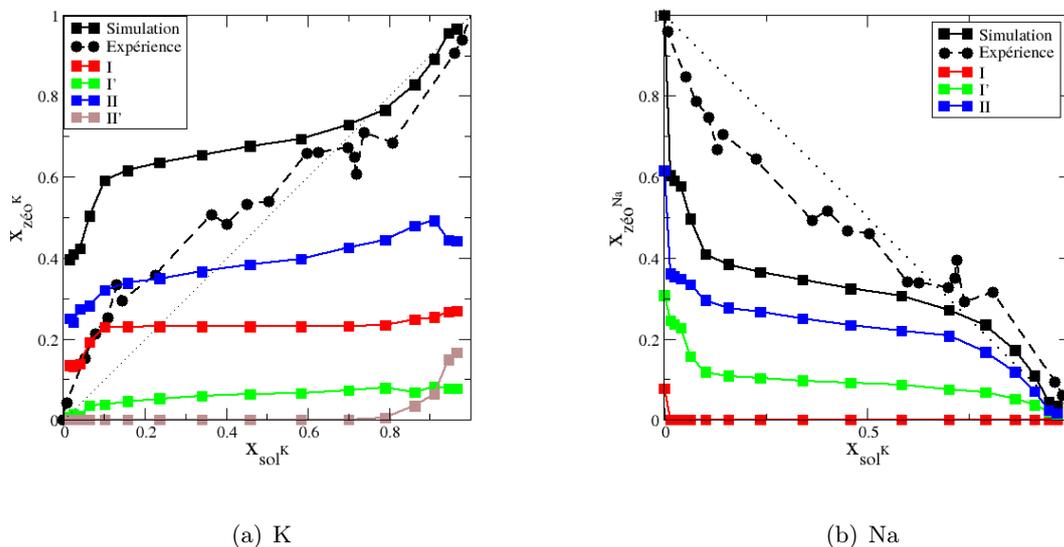


FIGURE IV.8 : Localisation des cations au cours de l'échange sur les différents sites cristallographiques de la NaY dans le cas de l'échange par du potassium. Le nombre de sites occupés est renormalisé par le nombre total de cations dans la zéolithe. Seuls les sites occupés sont représentés. (a) Localisation des cations potassium. (b) Localisation des cations sodium.

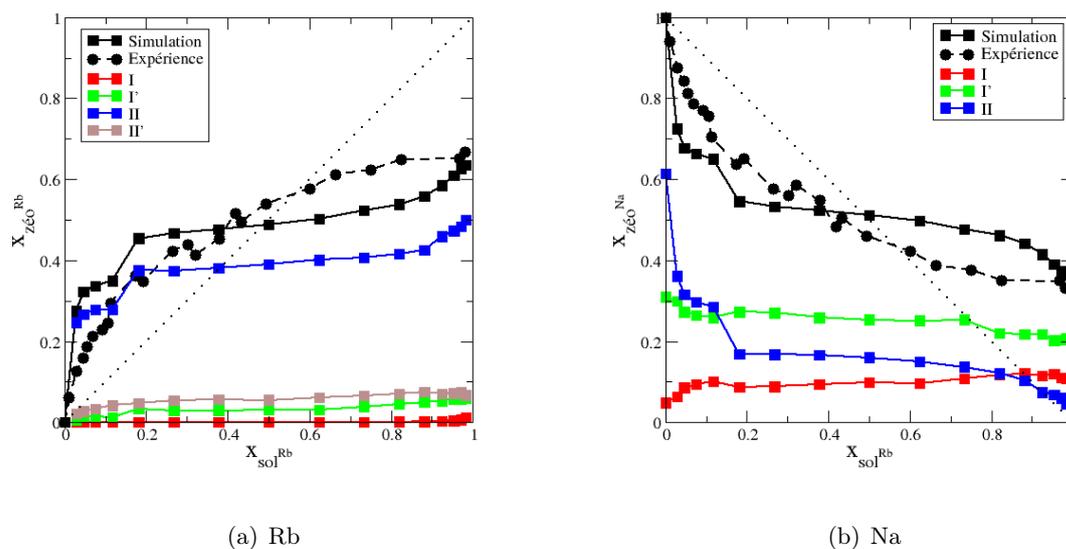


FIGURE IV.9 : Localisation des cations au cours de l'échange sur les différents sites cristallographiques de la NaY dans le cas de l'échange par du rubidium. Le nombre de sites occupés est renormalisé par le nombre total de cations dans la zéolithe. Seuls les sites occupés sont représentés. (a) Localisation des cations rubidium au cours de l'échange. (b) Même chose pour les cations sodium.

potassium-zéolithe favorise probablement un peu trop le site I. Les cations potassium occupent ensuite simultanément les sites I' et II, de manière moins favorable que les sites I. Enfin, dans un dernier temps les cations potassium remplissent partiellement les sites II'. C'est à ce moment là que la sélectivité s'inverse dans l'isotherme.

La localisation des cations dans la NaRbY au cours de l'échange est reportée sur la figure IV.9. Les cations rubidium occupent majoritairement les sites II. Les sites II', et I' ne sont quasiment vides, et les sites I ne sont pas du tout occupés par les cations rubidium. Les rubidium substituent les sodium situés en site I alors que la population de cations sodium en site I+I' ne varie quasiment pas. Curieusement la population en site I augmente même faiblement. Cette augmentation de la population des cations sodium en site I est simultanée avec la faible diminution de cations sodium en sites I'. Le peuplement des sites II' par les rubidium, sites qui sont situés dans les cages sodalites entraînent un déplacement des cations sodium en sites I' vers les sites I. La substitution des cations sodium en site I et I' par les rubidium n'a pas lieu. C'est ce qui explique que l'échange ne soit pas total. Lors de la mesure des isothermes d'échanges par Sherry, l'hypothèse d'une impossibilité pour les cations rubidium de pénétrer dans les cages sodalites avait été avancée pour expliquer l'observation d'un échange partiel [292]. Or on voit que les cations occupent quelques sites II'. Toutefois, ils ne se placent pas dans les sites I et I'.

Le phénomène d'échange de la NaY par le césium est très similaire au cas du rubidium. L'échange n'est pas total. Le césium remplace uniquement les cations qui se trouvent dans les sites II. La population de sodium dans les sites I+I' reste constante. La population de cations

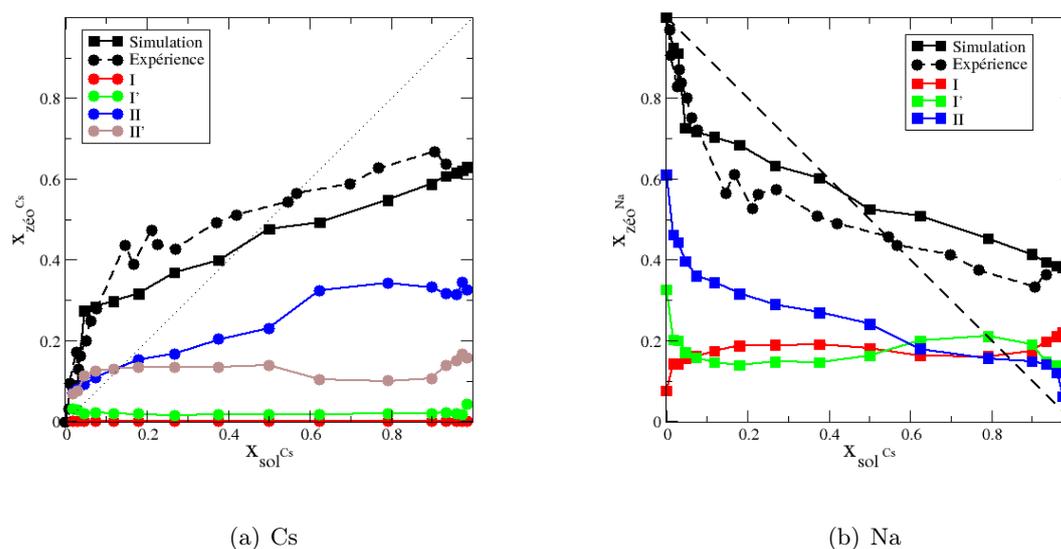


FIGURE IV.10 : Localisation des cations au cours de l'échange sur les différents sites cristallographiques de la NaY dans le cas de l'échange par du césium. Le nombre de sites occupés est renormalisé par le nombre total de cations dans la zéolithe. Seuls les sites occupés sont représentés. (a) Localisation des cations césium au cours de l'échange. (b) Même chose pour les cations sodium.

échangés dans les sites II' est plus importante dans le cas du césium que dans le cas du rubidium. La population du site I en cation sodium augmente lorsque l'on augmente le taux d'échange. Cela est la conséquence du peuplement des sites II' par les césiums. Les cations sodium en site I' se décalent vers les sites I, s'éloignant ainsi des césiums en site II'. La population en sodium des sites I' est corrélée avec la population césium des sites II'. Comme dans le cas du césium la limitation du taux d'échange vient du non remplacement par les césiums des cations sodium en site I et I'.

IV.3.1.3.2 Discussion par rapport aux suppositions expérimentales Sherry a mesuré les isothermes d'échange [292] des différents cations dans la NaY. Il a supposé qu'il existait un mécanisme en deux temps^I :

1. Dans un premier temps, les cations remplacent les sodiums situés en sites II (dans les supercages. Cette étape a lieu pour tous les cations étudiés, y compris le césium et le rubidium.
2. Dans un deuxième temps les cations remplacent les cations situés dans les cages sodalite (sites I, I' et II').

On voit que le mécanisme d'échange est beaucoup plus complexe, quel que soit le cation que l'on considère. Dans le cas du lithium et du potassium, les cations sodium qui sont remplacés par ces cations ne sont pas substitués dans un ordre défini. On substitue en même temps les cations en site I, I' et II. De plus, le cation introduit n'occupe pas forcément le même site que le cation que l'on échange. Par exemple, dans le cas de la substitution par du césium, un sodium en site II peut être remplacé par un cation en site II'. Des réorganisations des cations peuvent aussi se produire au cours de l'échange. Dans le cas de l'échange par du potassium, le nombre total de cations en site I augmente au cours de l'échange. Il n'est donc pas facile de prédire l'allure des isothermes.

On peut quand même tirer quelques tendances qui avaient déjà été observées par Sherry :

- Les plus gros cations (césium et rubidium)^{II} n'occupent pas les sites I et I'. L'échange n'est donc pas total.
- La substitution des sites II par les cations potassium, rubidium et césium est sélective en faveur du cation utilisé pour l'échange et non pas en faveur du sodium.

Il est relativement difficile de donner des tendances d'évolution de la sélectivité d'échange en fonction de la nature du cation d'échange pour chaque type de site cationique étant donnée que le cation sodium que l'on substitue et le cation que l'on introduit ne sont pas forcément situés sur le même type de site cristallographique.

I. Il faut bien comprendre ce que j'entends ici par mécanisme. Il ne s'agit pas du mécanisme qui a lieu lorsque l'on place la zéolithe dans une solution concentrée en cation d'échange et qu'on regarde l'ordre de substitution des différents cations sodium au cours de l'échange. Dans ce cas on parlerait de mécanisme « cinétique » c'est-à-dire qu'on regarde quels sont les sites les plus rapidement substitués. Ici il s'agit d'un mécanisme « thermodynamique ». On regarde quels sont les sites qui sont les plus favorables à substituer. Pour cela, on étudie pour des concentrations qui augmentent de la solution en cation à substituer l'état d'équilibre, et on regarde quels sont les sites qui sont substitués. C'est aussi ce que fait Sherry. Mais il faut bien faire attention au sens du mot mécanisme qui peut être ambigu dans ce cas.

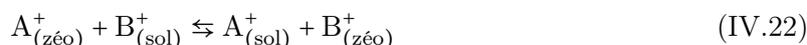
II. Expérimentalement on observe le même comportement pour le thallium (Tl^+) et l'ion ammonium (NH_4^+) qui sont des ions de taille importante.

IV.3.1.4 Analyse thermodynamique : calcul de constantes thermodynamiques

Les isothermes d'échange permettent d'obtenir un certain nombre d'informations sur la thermodynamique du phénomène d'échange. On peut notamment calculer la constante thermodynamique de l'échange, ainsi que des grandeurs standards de « réaction » liées à l'échange.

IV.3.1.4.1 Modèle de Gaines et Thomas Gaines et Thomas ont proposé un modèle couramment utilisé pour calculer des grandeurs thermodynamiques à partir de l'isotherme d'échange. Je donne ici les grandes lignes de la méthode et les principales approximations qui sont liées. Pour plus de clarté dans les expressions, je me limiterai au cas où les cations sont tous monovalents. La méthode est bien sûr générale et peut être appliquée au cas de cations de charges différentes de 1. Plus de détails peuvent être trouvés dans l'article présentant la méthode [301].

L'équation bilan de l'équilibre d'échange s'écrit :



On peut alors écrire la constante d'équilibre de l'échange :

$$K_A^B = \frac{a_{sol}^A a_{z\acute{e}o}^B}{a_{z\acute{e}o}^A a_{sol}^B} = \frac{\gamma_{sol}^A x_{sol}^A \gamma_{z\acute{e}o}^B x_{z\acute{e}o}^B}{\gamma_{z\acute{e}o}^A x_{z\acute{e}o}^A \gamma_{sol}^B x_{sol}^B} \quad (IV.23)$$

Les termes γ_{sol}^A et γ_{sol}^B sont accessibles analytiquement à partir de modèles classiques. On peut donc les calculer. Dans le cas de cations monovalents de même charge, on peut considérer que les coefficients d'activité sont égaux^I.

On peut alors regrouper tous les termes connus dans une constante $K'_A{}^B$ que l'on appelle coefficient de sélectivité corrigé :

$$K'_A{}^B = \frac{\gamma_{sol}^B x_{z\acute{e}o}^A x_{sol}^B}{\gamma_{sol}^A x_{sol}^A x_{z\acute{e}o}^B} \quad (IV.25)$$

Donc, on peut réécrire la constante d'équilibre sous la forme :

$$K_A^B = \frac{\gamma_{z\acute{e}o}^B}{\gamma_{z\acute{e}o}^A} K'_A{}^B \quad (IV.26)$$

Dans le cas où les deux cations sont monovalents, le coefficient de sélectivité corrigé peut-être considéré égal au coefficient de sélectivité.

I. Par exemple dans le cas d'une solution de concentration de 0,1 mol·L⁻¹ de MCl, on obtient les coefficients d'activité suivants :

Sel	γ_{\pm}	Ref.
NaCl	0,778	[302]
LiCl	0,790	[303]
KCl	0,769	[304]

La référence est une référence soluté infiniment dilué de concentration 1 mol·L⁻¹. Le coefficient d'activité moyen γ_{\pm} est la moyenne des coefficients d'activité des deux ions :

$$\gamma_{\pm} = \gamma_{sol}^M \cdot \gamma_{sol}^{Cl^-} \quad (IV.24)$$

Les différentes données sont regroupées dans le livre de Harned et Owen [305].

$$K'_A{}^B = \alpha_A^B = \frac{x_{zéo}^B x_{sol}^A}{x_{zéo}^A x_{sol}^B} \quad (IV.27)$$

On peut alors écrire la constante d'équilibre :

$$K_A^B = \frac{\gamma_{zéo}^B}{\gamma_{zéo}^A} \alpha_A^B \quad (IV.28)$$

La constante K_A^B ne dépend pas du taux d'échange de la zéolithe. Il est intéressant de noter qu'on retrouve dans cette équation que les variations de la sélectivité α_A^B sont liées au changement du coefficient d'activité des cations dans la zéolithe, et donc au changement de leur localisation. On retrouve que les variations de sélectivité reflètent des changements de sites cationiques dans le matériau.

Pour calculer la constante K_A^B il est nécessaire de calculer les coefficients d'activité des cations A^+ et B^+ dans la zéolithe. En différenciant la relation IV.26 on obtient :

$$d \ln K_A^B = d \ln K'_A{}^B - d \ln \gamma_{zéo}^A + d \ln \gamma_{zéo}^B = 0 \quad (IV.29)$$

La relation de Gibbs-Duhem appliquée à la zéolithe nous donne :

$$x_{zéo}^A d \ln \gamma_{zéo}^A + x_{zéo}^B d \ln \gamma_{zéo}^B + x_{zéo}^{eau} d \ln \gamma_{zéo}^{eau} = 0 \quad (IV.30)$$

où $x_{zéo}^{eau}$ désigne le nombre de molécules d'eau adsorbées dans la zéolithe par site échangeable :

$$x_{zéo}^{eau} = \frac{N_{zéo}^{eau}}{N_{zéo}^A + N_{zéo}^B} \quad (IV.31)$$

En remplaçant le terme $d \ln \gamma_{zéo}^A$ dans l'équation IV.30 par son expression obtenue à partir de l'équation IV.29 et en intégrant le long de l'isotherme (de $x_{zéo}^A = 1$, état noté a à $x_{zéo}^B = 1$, état noté b) on obtient pour des cations monovalents :

$$\ln K_A^B = \ln \frac{\gamma_{zéo}^A(a)}{\gamma_{zéo}^B(b)} + \int_0^1 \ln K'_A{}^B dx_{zéo}^B - \int_a^b x_{sol}^{eau} d \ln \gamma_{eau} \quad (IV.32)$$

Il reste à évaluer la valeur du terme $\ln \frac{\gamma_{zéo}^A(a)}{\gamma_{zéo}^B(b)}$ et $d \ln \gamma_{eau}$. À partir des relations de Gibbs-Duhem appliquées à la phase liquide et à la phase vapeur en équilibre avec elle¹ et en faisant plusieurs approximations :

- On suppose que le solide ne se désintègre pas au cours de l'échange ;
- On suppose que la phase vapeur peut être considérée comme un gaz parfait ;
- On suppose que le volume de la solution contenant une mole de cations B^+ est négligeable devant le volume de la phase vapeur ;
- On suppose que l'activité du solvant dans la zéolithe ne dépend pas de la fraction échangée. Cette approximation est basée sur le fait que la concentration molaire totale en ions est constante.

On obtient alors la relation suivante :

I. On suppose que seul le solvant peut passer en phase vapeur.

$$\begin{aligned}\ln K_A^B &= \int_0^1 \ln K_A^B dx_{zéo}^B \\ &= \int_0^1 \ln \alpha_A^B dx_{zéo}^B\end{aligned}\tag{IV.33}$$

Par une simple intégration de la sélectivité d'échange, calculée directement à partir de l'isotherme d'échange, on peut obtenir des informations sur la thermodynamique de l'échange. L'intégration doit se faire entre $x_{zéo}^B = 0$ et $x_{zéo}^B = 1$. Dans les cas où l'échange n'est pas total, il est courant de renormaliser l'isotherme d'échange entre 0 et 1 pour calculer la constante d'équilibre. Les valeurs obtenues par cette méthode sont toutefois contestées [306]. C'est la méthode que j'utiliserai pour calculer les constantes d'équilibre et les comparer avec les constantes expérimentales obtenues de la même façon.

On peut à partir de la valeur de la constante d'échange calculer la valeur de l'enthalpie libre d'échange :

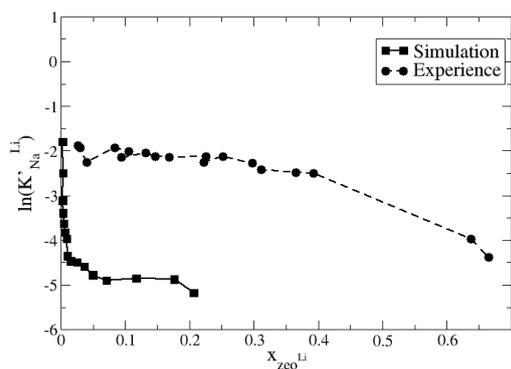
$$\Delta_{\text{éch}} G_A^B = -RT \ln K_A^B\tag{IV.34}$$

IV.3.1.4.2 Résultats Les sélectivités d'échange α_A^B ont été calculées pour chacun des équilibres étudiés pour différents taux d'échange. Les résultats obtenus pour les différents équilibres sont reportés sur la figure IV.11.

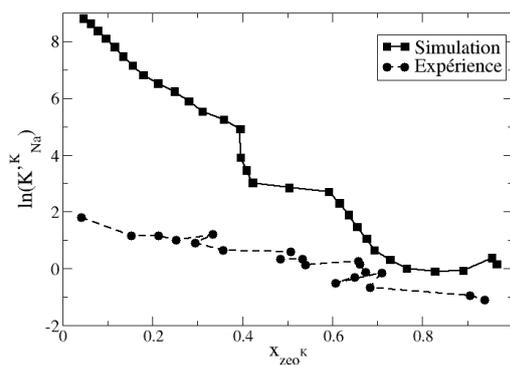
Dans le cas de l'échange avec le lithium, la sélectivité d'échange est très faible quelle que soit la valeur de la fraction molaire en solution, que ce soit expérimentalement ou par simulation. Cela est cohérent avec l'allure de l'isotherme obtenue et présentée précédemment. Expérimentalement, la valeur de la sélectivité diminue au cours de l'échange, ce qui est aussi le cas dans les résultats de simulation. Toutefois la constante obtenue par simulation est beaucoup plus faible que celle obtenue dans les expériences. On obtient uniquement un accord qualitatif dans ce cas.

L'évolution de la sélectivité d'échange en fonction de la fraction molaire en potassium dans la zéolithe est représentée sur la figure IV.11(b). Expérimentalement comme en simulation, on observe que la constante diminue au cours de l'échange, ce qui est cohérent avec l'allure de l'isotherme. La constante obtenue par simulation est surestimée. Cela est due à la forte affinité du potassium pour les sites I, affinité qui est sans doute surestimée par rapport à l'expérience. Cela était déjà visible sur l'isotherme d'échange, pour lequel les taux d'échange à faible fraction molaire en potassium dans la solution était plus important que ceux observés expérimentalement. Toutefois, on a, là encore, un accord qualitatif avec l'expérience.

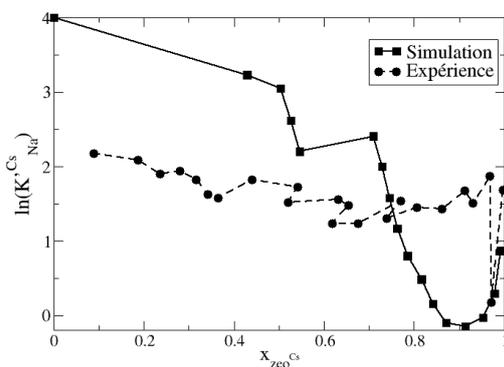
Dans le cas du rubidium et du césium, les fractions molaires dans la zéolithe ont été renormalisées pour atteindre un taux d'échange de 100 % comme décrit dans la section IV.3.1.4.1. Cette renormalisation est nécessaire pour calculer les grandeurs thermodynamiques de l'échange. L'évolution de la sélectivité d'échange obtenue dans le cas du rubidium est représentée sur la courbe IV.11(c). Les valeurs de sélectivité d'échange à forte fraction molaire en rubidium dans la solution sont très sensibles à la valeur choisie pour faire la normalisation de l'isotherme. Cela peut expliquer l'allure étrange de la sélectivité pour des valeurs proches de 1 de $x_{\text{sol}}^{\text{Rb}}$. On peut tout de même commenter l'allure générale de la courbe. La sélectivité d'échange diminue au cours de l'échange. Cette sélectivité d'échange est supérieure à 1. Cela peut paraître en contra-



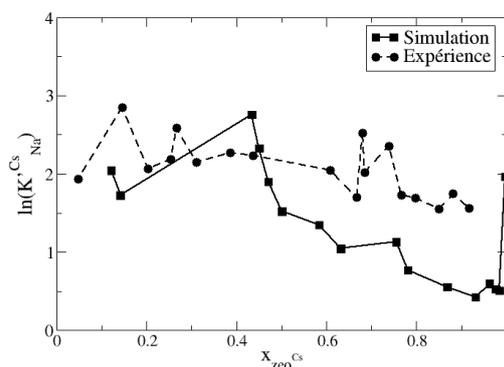
(a) Li



(b) K



(c) Rb



(d) Cs

FIGURE IV.11 : Évolution de la sélectivité d'échange dans la NaY en fonction du taux d'échange pour les différents cations étudiés. Les valeurs expérimentales obtenues par Sherry sont reportées sur le même graphique [292].

Cation	lnK	$\Delta_{\text{éch}}G$ (kJ·mol ⁻¹)
Li ⁺	-5,08	12,68
K ⁺	3,09	-7,70
Rb ⁺	1,29	-6,02
Cs ⁺	2,42	-3,24

TABLEAU IV.5 : Valeurs de la constante d'échange ainsi que de l'enthalpie libre d'échange calculées à partir des isothermes obtenues par simulation dans la NaY pour les différents cations. Les valeurs sont obtenues par intégration des constantes de sélectivité.

diction avec l'allure de l'isotherme présentée précédemment, à partir de laquelle on observait une sélectivité d'échange inférieure à un pour $x_{\text{sol}}^{\text{Rb}} > 0.5$. C'est la renormalisation de l'isotherme qui crée ces valeurs supérieures à 1.

Les résultats obtenus dans le cas de l'échange avec du césium sont présentés sur la figure IV.11(d). Comme dans le cas du rubidium, l'isotherme d'échange a été renormalisée. On obtient des valeurs de sélectivité supérieures à 1 quelle que soit la valeur de la fraction molaire en césium dans la zéolithe. La sélectivité de l'échange diminue au cours de l'échange, comme dans les cas précédents. Les résultats expérimentaux et issus de la simulation sont en bon accord.

Dans tous les cas, on obtient un accord qualitatif entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine des différences entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. Les potentiels d'interaction utilisés ne sont pas parfaits. Nous avons utilisé les potentiels proposés par Angela Di Lella, qui sont calculés en tenant uniquement compte des propriétés physiques des cations et sans aucun réajustement ultérieur. Ces potentiels peuvent être à l'origine de décalages en potentiel chimique par rapport à l'expérience comme nous avons pu le voir dans le cas du potassium par exemple. Dans ce cas, nous avons réajusté le potentiel de dispersion-répulsion entre deux cations potassium pour améliorer l'accord. Toujours dans le cas du potassium, le potentiel d'interaction entre la zéolithe et le potassium, surestime la stabilité des cations potassium situés dans les sites I du matériau [62]. Cela explique les valeurs de sélectivité qui sont surestimées pour les faibles taux d'échange. De manière générale, ces valeurs de sélectivité sont très sensibles à des petits désaccords à la fois dans le calcul des valeurs de $x_{\text{zéol}}^{\text{M}}$ mais aussi dans le calcul de $x_{\text{sol}}^{\text{M}}$, qui interviennent toutes deux dans le calcul de la sélectivité.

Les valeurs des constantes d'échange et des enthalpies libres d'échange sont reportées dans le tableau IV.5. Les constantes d'échange ont été calculées par la méthode introduite par Gaines et Thomas. Ces valeurs sont obtenues par intégration des courbes présentées sur la figure IV.11, et il faut noter que cette intégration reste imprécise. Seules les tendances observées sont significatives. On remarque que tous les équilibres d'échange étudiés sont favorables pour le cation d'échange, exception faite du cas du lithium. Les valeurs obtenues pour le rubidium et le césium sont obtenues en renormalisant l'isotherme.

Les valeurs obtenues sont comparées aux valeurs expérimentales obtenues par Sherry [292]. Les différentes valeurs sont reportées sur la courbe IV.12. On observe expérimentalement une diminution des enthalpies libres d'échange quand on augmente la taille du cation. En simulation

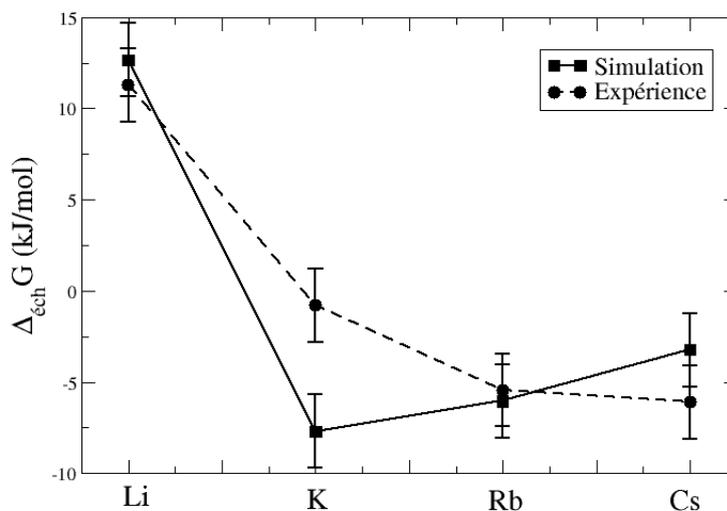


FIGURE IV.12 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues par simulation d'enthalpie libre d'échange en fonction de la nature du cation pour la NaY. Les valeurs expérimentales sont issues d'une étude de Sherry [292].

l'échange le plus favorable est observé pour le potassium. Cela est sans doute lié à la trop forte affinité du potassium pour les sites I selon notre modèle. Les valeurs obtenues pour le césium et le rubidium sont proches. Ces valeurs sont à prendre avec précaution. En effet elles ont été obtenues en utilisant des isothermes renormalisées. La valeur du taux d'échange maximale utilisée pour la renormalisation peut changer l'enthalpie libre d'échange. Ainsi dans le cas de l'échange de la NaX avec du césium, à partir de la courbe expérimentale on obtient une valeur de $360 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ en renormalisant et de $2500 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ sans renormaliser [292]. Les valeurs utilisées pour renormaliser les isothermes expérimentales et de simulation ne sont pas forcément les mêmes, ce qui peut expliquer les tendances inverses observées. Cependant, on obtient par simulation des valeurs du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales et des tendances d'évolution comparables.

Il faut noter que ces valeurs sont très sensibles aux données utilisées pour intégrer les sélectivités d'échange. Comme nous l'avons vu, la valeur utilisée pour la renormalisation est très importante. De même, on peut intégrer les données brutes ou une courbe de tendance. Dans ce dernier cas, le choix de la courbe influence la valeur finale. De plus, il est souvent nécessaire de faire des extrapolations à faible ou forte fractions molaires. Dans ce cas, les valeurs choisies pour extrapoler sont elles aussi importantes. Les valeurs directement issues du travail de Sherry sont reportées sur la courbe [292]. En refaisant le traitement des données expérimentales depuis l'isotherme mesurée, j'ai obtenu des valeurs différentes de celles publiées, avec des écarts pouvant aller jusqu'à $1\text{-}2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ suivant les points utilisés.

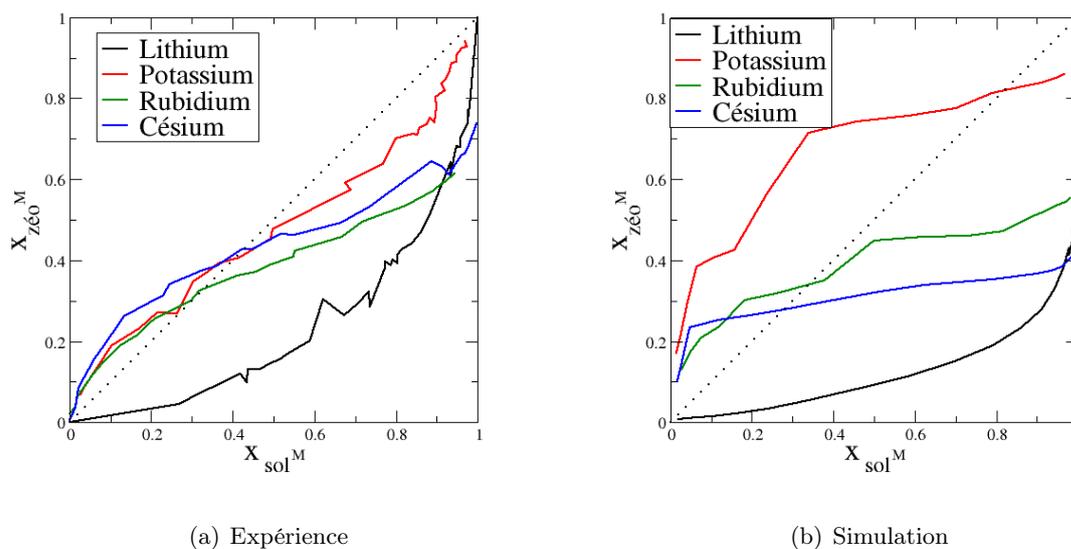


FIGURE IV.13 : Représentation des isothermes d'échange obtenues expérimentalement et par simulation pour la zéolithe NaX.

IV.3.2 Cas des zéolithes X

Les phénomènes d'échange ont été étudiés dans la faujasite Na_{86}X . Les cations utilisés pour l'échange sont les cations de la première colonne de la classification périodique, comme dans le cas de la faujasite NaY.

IV.3.2.1 Isothermes d'échange

IV.3.2.1.1 Tendances générales Les isothermes d'échange de la NaX par les différents cations alcalins obtenues expérimentalement et par simulation, sont représentées sur la figure IV.13. Ces isothermes sont les isothermes obtenues lors de l'échange de la NaY avec une solution de concentration totale en ions alcalins de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'accord entre l'expérience et la simulation est bon.

Comme dans le cas de la NaY, l'échange de la NaX par du lithium est défavorable, quelle que soit la composition de la solution. L'échange de la NaX par du potassium est favorable pour les faibles valeurs de $x_{\text{sol}}^{\text{K}}$ et une inversion de sélectivité est observée lorsque $x_{\text{sol}}^{\text{K}}$ augmente. On peut atteindre un échange total. Dans le cas du rubidium et du césium, l'échange total n'est jamais atteint. On peut noter que l'allure des isothermes obtenues est très similaire à celle que l'on obtenait dans la NaY, bien que, comme nous le verrons par la suite, les sites cristallographiques occupés par les cations extracharpentes soient différents.

IV.3.2.1.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux Les isothermes calculés pour la Na_{86}X par du lithium, du potassium, du rubidium et du césium ont été comparés avec les résultats expérimentaux obtenus par Sherry [292]. Les résultats sont reportés dans la figure

IV.14.

L'échange de la NaX par du lithium est, comme dans le cas de la NaY, défavorable. On atteint un échange total uniquement pour des très hauts $x_{\text{sol}}^{\text{Li}}$.

L'isotherme expérimentale obtenue pour le potassium montre une inversion de sélectivité pour $x_{\text{sol}}^{\text{K}} \simeq 0,5$. Par simulation, on surestime la proportion de cations échangés, comme dans le cas de la NaY. On observe par simulation un échange relativement favorable en faveur du potassium avec une inversion de sélectivité pour $x_{\text{sol}}^{\text{K}} \simeq 0,8$.

Les phénomènes d'échange observés pour le rubidium et le césium ne sont pas complets. Dans le cas du rubidium, l'accord entre l'expérience et la simulation est très bon. On observe un échange favorable en faveur du rubidium pour de faibles fractions molaires en rubidium dans la solution, et une inversion de sélectivité vers $x_{\text{sol}}^{\text{Rb}} \simeq 0,3$. Le taux maximum d'échange est de 0,65.

Dans le cas du césium, comme dans le cas du rubidium, on observe une inversion de sélectivité entre $x_{\text{sol}}^{\text{Cs}} = 0,3$ et 0,4 et une saturation de l'échange. Le taux maximum d'échange est sous-estimé par simulation.

IV.3.2.2 Localisation des cations

IV.3.2.2.1 Résultats Comme pour la NaY, la localisation des cations au cours de l'échange a été déterminée à partir des résultats de simulation. La convergence des simulations faites pour la NaX était plus lente (du fait du plus grand nombre de cations). Le bruit statistique est plus important, mais on peut tout de même extraire de ces résultats un certain nombre de tendances. Les résultats obtenus pour les différents cations sont reportés sur les figures IV.15, IV.16, IV.17 et IV.18.

Dans le cas du lithium, la convergence est relativement rapide. Le bruit statistique est donc plus faible. Comme dans le cas de la NaY, le lithium substitue d'abord les sites I', qui sont les sites les plus favorables. Les lithiums remplacent ensuite les cations sodium situés en sites III et III'. Enfin dans un dernier temps, les cations en sites II sont remplacés.

La localisation des cations sodium et potassium au cours de l'échange est reportée sur la figure IV.16. Les cations potassium ont une forte affinité pour les sites III et III'. Les sites III et III' occupés par le sodium sont immédiatement remplacés par des potassium. Les cations sodium situés en sites I' et II le sont ensuite de manière relativement continue. Les potassium se placent dans les sites I', II, III et III' laissés libres par les cations sodium, mais aussi dans des sites II' et I qui n'étaient pas occupés par les cations sodium. La forte affinité des cations potassium pour les sites I se retrouve ici.

La localisation des cations rubidium et sodium au cours de l'échange est reportée dans la figure IV.17. Les cations rubidium remplacent les cations sodium situés en sites III et III', ainsi qu'une partie des cations situés en site II. Contrairement au cas de la NaY, les cations rubidium occupent une partie des sites I. Ils occupent aussi une partie des sites II'. Les cations rubidium situés dans les sodalites induisent un déplacement des cations sodium situés en sites I' vers les sites I. Les rubidium ne remplacent pas une partie des sites II ainsi que les sites I, ce qui explique que l'on ait un échange incomplet. Il est intéressant de remarquer que l'échange non complet n'est pas dû aux mêmes raisons que dans le cas de la NaY. Dans la NaY, les rubidiums ne remplaçaient pas les cations sodium situés dans les cages sodalites et les prismes hexagonaux en

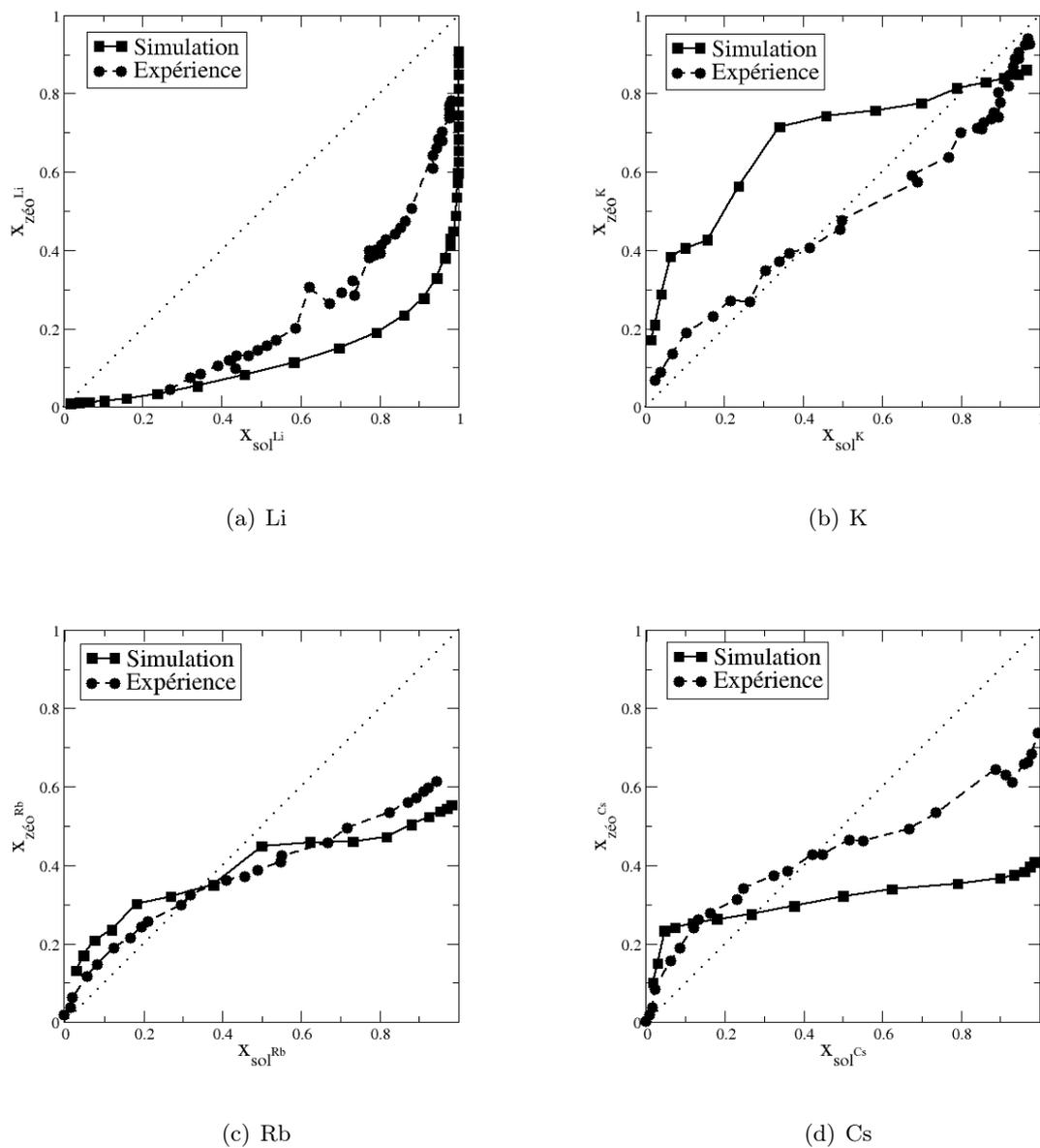


FIGURE IV.14 : Isothermes calculées par simulation pour la zéolithe NaX. Les résultats obtenus par simulation pour les différents cations étudiés sont reportés, avec les résultats obtenus expérimentalement par Sherry [292].

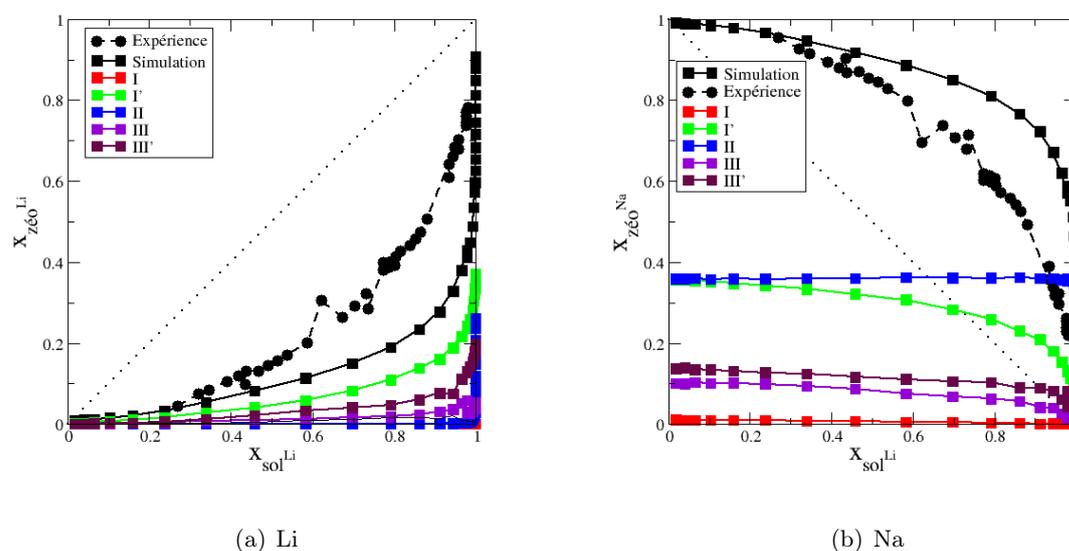


FIGURE IV.15 : Localisation des cations au cours de l'échange sur les différents sites cristallographiques de la NaX dans le cas de l'échange par du lithium. Le nombre de sites occupés est renormalisé par le nombre total de cations dans la zéolithe. Seuls les sites occupés sont représentés. (a) Localisation des cations lithium au cours de l'échange. (b) Localisation des cations sodium au cours de l'échange.

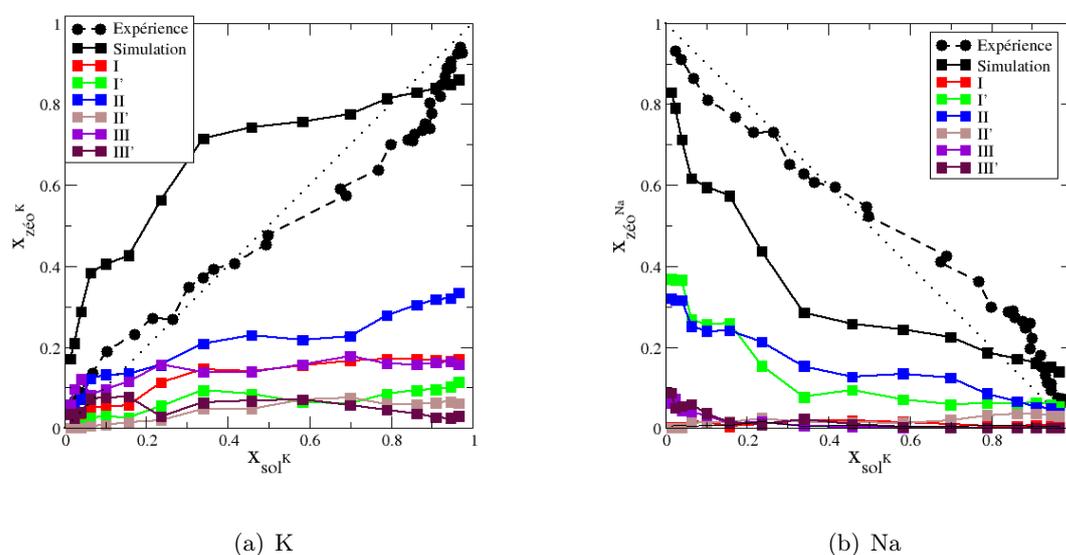


FIGURE IV.16 : Localisation des cations au cours de l'échange sur les différents sites cristallographiques de la NaX dans le cas de l'échange par du potassium. Le nombre de sites occupés est renormalisé par le nombre total de cations dans la zéolithe. Seuls les sites occupés sont représentés. (a) Localisation des cations potassium au cours de l'échange. (b) Même chose pour les cations sodium.

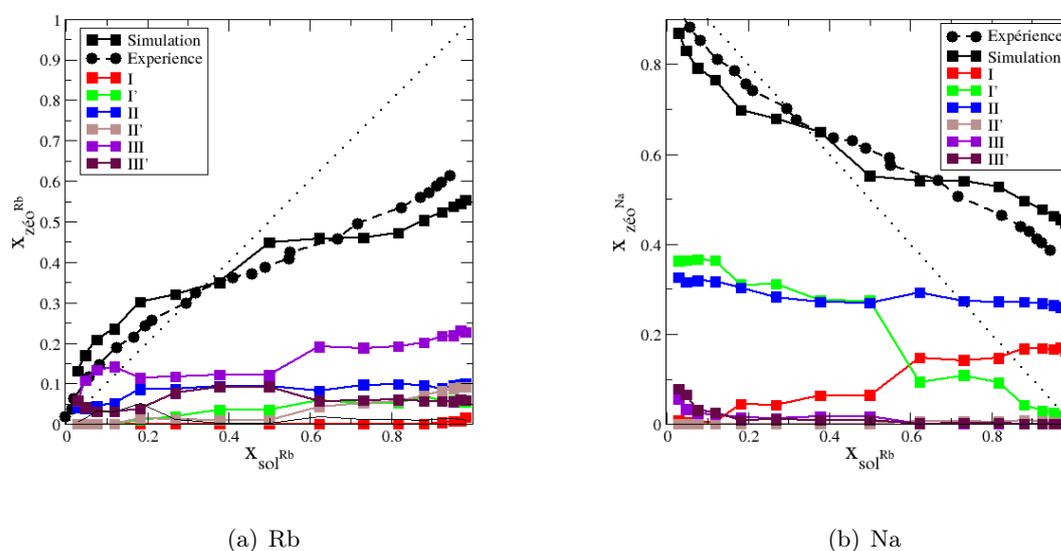


FIGURE IV.17 : Localisation des cations au cours de l'échange sur les différents sites cristallographiques de la NaX dans le cas de l'échange par du rubidium. Le nombre de sites occupés est renormalisé par le nombre total de cations dans la zéolithe. Seuls les sites occupés sont représentés. (a) Localisation des cations rubidium au cours de l'échange. (b) Même chose pour les cations sodium.

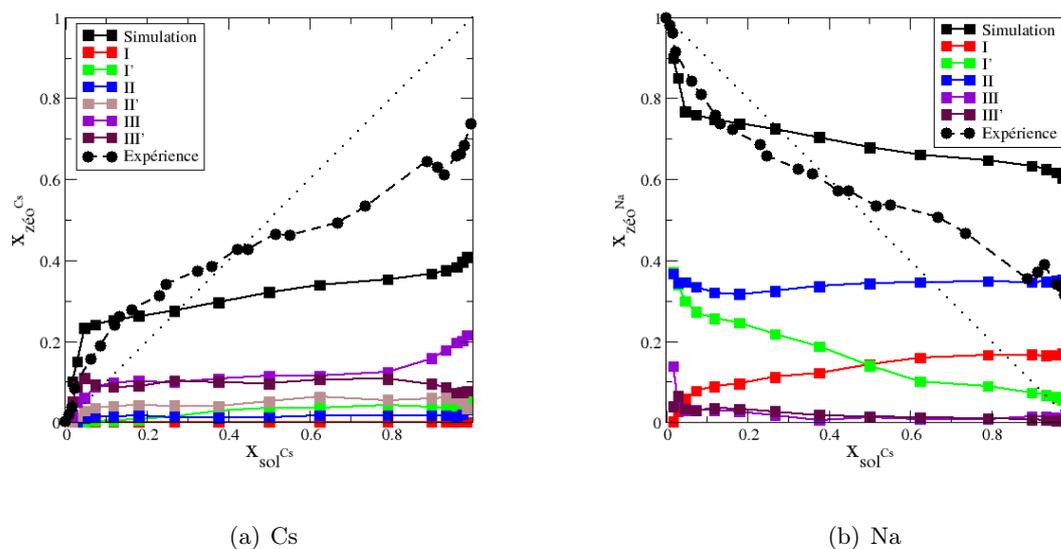


FIGURE IV.18 : Localisation des cations au cours de l'échange sur les différents sites cristallographiques de la NaX dans le cas de l'échange par du césium. Le nombre de sites occupés est renormalisé par le nombre total de cations dans la zéolithe. Seuls les sites occupés sont représentés. (a) Localisation des cations césium au cours de l'échange. (b) Même chose pour les cations sodium.

sites I et I', alors que dans le cas de la NaX, ils ne remplacent pas les cations situés en sites I et II.

Comme dans le cas du rubidium, l'échange de la NaX par le césium n'est pas total. Les cations césium remplacent dès le début de l'échange les cations sodium situés en site III et III'. Ensuite, une partie des cations en sites I' sont remplacés par des cations en sites I' et II'. La présence de cations césium dans les cages sodalites induit, comme dans le cas du rubidium, un déplacement des cations sodium des sites I aux sites I'. On observe, comme dans le cas du rubidium, que les cations césium ne remplacent pas les cations sodium situés en sites I et II. Il est étonnant de voir que les sites II, qui étaient relativement facilement échangés dans le cas de la NaY sont difficiles à échanger dans la NaX.

IV.3.2.2.2 Discussion sur les localisations observées A partir de la mesure des isothermes d'adsorption, Sherry a fait un certain nombre de suppositions en ce qui concerne le mécanisme de l'échange.

Dans le cas du potassium, du rubidium et du césium, il a supposé un mécanisme en trois temps :

- Sherry suppose que l'échange a tout d'abord lieu dans les supercages, pour les sites III et III'. On voit à partir des résultats de localisation de cations au cours de l'échange que c'est effectivement le cas. Les sites situés dans les supercages sont les sites les plus facilement

échangés pour des raisons cinétiques^I mais aussi pour des raisons thermodynamiques.

- Ensuite Sherry suppose que l'on échange les sodiums en sites II puis en sites I. Il faut d'abord noter que, d'après notre modèle, dans la NaX non échangée, les sites I ne sont pas occupés par les cations sodium, les cations sodium occupent dans ce matériau tous les sites I'. Toutefois, au cours de l'échange, les cations sodium se déplacent partiellement des sites I' aux sites I, du fait de la présence de cations en sites II'. L'hypothèse formulée par Sherry est donc partiellement vérifiée. La réalité est un peu plus complexe. Certes, les cations sodium situés en sites I dans le matériau substitué à la fin de l'échange ne sont pas substitués. Toutefois, ces cations n'étaient pas en site I au début de l'échange. De plus, certains cations situés en sites I' et I sont remplacés au cours de l'échange, par des cations rubidium ou césium qui se placent dans des sites différents. Sherry suppose que dans le cas du rubidium et du césium, du fait de la non substitution des sodiums en site I, le taux maximum d'échange sera de 82 % (ce qui correspond à 16 cations sodium en sites I). Toutefois, le taux maximal d'échange observé dans ces expériences est plus faible. On observe par simulation que dans le cas du rubidium et du césium, les sites II ne sont quasiment pas échangés. Le taux maximum d'échange est de 65 %.

Il est courant dans la littérature d'ordonner les cations par sélectivité d'échange sur les différents types de sites. Ainsi Sherry prédit pour les sites III et III' des séries de sélectivité qui s'écrivent :

$$\text{Ag} \gg \text{Tl} > \text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$$

Cet ordre de sélectivité est l'ordre obtenu pour des taux d'échange inférieurs à 40 %. Sherry suppose que les sites III, III' sont les premiers échangés (ce que l'on observe aussi par simulation) et attribue donc ces sélectivités aux sites III/III'. Il faut être prudent quant à ces résultats. Tout d'abord on voit que le plus souvent plusieurs types de sites sont substitués simultanément. De plus, le cation introduit n'occupe par forcément le même site que celui qu'il remplace. Dans ce cas, il est difficile de parler de sélectivité d'un type de site. De plus, ces valeurs de sélectivité pour un type de site donné peuvent varier en fonction du rapport Si/Al. Ainsi, dans le cas du césium, les sites II sont facilement échangés dans la NaY, et quasiment pas dans la NaX. On ne peut donc pas, à partir du mécanisme d'échange du césium de la NaY, prédire le mécanisme d'échange du césium dans la NaX.

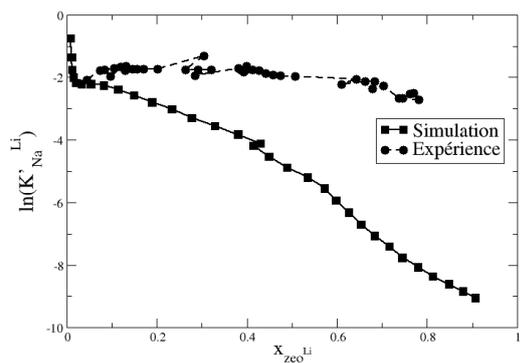
IV.3.2.3 Analyse thermodynamique

Les sélectivités d'échange calculées et mesurées au cours de l'échange sont reportées sur la figure IV.19.

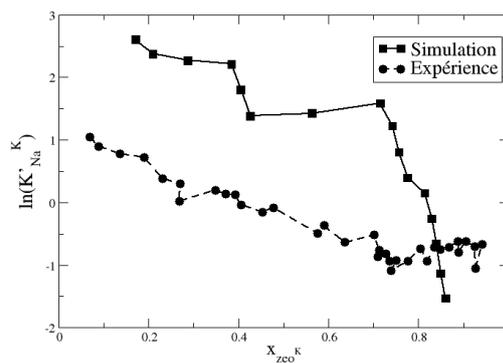
L'échange est très défavorable dans le cas du lithium. Les valeurs calculées montrent que dans la simulation on sous-estime la sélectivité d'échange en faveur du lithium, comme dans le cas de la NaY. La linéarité de la courbes de sélectivité expérimentales et issues des résultats de simulation reflète dans les deux cas un mécanisme d'échange relativement homogène.

L'échange de la NaX par le potassium est favorable pour les faibles valeurs de $x_{\text{sol}}^{\text{K}}$. Le modèle que nous utilisons conduit à une surestimation de cette sélectivité. Cela peut être dû à un

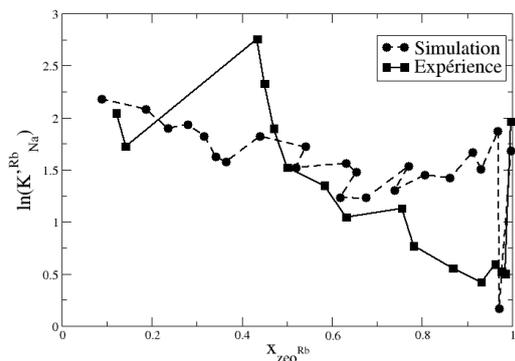
I. Ils sont plus facilement accessibles. Il faut remarquer que notre méthode de simulation ne nous donne aucune information sur la cinétique du phénomène, nous n'avons accès qu'aux propriétés du système à l'équilibre.



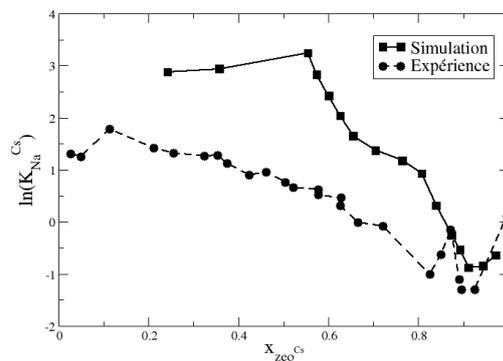
(a) Li



(b) K



(c) Rb



(d) Cs

FIGURE IV.19 : Évolution de la sélectivité d'échange en fonction du taux d'échange pour les différents cations étudiés dans la zéolithe NaX. Les valeurs expérimentales sont issues d'une étude de Sherry [292].

Cation	lnK	$\Delta_{\text{éch}}G^0$ (kJ·mol ⁻¹)
Li ⁺	-4,49	11,2
K ⁺	1,03	-2,6
Rb ⁺	0,88	-2,2
Cs ⁺	1,33	-3,3

TABLEAU IV.6 : Valeurs de la constante d'échange ainsi que de l'enthalpie libre d'échange calculées à partir des isothermes obtenues par simulation dans la NaX pour les différents cations. Les valeurs sont obtenues par intégration des constantes de sélectivité.

problème de décalage de potentiel chimique, comme mentionné précédemment. Un changement de pente est observé pour $x_{\text{sol}}^{\text{K}} \simeq 0,7$ sans qu'il soit très facile d'en déterminer l'origine.

L'accord entre les valeurs simulées et expérimentales concernant l'échange de la NaX par du rubidium est très bon. On observe dans les deux cas que la sélectivité d'échange décroît au cours de l'échange de manière quasiment linéaire.

Dans le cas du césium, les résultats sont à prendre avec précaution. En effet les taux maximums d'échange obtenus expérimentalement et par simulation sont différents. La renormalisation des isothermes expérimentales et issues de la simulation n'a pas été faite avec les mêmes facteurs. Toutefois on peut commenter les évolutions de la sélectivité. On observe un accord relativement bon entre l'expérience et la simulation. Les tendances d'évolution de la sélectivité d'échange au cours de l'échange sont reproduites. La simulation surestime légèrement la valeur de la sélectivité, mais la différence peut être due à la différence de facteur de renormalisation. On observe expérimentalement et par simulation que la sélectivité d'échange diminue au cours de l'échange, jusqu'à atteindre des valeurs inférieures à 1 pour les taux d'échange maximums.

Les constantes thermodynamiques relatives aux différents équilibres d'échange ont été calculées à partir des courbes représentant les sélectivités d'échange. Les valeurs sont reportées dans le tableau IV.6. On observe que l'échange est favorable pour le potassium, le rubidium et le césium, alors qu'il est défavorable dans le cas du lithium. Les valeurs d'enthalpie libre standard d'échange ont été calculées à partir des valeurs des constantes d'équilibre. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau IV.6.

Les enthalpies libres standards d'échange sont reportées dans la figure IV.20. Les valeurs obtenues par Sherry [292] ainsi que celles reportées par Ames *et al.* [307] sont elles aussi représentées. On observe un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues par simulation. La comparaison entre la valeur obtenue pour les césium et la valeur expérimentale est à prendre avec précaution, en raison de la renormalisation des deux isothermes par un facteur différent. Toutefois, avec notre modèle, on reproduit bien la tendance d'évolution du phénomène d'échange dans la NaX lorsque l'on descend dans la première colonne de la classification périodique. On observe une diminution des enthalpies libres d'échange, très forte lorsque l'on passe du lithium au potassium. Notre modèle surestime cette diminution. On observe ensuite des enthalpies d'échange relativement similaires pour les trois autres cations.

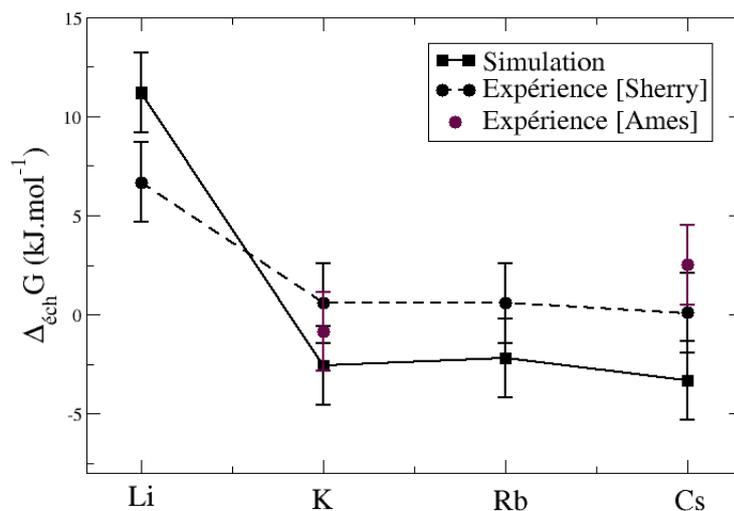


FIGURE IV.20 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues par simulation d'enthalpie libre d'échange en fonction de la nature du cation pour la zéolithe NaX. Les valeurs expérimentales sont issues d'une étude de Sherry [292].

Conclusion

Les phénomènes d'échange ioniques dans les zéolithes ont pu être étudiés pour la première fois, à notre connaissance, par simulation Monte Carlo. L'introduction d'un nouveau type de pas, consistant à échanger la molécule de type i par une molécule de type j a été introduit. La différence de potentiel chimique entre les deux cations étudiés a été calculée pour les différents types de cations, en utilisant une méthode indirecte.

Les isothermes d'échange ont été calculées et comparées avec les isothermes expérimentales. On observe un bon accord entre les résultats de simulation et les données expérimentales. Ces résultats valident les potentiels proposés par Angela Di Lella, que nous avons utilisés ici. Ces potentiels, basés uniquement sur des propriétés physiques des cations, permettent de reproduire, au moins qualitativement, les données expérimentales.

On observe dans les deux cas étudiés que l'échange entre le sodium et le lithium dans la faujasite n'est pas favorable. L'échange de cette même zéolithe avec le potassium est lui relativement favorable, même si notre potentiel a tendance à surestimer la quantité échangée. Enfin dans le cas du rubidium et du césium, l'échange n'est pas total. L'analyse du mécanisme d'échange (facilement accessible par simulation) permet de montrer que les cations rubidium et césium ne remplacent pas les cations sodium situés en sites I et I' dans le cas de la NaY et en sites I et II dans la NaX. Le mécanisme d'échange peut ainsi être très différent d'un matériau à l'autre. En effet, les sites II qui sont échangés par les cations césium dans la NaY ne le sont pas dans la NaX.

Les constantes thermodynamiques d'échange ont été calculées par la méthode introduite

par Gaines et Thomas [301]. L'accord entre les données expérimentales et la simulation est raisonnable, les tendances sont reproduites, ce qui confirme la validité du modèle.