

SEPARATION DES CONSTITUANTS D'UN MELANGE HOMOGENE

I- SEPARATION PAR RUPTURE DE PHASES

1- Principe :

Provoquer une hétérogénéité dans la phase homogène

- - Mélange solide- liquide: provoquer l'apparition d'un solide dans une phase liquide
- -Mélange liquide- liquide : provoquer la démixtion en 2 phases liquides dans une phase liquide

2- Mélange solide- liquide Cas d'une phase homogène liquide

La rupture de phase peut être provoquée

- 1-Soit en augmentant la concentration par élimination du liquide solvant
- 2-Soit en diminuant la solubilité S (précipitation) par diminution du pouvoir solvant

2-1)-Soit en augmentant la concentration :

- Par l'élimination du solvant partielle ou totale : exemple: soit un composé A dissout dans une phase liquide, la phase est homogène si la concentration $C < S$; Si $C > S$ il y'a rupture de phase
- Pour éliminer un solvant on peut jouer :
 - Soit sur la pression,
 - Soit sur la température,
 - Soit sur les deux facteurs simultanément.

Techniques d'élimination du solvant :

- Par ébullition à pression ambiante: procédé simple qui consiste à chauffer la solution l'inconvénient:* risques d'altération des produits thermolabiles et risque d'intoxication
- Concentration sous-pression réduite: on limite l'élévation de température, l'opération est souvent réalisée dans un évaporateur rotatif (ROTAVAPOR) (figure 01)

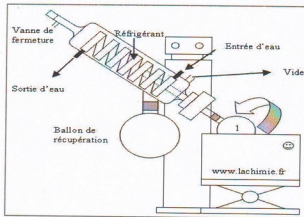


Figure 01 : schéma simplifié d'un évaporateur rotatif

Remarque :

- Si le solvant est sous un faible volume et très volatil, la tension de vapeur est suffisante pour qu'il ait évaporation totale sans chauffage
- On peut parachever l'élimination des traces de solvants dans un EXSICCATEUR contenant des agents desséchants: H_2SO_4 [c], P_2O_5 , $CaCl_2$, Silicagel,...

2-2)-Soit en diminuant la solubilité S (précipitation) : on cherche à diminuer la solubilité S par action physique

- Soit par Modification de la température
- Soit par Addition d'un non solvant
- Soit par Relargage : demixtion

❖ Par modification de la température :

- D'une manière générale la solubilité d'une substance augmente avec la température
- une dissolution à chaud, suivie par un brusque refroidissement entraîne le dépôt du corps dissout.
- Exemple : si on réalise une solution saturée à chaud, lors du refroidissement NaCl reste en solution et KNO_3 précipite

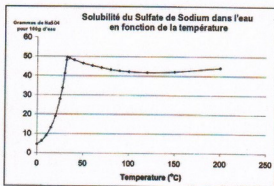
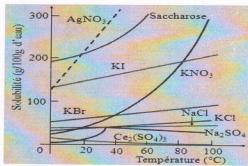


Figure 02 : variation de la solubilité en fonction de la température.

❖ Par addition d'un non solvant :

- Si dans une solution on ajoute un 2em solvant miscible au premier mais peu ou pas solvant de la substance dissoute, une précipitation peut avoir lieu
- Exemple: solution AAS dans l'alcool, si addition de l'eau → précipitation de AAS
- Méthode brutale entraînant la précipitation des impuretés .

❖ Par relargage : démixtion

- Si à une solution d'un corps A dans un solvant on ajoute un corps B qui modifie la solubilité de A, ce dernier peut s'isoler: c'est le phénomène de Relargage
- Exemple : acétone en solution dans l'eau + $(\text{NH}_4)_4\text{SO}_4$ (aussi soluble dans l'eau)
- L'acétone va se séparer en phase distincte
- (corpsrelargué); $(\text{NH}_4)_4\text{SO}_4$: corps relargant.

Corps relargables:

- Ce sont des cristalloïdes, aussi bien que des colloïdes: substances organiques

- Une substance est d'autant plus relargable que son caractère organique (hydrophobe) est plus accentué

Corps relargants :

- Ce sont surtout des sels minéraux ; ils sont classés dans l'ordre décroissant suivant (séries de Hofmeister)
- $F^- > SO_4^{2-} > \text{citrate} > \text{tartrate} > Cl^- > Br^-$
- $Li^+ > Na^+ > K^+ > NH_4^+ > Mg^{2+}$

| | | | | |
|---------|---|---------|---|-----------------------|
| Solide | ▶ | Liquide | ▶ | <u>Fusion</u> |
| Solide | ▶ | Gaz | ▶ | <u>Sublimation</u> |
| Liquide | ▶ | Solide | ▶ | <u>Congélation</u> |
| Liquide | ▶ | Gaz | ▶ | <u>Vaporisation</u> |
| Gaz | ▶ | Liquide | ▶ | <u>Condensation</u> |
| Gaz | ▶ | Solide | ▶ | <u>Solidification</u> |

Tableau 01 : les transformations d'état.

II- CHANGEMENT D'ETAT

Principe :

Il consiste à faire passer l'un des constituants du mélange homogène à l'état de vapeur c'est la **distillation**, si le mélange initial est un liquide, la **sublimation**, s'il est solide.

- La sublimation** : met à profit le passage de l'état solide à l'état gazeux, en abaissant la pression et en élevant la température
- La distillation** : met à profit le passage de l'état liquide à l'état gazeux d'un mélange liquide en utilisant les volatilités différentes de ces constituants

EXEMPLE :

La lyophilisation, ou séchage à froid, est un procédé qui permet de retirer l'eau contenu dans un aliment ou un produit afin de le rendre stable à la température ambiante et ainsi faciliter sa conservation.

La lyophilisation utilise le principe physique de la sublimation

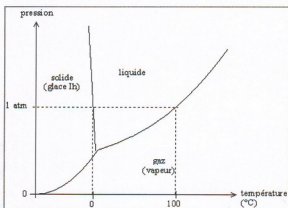
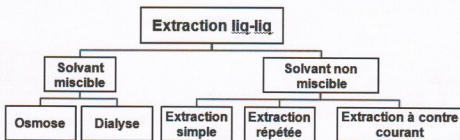


Figure 03 : Diagramme des phases d'un corps pur.

III- TRANSFERT DE PHASES



Extraction par un solvant miscible : (L'OSMOSE)

1- Introduction :

L'extraction par un solvant présente de nombreux avantages qui rendent son utilisation très générale. (s'applique à de très nombreuses substances).

Ce procédé peut être utilisé aussi bien pour l'isolement de quantités importantes de substances que pour celui de traces infimes.

2- L'Osmose :

a) Principe :

Si deux liquides miscibles sont superposés, ils forment un mélange homogène par pénétration de l'un dans l'autre, c'est le phénomène de *diffusion*.

Si ces deux liquides sont séparés par une membrane poreuse, des échanges s'établissent au travers de la membrane, c'est le phénomène d' *osmose*.

b) Phénomène osmotique (expérience de Dutrochet 1809) :

On place une solution aqueuse contenant du saccharose dans un tube dont l'extrémité est fermée par une membrane perméable, qui plonge dans un récipient rempli d'eau pure.

On observe deux étapes:

■ Étape 1:

Les molécules du solvant pur sont attirées dans la solution à travers la membrane poreuse (volume de la solution augmente), c'est l'*Endosmose*.

Figure 04: Expérience de Dutrochet.

■ Étape 2:

Les pores de la membrane étant suffisamment larges, laissent passer les molécules du soluté vers le solvant pur jusqu'à égalité des concentrations et des niveaux, c'est l'*Exosmose*.

Figure 05: Expérience de Dutrochet.

c)Pression osmotique :

Dans le cas de séparation par une membrane *semi-perméable*, le solvant passe du milieu le moins concentré vers le milieu le plus Concentré, ce qui entraîne une élévation du niveau de la solution jusqu'à une hauteur h du niveau initial.

Figure 06 : Mise en évidence de la pression osmotique.

La force qui tend de faire passer les molécules du solvant à travers la membrane est appelée *Pression osmotique* (π).

La force hydrostatique s'oppose au premier phénomène, à l'équilibre on aura égalité des deux forces.

π : Pression osmotique

P : Poids

m : Masse

S : Surface

g : Accélération de la pesanteur

$$m = V d \quad \text{avec } V = h S$$

V : augmentation du volume de la solution.

d : Densité de la solution.

Cette équation montre que, pour une même pression osmotique la hauteur h dépend de la densité d de la solution.

✚ Loi de Van t'Hoof

La pression osmotique d'un corps dissous dans un solvant présente la même valeur que la pression que prendrait ce corps s'il était à l'état gazeux (à la même température).

n : nombre de moles de soluté.

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température absolue.

La concentration molaire du soluté: $C = n / V$

$$\pi = R T C$$

Cette relation n'est vérifiée que pour les solutions diluées.

$$\pi = R T a$$

a: l'activité thermodynamique.

✚ Influence de l'ionisation

Lorsqu'une molécule est introduite à une concentration C dans un solvant dans lequel elle se dissocie en donnant i ions :

$$\pi = R T i C$$

i C : Osmolarité théorique.

Remarque : La valeur expérimentale est inférieure à cette valeur théorique.

Cette différence est due aux attractions électrostatiques qui existent dans la solution.

Osmolarité réelle : $OS = \alpha C$

α : coefficient de Van'tHoff ($\alpha < i$).

✦ Cas de solution contenant plusieurs solutés

La pression osmotique totale est la somme des pressions osmotiques partielles dues à chaque espèce moléculaire.

✦ Influence de la masse molaire des solutés

C'est le nombre de particules de soluté (molécules ou ions) qui intervient et non pas leurs masses moléculaires qui n'ont aucune influence sur la pression osmotique.

Exemple:

- 40g d'undextran ($M_r = 40\ 000$) / 1l.
- 75g d'une protéine ($M_r = 75\ 000$) / 1l.
- 0.18g de glucose ($M_r = 180$) / 1l.
- 0.075g de glycine ($M_r = 75$) / 1l.

Ces solutions ont la même concentration molaire (0.001M) donc la même pression osmotique.

✦ Mesure de la pression osmotique et l'osmolarité

→ Mesure directe

A l'équilibre : pression osmotique = pression hydrostatique.

- Pression hydrostatique : $\Delta P = d g h$
- Pression osmotique : $\pi = R T C$

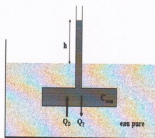


Figure 07 : Osmomètre de Dutrochet

→ Mesure indirecte

- Cryométrie

L'abaissement de point de congélation d'une solution est proportionnelle à sa concentration et il est indépendant de la nature du corps dissous.

$$\Delta\theta = K_c C \quad (\text{Loi de Raoult})$$

$\Delta\theta$: Abaissement du point de congélation.

K_c : Constante cryoscopique du solvant

[- 1,86°C / (osm/kg) pour l'eau]

C: Osmolalité totale de la solution.

$$\pi = R T C \quad \text{et} \quad \Delta\theta = K_c C$$

Pour une solution aqueuse:

$$\text{Pression osmotique (Pa) : } \pi = 12.25 \cdot 10^5 \Delta\theta$$

3- L'Osmose inverse :

a) Principe:

Si on applique une pression sur la solution concentrée supérieure à la pression osmotique, on observe un flux d'eau dirigé en sens inverse du flux osmotique : c'est le phénomène d'*Osmose inverse*.

Les membranes les plus couramment utilisées sont en acétate de cellulose ou en polyamides aromatiques polymères = limitent la croissance des bactéries

Si on applique à l'eau salée une pression mécanique (générée par une pompe haute pression) supérieure à la pression osmotique de cette eau, on constate que le phénomène de diffusion d'eau au travers de la membrane s'inverse et que le système devient alors générateur d'eau pure ; c'est l'osmose inverse

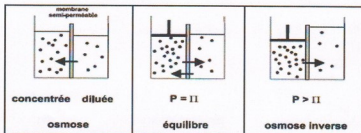


Figure 08: principe d'osmose inverse

Efficacité de l'osmose inverse

Les éléments colloïdaux de grosse taille sont éliminés

Les ions sont retenus selon leur valence

92 à 96% pour les monovalents

94 à 98% pour les divalents

97 à 99,9% pour les trivalents

Les substances organiques de $PM > 100$, les bactéries, champignons, algues, virus sont éliminés. **L'osmose inverse permet d'obtenir une eau de bonne qualité à un coût très compétitif et un débit important**

b) Applications :

- Traitement des eaux : dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres, production de l'eau ultra pure (industries : électronique, pharmaceutique ...).
- Extraction de protéines du lactosérum dans l'industrie laitière.

Eaux à usage pharmaceutique

- ✓ Dans l'USP 34/NF29 : Eau purifiée stérile USP [MP] ;

Eau pour hémodialyse USP [PF]

- ✓ Dans la Ph.Eur :
 - Eau purifiée EP
 - Eau hautement purifiée EHP
 - Eau pour préparations injectables EPPI

4- Dialyse :

Principe :

La dialyse est un procédé de séparation, par *membrane Perméable*, des molécules ou des ions en solution.

Les membranes utilisées laissent filtrer les molécules petites et moyennes (cristalloïdes) en retenant les plus grosses (macromolécules de structure colloïdale).

La dialyse permet de séparer les ions inorganiques (chlorures, sodium,...) ou de molécules organiques de petites tailles (Glucose), des grosses molécules (Protéines).

Applications

- Hémodialyse:

Epuration extra-rénale du sang (Insuffisance rénale chronique) à l'aide d'un rein artificiel.

Inconvénients

- Méthode lente.

5- Électrodialyse :

Ce phénomène de dialyse peut être accéléré sous l'influence d'un champ électrique = Électrodialyse.

L'électrodialyse est un procédé électrochimique qui permet d'extraire les ions contenus dans une solution

Principe :

L'eau est soumise à un courant électrique continu dans une enceinte où sont disposées des membranes anioniques et cationiques qui ont pour mission de ne laisser passer à travers elles que les anions ou les cations

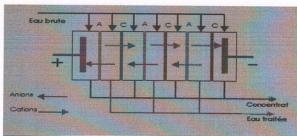


Figure 09 : Principe de l'électrodialyse

A: membranes anioniques qui sont traversées seulement par les anions contenus dans l'eau (matériau: dérivés du polystyrène contenant des ammoniums quaternaires).

C: Membranes cationiques qui sont traversées seulement par les cations contenus dans l'eau (matériau: dérivé du polystyrène).

Applications :

- Purification du sérum sanguin.
- Purification des solutions d'enzymes.
- Séparation des acides aminés.
- Concentrer les métaux des solutions.

IV- Tableau comparatif

| | Osmose | Osmose Inverse | Dialyse | Électro-Dialyse |
|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---|
| Nature de la membrane | Semi-perméable | Semi-perméable | Perméable | Perméable |
| La contrainte appliquée | Gradient de potentiel chimique | Gradient de pression | Gradient de potentiel chimique | Gradient de potentiel chimique + gradient de potentiel électrique |
| Spontanéité du phénomène | Spontané | Non spontané (dépense d'énergie) | spontané | Spontané (dépense d'énergie) |
| Vitesse du phénomène | Lent | Dépend de pression appliquée | Lent | Rapide |