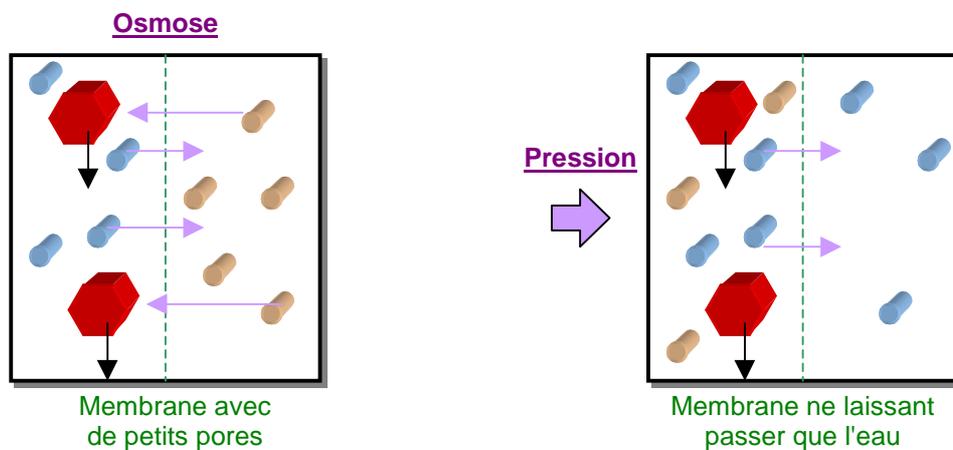


Séparation sur membrane

I Filtration

A. Principe

La filtration consiste à séparer des molécules en fonction de leur taille, en faisant passer la solution à travers une membrane passive qui possède des pores microscopiques. La taille de ces pores peuvent varier : en **microfiltration**, ils font *entre 0,22 μm et 0,45 μm* de diamètre ; en **ultrafiltration** il font *jusqu'à 25 \AA* .



Osmose

Membrane avec de petits pores

Pression

Membrane ne laissant passer que l'eau

Dialyse

Les concentrations des petites molécules sont mises en équilibre avec une autre solution.

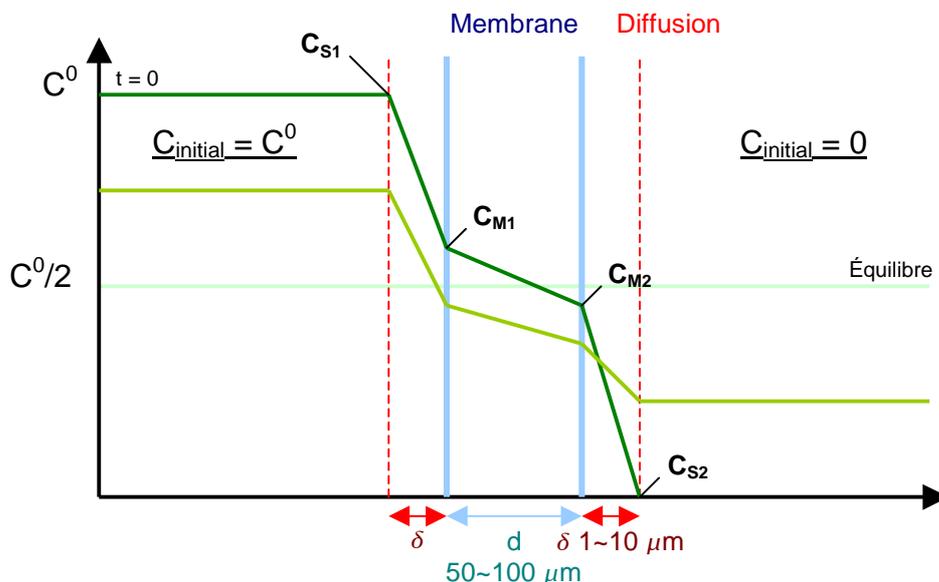
Osmose inverse

Par pression, on pousse les molécules d'eau à se séparer de la solution.

On peut encore diminuer la taille des pores à $1\text{--}5 \text{\AA}$, en utilisant l'**osmose inverse** ou la **dialyse** ; on parle de **nanofiltration**.

La membrane doit être **inerte**, c'est-à-dire qu'elle ne doit pas adsorber de molécules. On utilise le plus souvent de la cellulose, du verre fritté ou une céramique poreuse.

B. Analyse quantitative du flux



Il n'y a pas d'accumulation, le flux est donc constant dans tous les compartiments :

$$J = -D_S \frac{C_{M1} - C_{S1}}{\delta} = -D_M \frac{C_{M2} - C_{M1}}{d} = -D_S \frac{C_{S2} - C_{M2}}{\delta}$$

À $t = 0$, $C_{M2} = 0$ et $C_{M1} = C^0$, on a donc :

$$J^0 = D_S \frac{C_{M2}}{\delta} \Leftrightarrow C_{M2} = \frac{J^0 \times \delta}{D_S}$$

$$J^0 = -D_M \frac{C_{M2} - C_{M1}}{d} = -D_M \frac{\frac{J^0 \times \delta}{D_S} - C_{M1}}{d} \Leftrightarrow C_{M1} = J^0 \left(\frac{d}{D_M} + \frac{\delta}{D_S} \right)$$

$$J^0 = -D_S \frac{C_{M1} - C^0}{\delta} = -D_S \frac{J^0 \left(\frac{d}{D_M} + \frac{\delta}{D_S} \right) - C^0}{\delta}$$

$$\Leftrightarrow J^0 \left(\frac{\delta}{D_S} + \frac{d}{D_M} + \frac{\delta}{D_S} \right) = C^0$$

Soit

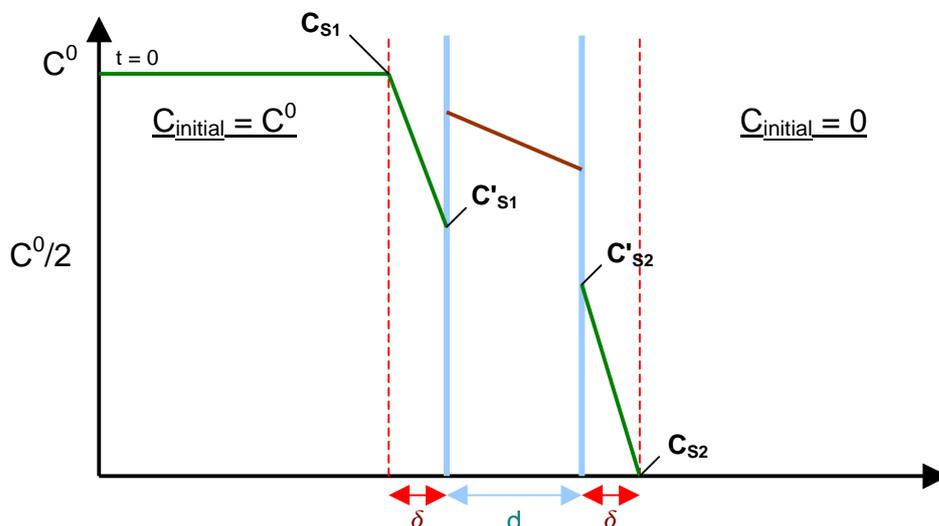
$$\Rightarrow J^0 = \frac{C^0}{\frac{2\delta}{D_S} + \frac{d}{D_M}}$$

Ainsi pour augmenter le flux, sans toucher aux solutions, on peut augmenter l'agitation pour diminuer δ ou diminuer l'épaisseur de la membrane pour diminuer d .

C. Membrane active

Dans le cas d'une membrane active, celle-ci retient certaines molécules du soluté. On définit une constante de partage :

$$P = \frac{C_{\text{membrane}}}{C_{\text{solution}}} \neq 1$$



$$\Rightarrow J^0 = \frac{C^0}{\frac{2\delta}{D_S} + \frac{d}{P \times D_M}}$$

Cette fois-ci on trouve que la constante de partage joue sur la valeur du flux. Si la membrane possède une **bonne affinité avec le soluté** ($P > 1$), le **flux est plus important**. Mais si la membrane a tendance à **repousser le soluté** ($P < 1$), le **flux diminue**, jusqu'à interdire le passage d'un soluté.

II_ Électrodialyse

A. Principe

Les méthodes précédentes sont très lentes car on doit attendre la formation d'un équilibre. De plus pour obtenir une bonne séparation, il faut renouveler assez souvent l'eau d'extraction.

L'électrodialyse est une méthode plus rapide qui va jouer à la fois sur la **diffusion**, mais aussi sur la **migration** des espèces, ainsi que sur leur **transformations électrolytiques**.

On place une membrane inerte entre les deux électrodes, qui rend la **diffusion tellement lente** qu'on la considère nulle. Elle doit laisser passer certains ions pour permettre le passage du courant (et permettre la séparation accessoirement). Les ions ne circulent donc que **par migration**.

Le **transport** d'un soluté définit la fraction d'un soluté transporté par migration. Il dépend de la conductivité des ions.

$$t_{H^+} + t_{Cl^-} = 1$$

$$t_{Cl^-} = \frac{\lambda_{Cl^-}}{\lambda_{Cl^-} + \lambda_{H^+}}$$

Soit $t_{Cl^-} = 0,2$ on a donc 2 Cl^- et 8 H^+ transportés par migration tous les 10 électrons.

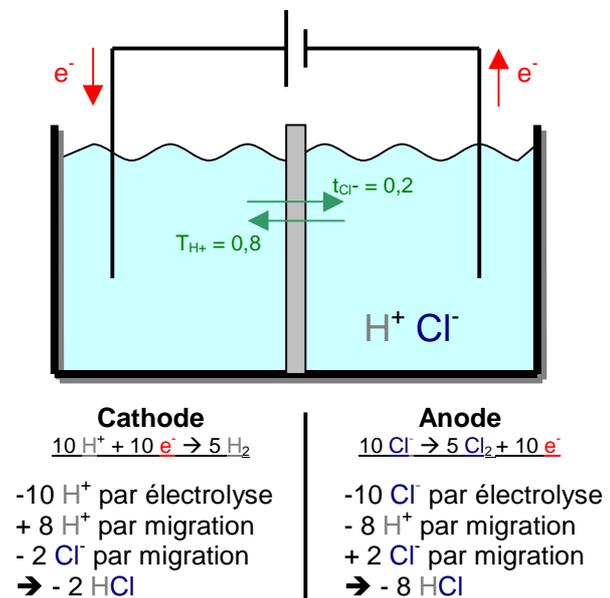
La consommation en électrolyte est différente de chaque côté de la membrane ; on crée alors une différence de concentration de chaque côté.

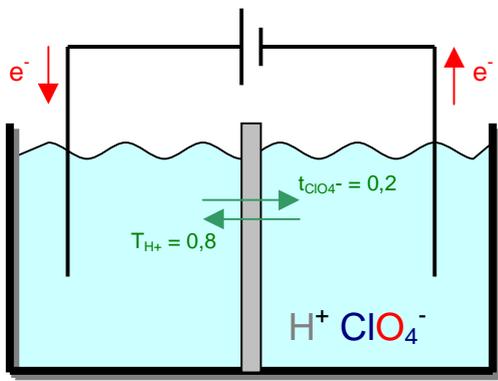
B. Membrane active

Avec une membrane active on modifie cette séparation. Il est alors possible de grandement accélérer la séparation ou de la stopper totalement.

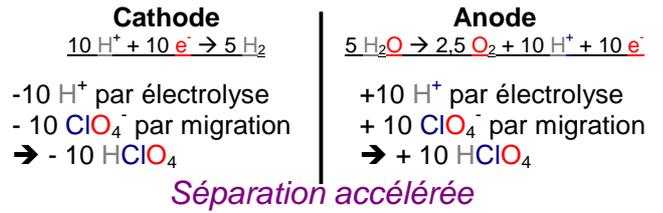
Un exemple avec $HClO_4$.

Remarque : on ne connaît pas de membrane capable de limiter le passage de molécules neutres. Pour limiter la diffusion, on peut faire une électrolyse plus rapide.

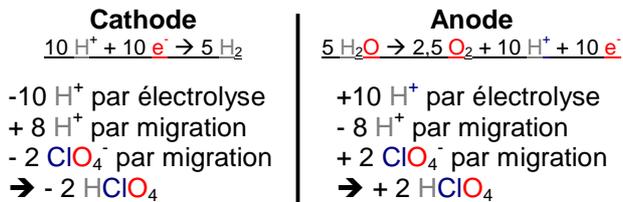




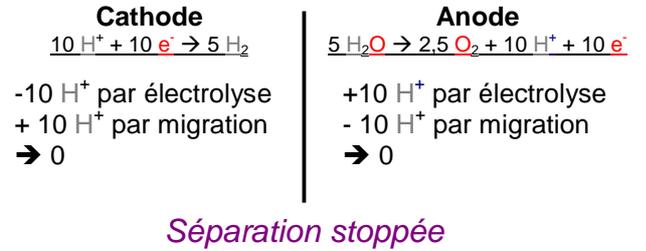
Membrane active : $t_{H^+} = 0$



Membrane passive



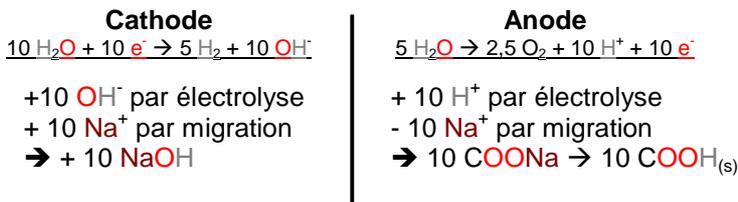
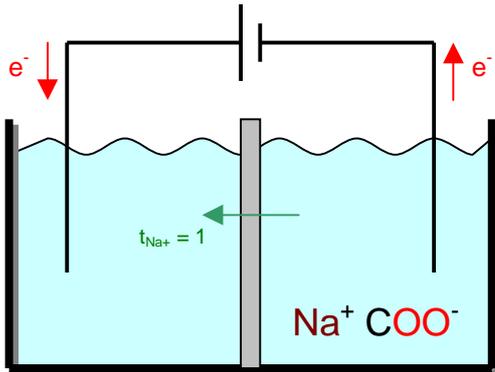
Membrane active : $t_{Cl^-} = 0$



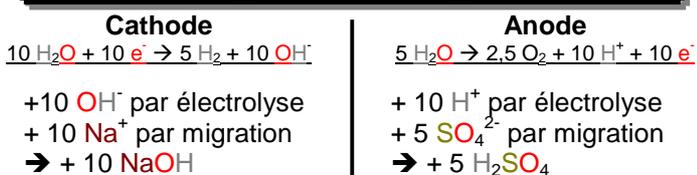
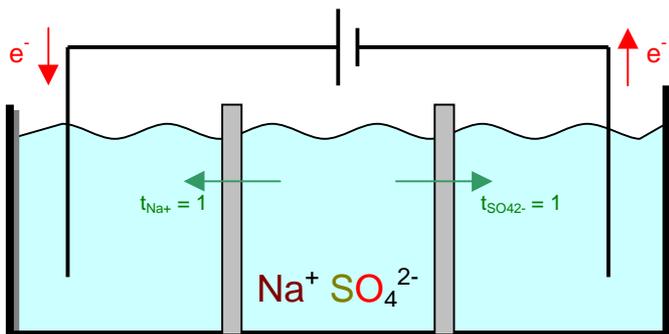
III Applications

A. Protonation d'un carboxylate

La membrane retient les anions.



B. Production de soude et d'acide sulfurique



C. Analyse conductimétrique

Lorsqu'un électrolyte est en très faible quantité devant un autre électrolyte, on ne peut pas le repérer par conductimétrie. Il faut alors placer un **mécanisme supprimeur** en amont pour diminuer la concentration d'un des deux électrolytes.

