

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche
Scientifique.

Université Ibn Khaldoun Tiaret
Faculté de Science de la Matière
Département de Chimie.

Polycopié de :

Méthodes de séparation :
cours , exercices.

Presenté par : Dr . BOUMETHRED Torkia

Année Universitaire : 2018 /2019

Avant propos

Le présent polycopié est destiné aux étudiants de deuxième année des filières scientifiques et techniques des universités et écoles d'ingénieurs. Il répond au programme officiel du module ' Techniques d'analyse physico – chimie I ' enseigné en deuxième année LMD de filière Sciences de la Matière

Les notions de techniques de separation des mélanges homogènes et hétérogènes tels que decantation, filtration, centrifugation, chromatographie, les méthodes de séparation membranaire ainsi que la separation par changement d'état tels que la sublimation et la distillation) ont été détaillées dans ce polycopié accompagnés d'exercices d'applications qui sont donnés a la fin de chaque chapitre sans solution sont laissés à la réflexion des étudiants.

Le polycopié est cloturé par des sujets d'examens en technique d'analyse physico- chimie I , qui ont lieu en deuxième année SM de l' université Ibn Khaldoun de Tiaret. Il permet aux nouveaux étudiants de se familiariser avec les examens du meme niveau et leur permet une bonne préparation aux examens.

Ce polycopié contient une synthèse des cours que j'ai assuré depuis 2014 à ce jour

1.Rappels

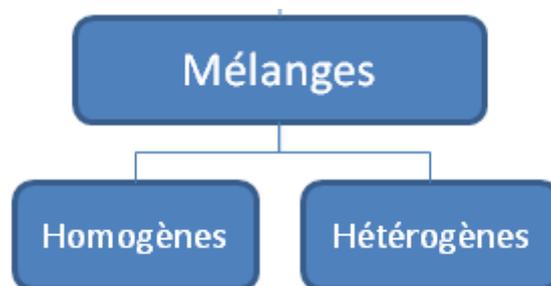
1.1Quelques définitions

a-Mélange : est l'association de plusieurs substances ; les propriétés d'un mélange dependent des substances qui le composent.

1-1Melange hétérogène : est un mélange dans lequel deux ou plusieurs phases sont visibles , trois caractéristiques sont propres aux melanges hétérogènes :

- a- On peut y distinguer plus qu'une phase.
- b- Les substancesont repartisd'une manière non uniforme
- c- Les proprités ne sont pas identique en tout point du mélange

b-Mélange homogène : est le contraire d'un mélange hétérogène : c'est un mélange dont on ne peut distinguer les différents constituants à l'œil nu après agitation.



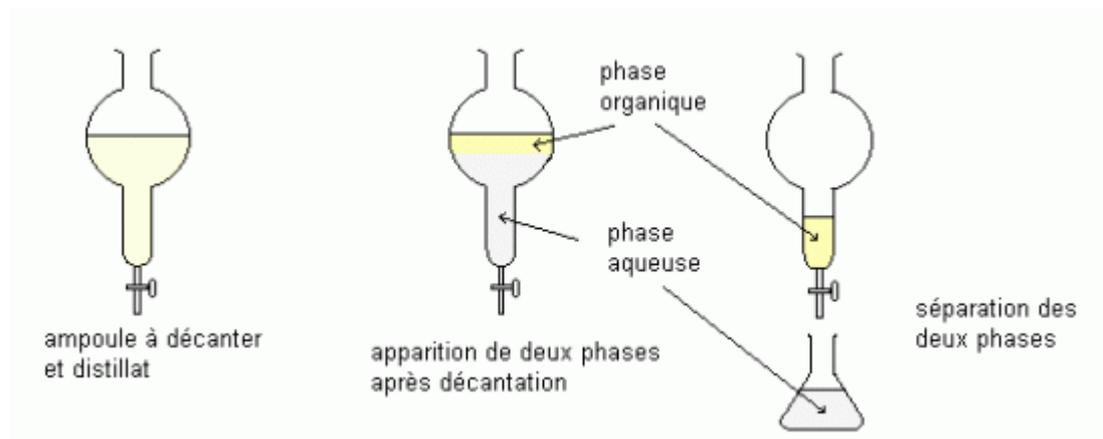
2.Separation par decantation

C'est une technique de separation consiste à laisser au repos un melange hétérogène liquide-liquide ou solide –liquide afin que les differents constituant se separent.

Principe : separer les constituants d'un melange hétérogene « liquide –lique » ou « solide – liquide » par l'action de la gravité , le matériel de base utilisé bécher, éprouvette et ampoule à decanter.

a. Cas d'un mélange liquide-liquide

On laisse reposer le mélange hétérogène dans une ampoule à décanter (voir figure) le liquide moins dense se déplace vers le haut et l'autre reste en bas va s'écouler en ouvrant le robinet de l'ampoule à décanter.



Separation liquide –liquide

b. Cas d'un mélange solide-liquide

La décantation peut aussi séparer des particules solides en suspension d'un liquide se qui nomme sédimentation, une fois que les particules se déposent au fond du récipient, on verse doucement le liquide qui surnage dans un autre récipient, la partie qui reste s'appelle sédiment.



Lors d'une décantation, les particules en suspension se déposent au fond du récipient avec une vitesse de sédimentation. La séparation obtenue est parfois partielle, il

existe trois forces qui agissent sur la particule solide tels que : la poussée d'Archimède , le poids et la force de frottement

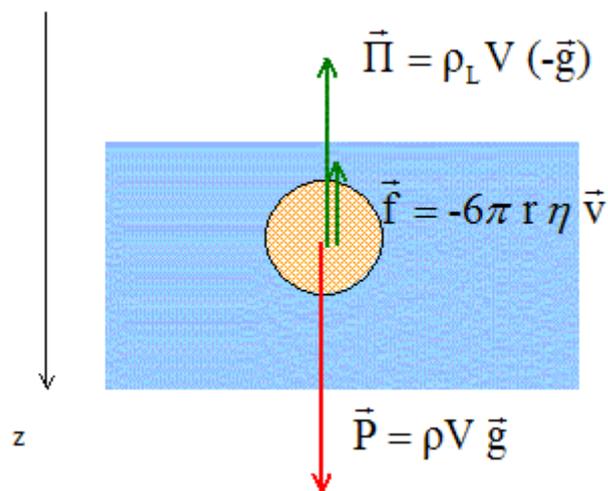
C.Vitesse de sedimentation :

Lorsqu'on met une particule solide de rayon r dans un liquide de viscosité , on aura trois forces qui interviennent tel que :

\vec{P} Correspond au poids.

$\vec{\pi}$ Correspond à la force de frottement.

\vec{F} Correspond à la poussée d'Archimède



La **loi de Stokes**, nommée en l'honneur de George Stokes est une loi donnant la force de frottements d'un fluide sur une sphère en déplacement dans un fluide. Si le nombre de Reynolds est inférieur à 0,1 (écoulement rampant), et si la sphère est suffisamment loin de tout obstacle ou paroi latérale (on considère une paroi éloignée d'au moins dix fois le rayon de la sphère). Alors la force qui s'exerce sur une sphère de rayon r est

$$\vec{F} = -6\pi\eta r \vec{v}, \text{ où } \eta \text{ est la viscosité du fluide (en } Pa.s)$$

Cette loi est utilisée pour calculer la vitesse de sédimentation, et ainsi mesurer les viscosités des liquides, et analyser les particules en suspension.

$$v = \frac{2r^2 g \Delta(\rho)}{9\eta}, \text{ avec :}$$

- v , vitesse limite de chute (en m/s)
- r , rayon de la sphère (en m)
- g , accélération (m/s^2)
- $\Delta(\rho) = \rho_p - \rho_f$, différence de la masse volumique entre la particule et le fluide (en kg/m^3)
- η , viscosité du fluide (en $Pa.s$)

2. Séparation par centrifugation

2.1. Définition

La centrifugation est une opération de séparation mécanique, par action de la force centrifuge, de deux à trois phases entraînées dans un mouvement de rotation. On peut séparer deux phases liquides, une phase solide en suspension dans une phase liquide, voir deux phases liquides contenant une phase solide.

Dans le cadre du traitement de déchets, elle est utilisée afin de séparer les diverses phases en vue d'un traitement spécifique. Par exemple, des boues humides ainsi traitées donneront une phase liquide et des boues sèches qui iront chacune sur une chaîne de traitement particulière (épuration pour la phase aqueuses et valorisation pour les boues).

2.2. Principe

Si on laisse reposer une suspension solide dans une phase liquide, on observe que les particules, sous l'action de la pesanteur et de la poussée d'Archimède, tendent à tomber vers le fond ou à remonter vers la surface selon leur densité et leur taille. Ce procédé, la décantation, est cependant relativement lent pour les très fines particules (sensibles à l'agitation thermique) et les liquides particulièrement visqueux.

On a donc eu l'idée de découpler le pouvoir séparateur du champ de pesanteur vertical en lui substituant un champ centrifuge radial. Il s'agit donc d'entraîner un appareil (le "bol") à grande vitesse, en rotation autour d'un axe. Son accélération, proportionnelle à la distance à l'axe de rotation, varie comme le carré de la vitesse. À 10 000 tr/mn, on obtient, à 10 cm de l'axe, une accélération mille fois plus grande que celle de la pesanteur. Dans le cadre du traitement des effluents, le coefficient de

centrifugation se situe en général autour de 10 000 g. On peut agir sur plusieurs paramètres pour augmenter l'efficacité de la centrifugation :

- le diamètre des particules, en utilisant des flocculants.
- la différence de densité.
- la viscosité du fluide, qui diminue avec l'élévation de la température.
- la surface de base du bol.
- la vitesse de rotation, qui laisse la plus grande latitude de réglage.

$$v_z = \frac{D^2 \Delta \rho}{18 \eta} r \omega^2 \text{ et } \omega = \frac{\pi N}{30}$$

avec :

D : diamètre de particule (la particule est supposée sphérique)

$\Delta \rho$: différence de masses volumiques

η : viscosité dynamique du fluide

ω^2 : accélération centrifuge



Exemples d'applications

- 5.1 - Boissons
- 5.2 - Laiterie
- 5.3 - Raffinage des huiles et des matières grasses
- 5.4 - Extraction des huiles et des matières grasses
- 5.6 - Biotechnologie industrielle

- **Principaux avantages :**
 - c'est un process continu ;
 - les pertes de matières sont réduites ;
 - le contact avec les composants indésirables est limité ;
 - le risque d'oxydation est moins important ;
 - la consommation de CO₂ et de SO₂ est réduite ;
 - les lies obtenues sont moins volumineuses et plus concentrées ;
 - le nettoyage en place (NEP) est facile.

3.Séparation par filtration

La filtration est un procédé de séparation permettant de séparer les constituants d'un mélange qui possède une phase liquide et une phase solide au travers d'un milieu poreux.

L'utilisation d'un filtre permet de retenir les particules du mélange hétérogène qui sont plus grosses que les trous du filtre (porosité). Le liquide ayant subi la filtration est nommé **filtrat** ou **perméat**, tandis que la fraction retenue par le filtre est nommé **résidu**, **rétenant** ou **gâteau**.

Pour réaliser une filtration simple , il faut un filtre et un dispositif pour le soutenir : le porte-filtre. La plupart du temps en chimie, on utilise un entonnoir.

Voici une photo d'un montage de filtration et le schéma correspondant :

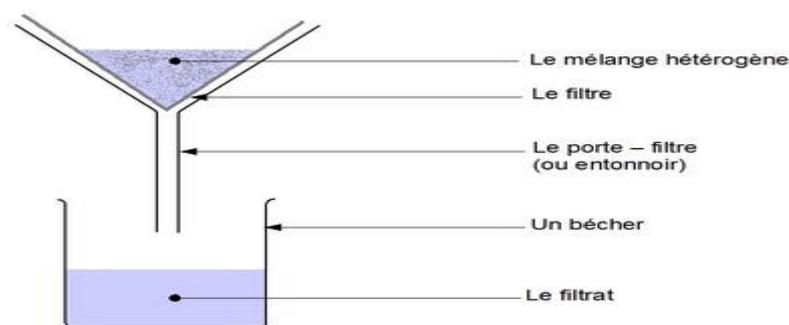


Schéma d'un montage de filtration

Le liquide limpide obtenu à la fin de la filtration est appelé le filtrat. Le solide qui reste dans le filtre est appelé le résidu solide ou gâteau.

3.1Définition des principaux termes liés à la filtration

- **Suspension** : solution contenant le liquide et le solide alimentant l'unité de filtration
- **Filtrat** : solution contenant le liquide sans les particules solides retenues lors de la filtration. Certaines particules de petite taille peuvent néanmoins traverser le filtre, selon les cas.
- **Gâteau** : solide accumulé sur le filtre support lors de la filtration. Ce gâteau contient également entre les particules solides du liquide constituant la suspension.
- **Colmatage** : se dit d'un filtre lorsque les particules finissent par boucher les pores du filtre, conduisant à une baisse importante de débit de filtration. Le colmatage peut être réversible ou irréversible.
- **Lavage du gâteau** : opération consistant à éliminer le liquide qui imprègne le gâteau, en le remplaçant par une solution de lavage (par exemple de l'eau) en fin d'un cycle de filtration.
- **Contre-lavage** : opération consistant à séparer le gâteau ou le solide retenu du média filtrant par circulation de liquide (ou de gaz) à contre courant au travers du filtre.
- **Essorage** : opération de mise en rotation du gâteau afin d'éliminer le liquide qu'il contient (liquide de lavage ou suspension d'alimentation), avant une éventuelle opération de séchage.
- **Séchage** : opération consistant à éliminer le liquide résiduel contenu dans le solide par circulation d'un gaz, en générale de l'air.
- **Filtration sur support** : une toile filtrante (ou membrane poreuse) possédant des orifices de taille inférieure aux particules solides à filtrer assure la retenue du solide, qui forme ainsi un gâteau. Le liquide traverse le gâteau et le média, et donne un filtrat plus ou moins exempt de particules solides.
- **Filtration sur précouche** : le média filtrant a dans ce cas des orifices de taille supérieure aux particules à filtrer. Néanmoins certaines particules (tailles et formes diverses) sont retenues et après une courte période, une couche de solide se forme assurant la filtration à la taille requise. On parle alors de filtration sur précouche. La solution ayant servi à former la précouche, non complètement clarifiée, peut-être recyclée.
- **Filtration sur masse poreuse**, ou filtration en profondeur : la filtration des particules solides s'effectue au travers d'un lit assez épais, par exemple de

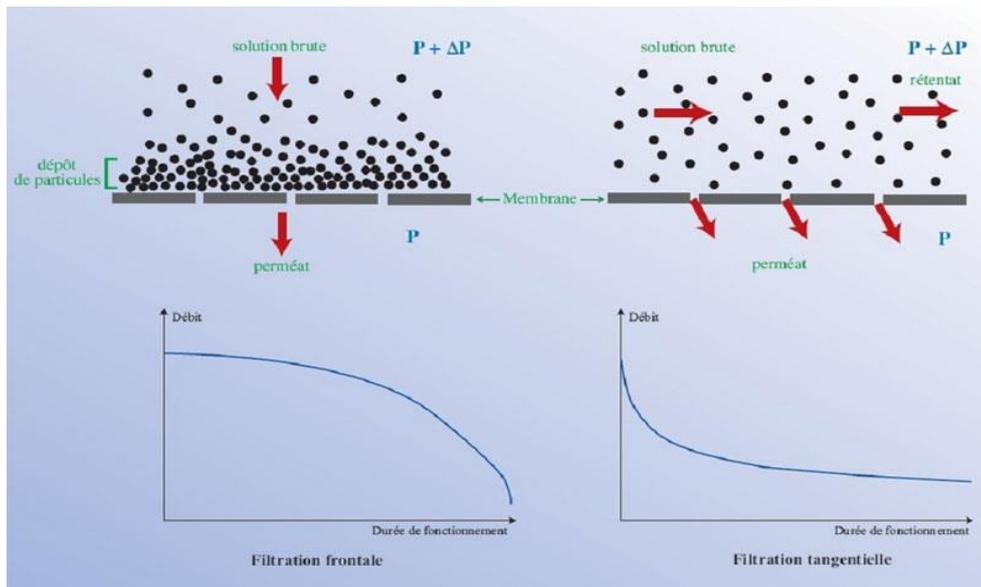
sable, de papier ou de feutre. Au cours de leurs trajet forcément sinueux, les particules en suspension heurtent celles du lit et s'y accroche progressivement. Il y a alors accumulation de solide en profondeur, sans formation de gâteau. Lorsque le lit est saturé, soit il y a perçage (des particules solides finissent par traverser le lit, soit il y a colmatage. Dans le cas d'un filtre à sable, un contre-lavage avec mise en fluidisation du lit permet de recommencer un cycle de filtration.

- **Filtration sous pression, sous vide, par gravité** : pour traverser le lit filtrant, la suspension a besoin d'une différence de pression de part et d'autre du média filtrant. Cette différence de pression (qui est la perte de charge au travers du filtre), peut être assurée soit par mise sous pression du filtre côté suspension, soit par mise sous vide en aval du filtre (côté filtrat), soit encore par gravité, la hauteur du lit et de la suspension donnant un certain rgh.
- **Filtres clarificateurs** : leur objectif est de clarifier le liquide dont la teneur initiale en solide est en général inférieure à 0.15%. Les débits traités sont important devant la quantité de solide retenu.

3.2 Techniques de filtrations :

A l'échelle industriel, il existe deux principales techniques de filtration :

- **La filtration frontale**, la plus connue, consiste à faire passer le fluide à filtrer perpendiculairement à la surface du filtre. C'est la technique employée par exemple pour les filtres à café. Les particules étant retenues par le filtre, cette technique est limitée par l'accumulation des particules à sa surface, qui finissent peu à peu par le boucher (colmatage).
- **La filtration tangentielle**, au contraire, consiste à faire passer le fluide tangentiellement à la surface du filtre. C'est la pression du fluide qui permet à celui-ci de traverser le filtre. Les particules, dans ce cas, restent dans le flux de circulation tangentielle, et le bouchage s'effectue ainsi beaucoup moins vite. Cependant, cette technique est réservée à la filtration des très petites particules, d'une taille allant du nanomètre jusqu'au micromètre.



filtration frontale

filtration tangentielle

3.3 Mécanismes de filtration

Trois mécanismes principaux interviennent successivement : capture, fixation et détachement. Leur importance dépend des caractéristiques des particules à retenir et du matériau filtrant mis en œuvre.

3.3.1 Mécanismes de capture

Ils sont essentiellement de deux natures :

- **tamissage mécanique** : il s'agit de la rétention des particules plus grosses que la maille du filtre ou que celle des éléments déjà déposés formant eux-mêmes matériau filtrant. Ce phénomène intervient d'autant plus que la maille du matériau filtrant est plus fine : il est de peu d'importance pour un lit filtrant composé de matériau relativement grossier, en revanche il est prépondérant dans une filtration sur support mince : tamis, manchon filtrant...
- **rétention dans les espaces intergranulaires** : la taille de la particule comparée à celle des pores, pourrait lui permettre de traverser le matériau

filtrant sans être arrêtée et pourtant, lors de sa trajectoire tortueuse dans le lit, des zones de moindre courant et des contacts particule/matériau vont permettre sa capture. C'est un mécanisme très important dans la filtration en profondeur.

3.3.2 Mécanismes de fixation

La fixation des particules à la surface du matériau filtrant est favorisée par une faible vitesse d'écoulement. Elle est due à des forces d'origine physique (coincement, cohésion...) et à des forces d'adsorption, principalement les forces de Van der Waals.

3.3.3 Mécanismes de détachement

Sous l'action des mécanismes précédents, il se produit une diminution de l'espace entre les parois du matériau recouvertes de particules déjà déposées. Il y a alors augmentation de la vitesse d'écoulement intergranulaire. Les dépôts déjà retenus peuvent alors se détacher partiellement et être entraînés plus avant dans le matériau filtrant (**progression du « front de filtration »**) ou même dans le filtrat (**« crevaision »**).

Les particules solides contenues dans un liquide et les particules colloïdales plus ou moins floclées n'ont pas du tout les mêmes caractéristiques et ne réagissent pas dans la même proportion aux divers mécanismes précédents. La filtration directe d'un liquide dont les matières en suspension conservent leur état et éventuellement leur charge électrique est donc très différente de la filtration d'un liquide coagulé.

3.4 Choix du mode de filtration

Le choix entre les divers types de filtration sur support ou sur lit granulaire dépend de plusieurs critères :

- caractéristiques du liquide à filtrer, de ses impuretés et de leur évolution dans le temps ;
- qualité du filtrat à obtenir et tolérances admises ;
- conditions d'installation ;
- possibilités et moyens disponibles pour le lavage.

La possibilité d'un lavage aisé, efficace et économique est aussi importante dans le choix du filtre que l'obtention de la meilleure qualité de filtration, étant donné que cette dernière ne se conserve dans le temps que si le lavage permet de retrouver en début de chaque cycle les caractéristiques d'un filtre propre.

3.5 La vitesse de filtration

Le débit de filtration Q d'un liquide à travers d'un filtre de surface est directement proportionnel à la vitesse v , il est donné par la relation suivante :

$$Q = S \cdot V$$

par la loi de **Darcy** :

- où V : vitesse de filtration,
- K : perméabilité de la couche filtrante,
- ΔP : perte de charge à travers la couche filtrante,
- H : hauteur de couche considérée,
- μ : viscosité dynamique de l'eau,
- R : résistance à la filtration de la couche filtrante.

La perte de charge ΔP est proportionnelle à la vitesse de filtration V , à la viscosité dynamique de l'eau, à la hauteur de couche et inversement proportionnelle à la perméabilité du milieu filtrant (ou directement proportionnelle à la résistance de ce milieu).

3.6 Principaux types de filtres :

Les principaux filtres utilisés dans l'industrie sont résumés dans le tableau suivant :

Principe de filtration	Types de filtres	Exemples d'utilisation
Filtration par gravité	Filtre à cuve /à poche	Filtration de l'eau , de jus

Filtration sous pression	Filte presse / à cartouche	Filtration des produits cristallises
Filtration par force centrifuge	Essoreuses	Tout produit solide compressibles

3.7 Lavage. Essorage. Pressage

Après la phase de filtration sur support proprement dite, le **gâteau** devra être **lavé** pour éliminer le plus possible de filtrat contenu dans ses pores, soit pour récupérer l'essentiel de ce filtrat, soit au contraire pour obtenir un gâteau qui en sera sensiblement exempt.

L'élimination des dernières traces de filtrat hors des interstices du gâteau exigeant le passage de volumes importants de liquide de lavage, il est parfois plus intéressant de refaire une ou plusieurs filtrations après avoir remis en suspension le gâteau dans du liquide de lavage.

Souvent, on cherche également à obtenir le gâteau le moins humide possible pour réduire les frais ultérieurs de transport, séchage, etc. On prévoit alors, après les opérations de filtration et de lavage éventuel, un **essorage** du gâteau, soit **mécanique** (écrasement du gâteau par un coussin gonflé à l'air comprimé ou par accroissement important de la pression de filtration), soit par **passage de vapeur d'eau ou d'air**.

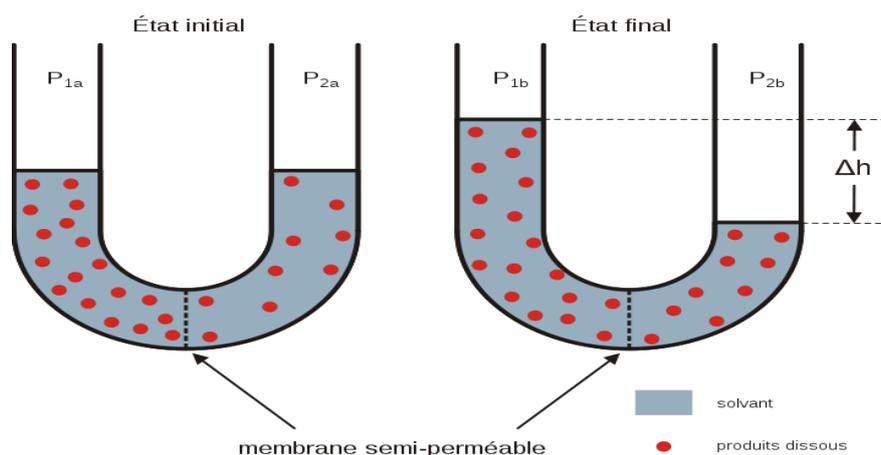
Dans les opérations de lavage et dans les opérations d'essorage par passage d'un gaz, il est nécessaire de veiller à l'absence de craquelures ou fissures dans le gâteau, à travers lesquelles se produirait un écoulement important de fluide qui ne participerait sensiblement pas au lavage ou à l'essorage.

4.Séparation membranaire

Les méthodes de séparation membranaire sont un procédé de séparation utilisant comme agent séparant une membrane synthétique qui est une couche mince de matière. L'épaisseur d'une membrane peut varier entre 100 nm et jusqu'à un peu plus de 1 cm. Elle permet l'arrêt ou le passage sélectif de certaines substances dissoutes ou non dans un mélange, entre les deux milieux qu'elle sépare. La partie du mélange retenue par la membrane est appelée rétentat (ou concentrat) alors que celle qui traverse cette dernière est appelée perméat. La séparation se fait sous l'action d'une force motrice de transfert selon un mécanisme de séparation défini. Les caractéristiques des membranes sont déterminées par deux paramètres : la perméabilité et la sélectivité.

4.1.Osmose

L'osmose est un phénomène de diffusion de la matière, mis en évidence lorsque des molécules de solvant traversent une membrane semi-perméable séparant deux solutions dont les concentrations en soluté sont différentes ; le transfert global de solvant se fait alors de la solution la moins concentrée (milieu hypotonique) vers la solution la plus concentrée (milieu hypertonique) jusqu'à l'équilibre (milieux isotoniques).



Principe de l'osmose

4.1.1 La loi de la pression osmotique :

La loi de l'osmotique est donnée selon l'équation suivante :

$$\pi = RT \frac{C}{M}$$

π = pression osmotique en Pa (N/m²)

C = concentration pondérale du soluté

M = masse molaire

T = température absolue

R = constante des gaz parfaits

4.1.2 Osmose inverse

Comme son nom l'indique osmose inverse (OI) résulte d'une osmose naturelle (directe) mais inversé par une pression extérieure supérieure à la pression osmotique d'où la migration de l'eau se fait dans le sens inverse.

Le procédé d'osmose inverse utilise une membrane semi-perméable afin de séparer les solides dissous, la matière organique, les virus et bactéries de l'eau. Le procédé est dit "inverse" car il nécessite une pression suffisante pour 'forcer' l'eau pure à passer à travers la membrane. Ce procédé abouti à de très bons résultats, car il peut éliminer de 95 à 99% des particules solides dissoutes et 99% des micro-organismes.

4.1.3 Les membranes

Une bonne membrane est à la fois perméable, sélective et résistante au choc thermique ou mécanique et au produit chimique.

Il existe différents types de membranes liés au matériau avec lequel, elles sont façonnées.

a) Membranes Organiques

Les membranes à base de polymères comptent parmi les plus utilisées dans les installations de dessalement en fonctionnement. Plusieurs polymères différents sont utilisés pour être adaptés au seuil de coupure des poids moléculaires, pour obtenir la résistance au colmatage désirée ou le rendement voulu. Les matériaux les plus usités pour les membranes organiques sont les polymères organiques ou naturels : acétate de cellulose, polysulfone, polyamides aromatiques, polyacrylonitrile...

Acétate de cellulose (CA) :

C'est un des premiers polymères à avoir été utilisé pour la séparation membranaire d'une solution aqueuse, c'est-à-dire les techniques d'osmose inverse et d'ultrafiltration. Son caractère hydrophile offre une bonne résistance au colmatage. Ces membranes ont une très bonne perméabilité à l'eau, elles sont peu onéreuses, et faciles à manufacturer. Cependant, ce type de membranes asymétriques est susceptible d'être comprimé sous des pressions opératoires élevées, plus spécifiquement à températures élevées, entraînant une réduction du flux de sortie. Les membranes à base d'acétate de cellulose peuvent s'hydrolyser et sont uniquement utilisables à des pH compris entre 4 et 6. Elles sont sensibles aux attaques microbiennes et subissent une dégradation pour des températures supérieures à 35°C (Buisson *et al.*, 1998).

Polyamides aromatiques (PA) :

Elles sont plus résistantes que les membranes en acétate de cellulose sur différents points : moins facilement hydrolysables, meilleure résistance aux attaques microbiennes. On peut les utiliser pour une gamme de pH comprise entre 4 et 11 et à plus hautes températures sans risquer leur dégradation prématurée. Cependant, ce type de membrane est extrêmement sensible au Chlore, se colmate beaucoup plus rapidement et laisse moins facilement passer l'eau. Ce matériel est souvent usité comme une fine couche membranaire reposant sur une couche poreuse constituée de polysulfone dans les modules de nanofiltration et d'osmose inverse (Nguyen, 1999).

Polysulfone :

Ce matériau est très intéressant puisqu'il possède d'excellentes propriétés mécaniques et une stabilité chimique importante. Il est communément utilisé pour les membranes d'ultrafiltration ou dans le cas cité précédemment. Néanmoins, son usage est déconseillé pour les phases aqueuses à cause de sa forte hydrophobicité qui entraîne un colmatage important.

Les membranes organiques sont le plus souvent utilisées car elles présentent des coûts moindres.

b) Membranes inorganiques

Les membranes peuvent aussi être préparées à partir de matériaux inorganiques tels que les céramiques, métaux, et verre. Deux principales catégories peuvent être distinguées :

Denses : elles sont constituées de métaux, hybrides organiques-inorganiques ou d'oxydes conducteurs mixtes

Poreuses : membranes céramiques

Les méthodes mises en œuvre pour réaliser ces membranes sont les procédés sol-gel, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma et la synthèse hydrothermale (Cot, 1998). Les membranes inorganiques rivalisent avec les membranes organiques pour des applications en conditions extrêmes. Elles peuvent fonctionner à des températures très élevées, la plupart des membranes métalliques résistent à des températures de 500 à 800°C, et de nombreuses membranes céramiques sont adaptées pour des usages à des températures supérieures à 1000°C.

Elles sont nettement plus résistantes aux attaques chimiques et ont une durée de vie largement supérieure (Caroia *et al.*, 2007). Cependant, ces membranes présentent de nombreux inconvénients : leur coût très onéreux, leur porosité... Pour ces raisons, les matériaux inorganiques sont très peu adoptés.

c) Membranes hybrides

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques offrent des avantages spécifiques pour la préparation de membranes exigeant une sélectivité importante et des débits

élevés, ou une résistance chimique et thermique considérable (Sforça *et al.*, 1999). On les range en deux catégories :

Premier type : seules les forces de Van Der Waals ou les liaisons hydrogène existent entre les parties organiques et inorganiques. Ces matériaux hybrides peuvent être comparés avec des micro ou nano composites dans lesquels une part (organique ou inorganique) est dispersée dans l'autre agissant comme la matrice hôte.

Second type : les liaisons covalentes entre les phases organiques et inorganiques sont présentes dans ces modèles. Il en résulte soit un matériau hybride homogène au niveau moléculaire, soit une grande aire de surface inorganique greffée de groupes organiques.

4.1.4 Applications industrielles

Les principales applications industrielles de l'osmose inverse sont

Traitement des eaux, dessalement de l'eau de mer

Extraction de protéines du lactosérum dans industrie laitière.

Les avantages de ces techniques sont :

- Operation se fait à température ambiante
- Pas d'intervention des réactifs chimiques comme agent d'extraction qui sont la source de pollution.
- Consommation énergétique faible.

4.2.Dialyse

Dialyse est un procédé de séparation par membrane des molécules ou des ions en solution au même titre que l'osmose inverse, l'ultrafiltration et l'électrodialyse. Ces techniques diffèrent par la force utilisée pour que les espèces chimiques ou les ions puissent traverser la membrane semi-perméable, c'est-à-dire la barrière relativement mince séparant deux milieux liquides. Ces forces sont :

- un gradient de pression dans l'osmose inverse, l'ultrafiltration ou encore un gradient de pression partielle lors de la diffusion des gaz à travers une membrane poreuse ;
- un gradient de potentiel électrique dans l'électrodialyse ;

L'avantage de cette dernière réside dans le fait que les séparations se font dans la majeure partie des cas à température ambiante, respectant ainsi les substances thermolabiles, sans changement de phase liquide (avantageux sur le plan énergétique) et, enfin, sans accumulation de constituants dans la membrane, ce qui permet d'envisager un fonctionnement en continu donc sans cycle de régénération. En revanche, la méthode est lente.

La distinction entre dialyse, ultrafiltration et osmose inverse, qui toutes les trois reposent sur l'utilisation d'une membrane et conduisent à la séparation des petites molécules d'avec les grosses molécules, et enfin un gradient de concentration dans la dialyse.

Dans l'appareil utilisé à l'origine, la solution à dialyser est séparée du liquide « accepteur » appelé dialysat par une membrane qui, à l'époque, était en parchemin (papier traité à l'acide sulfurique puis lavé). Les petites molécules et les ions traversent la membrane en fonction de leur taille. Par la suite, des noms différents furent proposés pour la solution à dialyser et le dialysat. En effet, la solution à dialyser est généralement appelée rétentat, pour bien indiquer qu'il y a des molécules qui ne traversent pas la membrane et sont retenues. Le côté opposé, classiquement dénommé dialysat, porte aussi le nom de diffusat, plus rarement celui de perfusat ou de perméat et, parfois, liquide de contre-dialyse dans le cas de certains automates d'analyse.

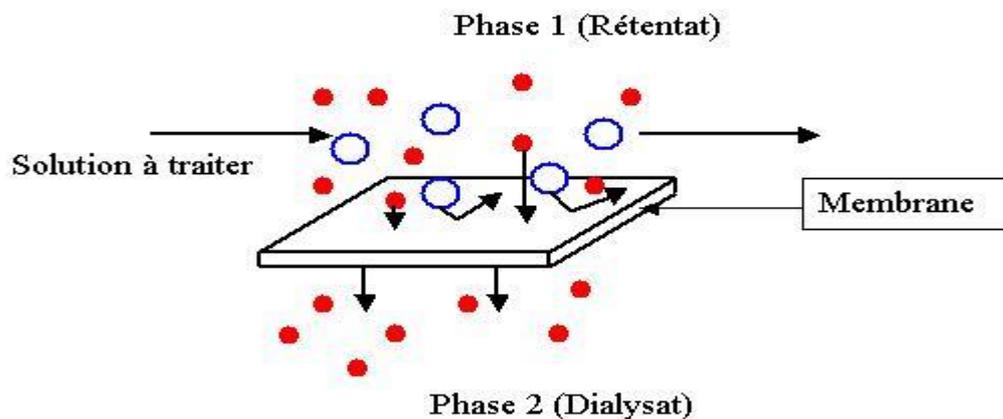


Figure 1. Notion de rétentat et de dialysat.

D'après le schéma les petites molécules traversent la membranes (dialysat) et les grosses molécules sont retenus à la surface de membrane (retentat)

Appareillage

L'étude de l'appareillage utilisé lors des opérations de dialyse, dans le domaine du laboratoire, dans celui des applications industrielles ou encore dans le domaine médical avec essentiellement l'utilisation de cette technique dans le cas de l'hémodialyse, doit faire la part des membranes et celle du contenant lui-même, qui peut varier du microdialyseur, permettant de traiter quelques dixièmes de millilitre de solution, jusqu'aux dialyseurs industriels de grande capacité. Nous aborderons en premier lieu l'étude des membranes pour lesquelles l'évolution a souvent été dictée par les besoins de l'hémodialyse.

2.1 Membranes

2.1.1 Nature

Les premières membranes utilisées étaient en parchemin, vessie de porc, porcelaine poreuse recouverte d'acide silicilique ou de gélatine imprégnée de ferrocyanure cuivrique. Les membranes les plus récentes sont celles qui dérivent de la cellulose ou de polymères de synthèse.

2.1.1.1 Membranes obtenues à partir de la cellulose

Il s'agit de ce que les utilisateurs appellent cellulose régénérée, obtenue par dissolution de la cellulose de base dans l'hydroxyde de sodium suivie de transformation en xanthate de cellulose par addition de disulfure de carbone qui conduit à une solution gélatineuse (viscose). Celle-ci est traitée une nouvelle fois par de l'hydroxyde de sodium et enfin extrudée en milieu acide sous forme de feuilles ou de tubes cylindriques. Les films ainsi obtenus portent les noms de cellulose régénérée, cellophane ou encore cellulose Visking.

Un autre procédé de fabrication consiste à dissoudre la cellulose de base dans une solution ammoniacale d'oxyde cuivrique ; la cuproamminocellulose ainsi obtenue est ensuite extrudée en milieu acide. La cellulose ainsi régénérée porte le nom de cuprophan(e) ...

Applications de la dialyse

Il n'est pas utile de présenter les applications de la dialyse dans un ordre chronologique, nous préférons les grouper en fonction des secteurs d'utilisation en abordant successivement les domaines de la biochimie, de l'analyse, du médicament, pour terminer par les applications industrielles et l'hémodialyse qui, à elle seule, représente sans doute à l'heure actuelle le secteur dans lequel les développements sont les plus importants. Au cours de la présentation de quelques-unes des méthodes, on fera encore appel à de brefs exposés théoriques qui n'ont pu trouver leur place au début de cet article.

3.1 Biochimie

C'est incontestablement dans le domaine de la biochimie que se situent les premiers essais de dialyse ; soit que celle-ci permette de dessaler une solution protéique, soit qu'on l'utilise pour débarrasser la solution à analyser de ses protéines. On peut donc

envisager par ce procédé la purification des molécules protéiques, des polypeptides, des peptides, des enzymes et des hormones. À l'inverse, il peut être intéressant de débarrasser l'échantillon de sa matrice protéique ; ainsi, dans le cas des analyses automatisées avec l'Auto Analyseur Technicon[®], la dialyse est-elle utilisée pour cette séparation . Il est possible de concentrer des solutions protéiques par dialyse inverse. Citons aussi, dans le...

Conclusion

Comme nous l'évoquions au début de cet article, la dialyse ne nécessite, pour réaliser des séparations, qu'un gradient de concentration et n'entraîne aucune consommation d'énergie. Elle présente de plus l'avantage de ne pas provoquer d'accumulation de constituants dans la membrane, ce qui permet d'envisager un fonctionnement en continu. Cependant, elle présente un grave inconvénient, celui de sa lenteur. Il est certes possible, sur le plan industriel, d'accélérer le procédé de séparation par membranes en couplant à la dialyse une surpression (osmose inverse) ou un champ électrique (électrodialyse) mais il ne s'agit plus à proprement parler de dialyse.

Si les applications industrielles n'ont pas l'importance que permettait de prévoir le faible coût de l'opération et la possibilité d'opérer en continu, d'autres applications pour lesquelles le temps n'est pas un facteur primordial sont encore très utilisées, en particulier :

- les applications en biologie ;
- l'étude de la liaison des médicaments aux protéines qui nécessite dans ce cas un investissement négligeable par rapport à l'acquisition d'une ultracentrifugeuse ;
- mais, c'est incontestablement dans le cas de l'hémodialyse que les applications sont très nombreuses et quotidiennes. Les recherches ont conduit à la réalisation de dialyseurs à domicile. Actuellement les recherches portent essentiellement sur une meilleure sélectivité.

4.3 Domaine d'utilisation du dialyse

Citons ces deux exemples d'utilisation de la dialyse :

- dans la biochimie, purification des protéines et les débarrasser de sels minéraux
- dans la médecine, l'utilisation de dialyse pour éliminer les déchets existants dans le sang, tels que l'excès de potassium et la créatine.

5. Séparation par l'extraction

une extraction est utilisée pour extraire sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange initial, sur la base de propriétés chimiques ou physiques, l'espèce chimique recueillie après extraction s'appelle « extrait » et le reste c'est un raffinat ou résidu. Le moyen d'extraction n'est pas ou peu miscible avec les composants principaux du mélange initial, et le composé à extraire possède plus d'affinité avec le moyen d'extraction qu'avec les composants principaux du mélange initial.

L'opération d'extraction se déroule en deux parties :

- une première partie de transfert du composé à extraire entre le mélange initial et le moyen d'extraction
- une deuxième partie de séparation du moyen d'extraction du mélange principal.

Une espèce chimique est un ensemble de molécules ou d'ions tous identiques. Chaque espèce chimique est caractérisée par son nom, son aspect, sa formule chimique, et des grandeurs physiques (solubilité, masse volumique, densité).

Il existe deux types d'espèces chimiques : - les espèces chimiques naturelles, présentes dans la nature ; - les espèces chimiques synthétiques, fabriquées par les chimistes au laboratoire (qui peuvent être identiques à certaines espèces naturelles ! (pour des raisons économiques et écologiques.) Ex : l'acide salicylique présente dans la reine des prés : espèce synthétique identique à l'espèce naturelle ; l'acide acétylsalicylique ou aspirine a été inventée par l'homme.

Ex : Le menthol, la chlorophylle ou la vitamine C peuvent être extraits de plantes ou d'agrumes. L'indigo, l'éthanol, la vanilline sont des espèces chimiques d'origine naturelle pouvant être synthétisée)

5.1 CARACTERISTIQUES PHYSIQUES D'UNE ESPECE CHIMIQUE

- **La solubilité :** (Mélangée à un solvant donné, une espèce chimique va plus ou moins s'y dissoudre, voire former un mélange hétérogène si elle y est non soluble.) La solubilité d'une espèce chimique dans un solvant, exprimée en g.L^{-1} , est la masse maximale d'une espèce chimique dissoute dans un volume de solvant donné, à une température donnée. Ex : solubilité du sel : 350 g.L^{-1} . La solubilité d'une espèce dépend de la température et du solvant : Souvent la solubilité augmente à chaud Ex: dissolution du sucre dans une boisson chaude. La solubilité du jaune de tartrazine, un colorant alimentaire, est de $0,11 \text{ g.L}^{-1}$ dans l'eau. Elle est dix fois moindre dans l'éthanol. La solubilité du diiode dans le cyclohexane est de 28 g.L^{-1} à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, et plus du double à $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Solution saturée : une solution est obtenue par dissolution d'un soluté dans un solvant. La solution est saturée lorsque le soluté introduit ne peut plus se dissoudre et forme un dépôt. Le mélange devient hétérogène : c'est la saturation.

Une espèce chimique dont la solubilité dans un solvant est presque nulle est qualifiée de non soluble dans ce solvant. Le mélange résultant est toujours hétérogène. La solubilité dans l'eau du sulfate de cuivre, CuSO_4 , est de $31,7 \text{ g.L}^{-1}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui signifie que le mélange d'une masse inférieure à $31,7 \text{ g}$ de sulfate de cuivre dans 1000 ml d'eau est homogène. Si la masse dépasse $31,7 \text{ g}$ pour le même volume d'eau, la solution est saturée et l'excès de sulfate de cuivre ne peut plus être dissous par l'eau : le mélange formé est alors hétérogène.

- **Masse volumique** Mesure expérimentale : La masse volumique d'une espèce chimique se note ρ . Elle est égale à la masse par unité de volume de cette espèce chimique. Elle est définie par le quotient de la

masse m d'un échantillon d'une espèce chimique par le volume V qu'occupe l'échantillon. Unité usuelle : : g.cm^{-3} , g.L^{-1} , kg.m^{-3} (S.I.)

Ex : ρ s'exprime en g.cm^{-3} si m en g et V en cm^3 . Ex : la masse volumique de l'eau est $1,0 \text{ kg.L}^{-1} = 1,0 \text{ g.cm}^{-3} = 1,0.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

- **Densité** : La densité d'un corps liquide ou solide est égal au quotient de sa masse volumique par la masse volumique de l'eau, dans les mêmes conditions de température et de pression. d est une grandeur sans unité.

5.2.Extraction solide-liquide

Lorsque l'espèce chimique à extraire est initialement présente dans un solide exemple une plante, la solubilisation peut être effectuée par différentes méthodes tels que : macération décoction et infusion.

1) L'infusion

L'infusion s'applique surtout sur les plantes ou fleurs fragiles, qui ne supporteraient pas une montée en température trop importante (plus de 90°).

En pratique, **on verse sur les fleurs, feuilles ou autres parties de la plante une eau frémissante ($90/95^\circ$)** et on laisse infuser durant 10 à 15 minutes selon la plante.

On filtre ensuite le mélange.

Les composants de la plante auront été extraits.

2) La décoction

Pour faire une décoction **on place les plantes dans une casserole remplie d'eau et on porte le mélange à ébullition**. On garde ce mélange à ébullition durant deux à quinze minutes (parfois plus selon la plante).

On laisse tiédir le mélange, puis on le filtre avant utilisation.

On utilise plus généralement cette méthode pour les graines, racines et écorces.

3) La macération

Lorsqu'on travaille avec des plantes fragiles, **l'infusion ou la décoction peuvent détruire les composés actifs du végétal** à cause de la température élevée.

C'est là que la macération devient intéressante.

Le procédé de macération permet d'extraire les composants liposolubles de la plante.

Concrètement, on place le végétal (fleur, fruit, poudre, ...) dans un récipient rempli d'eau

(macérât aqueux), d'huile (macérât huileux), de glycérine (macérât glycérolé, ou d'alcool (macération alcoolique).

Le récipient doit être fermé et **conservé ainsi plusieurs semaines** (4 à 6 semaines), le temps que la plante macère. Il faut tourner le récipient régulièrement.

Il est donc facile d'utiliser les composés actifs des plantes que vous aurez ramassées ou achetées. Pour les dosages et l'utilisation, vous pouvez demander conseil à votre pharmacien, phytothérapeute, médecin ou herboriste.

5.3.Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide :Principe :Si l'espèce chimique est en solution dans l'eau, elle est difficilement récupérable, l'eau ne s'évapore pas facilement. En utilisant un solvant organique dans lequel la substance est très soluble(beaucoup plus que dans l'eau), celle-ci va passer de l'eau au solvant organique. Il faut impérativement que l'eau et le solvant organique ne soit pas miscibles.

Donc L'extraction liquide-liquide repose sur la différence d'affinité d'un soluté entre deux phases liquides non-miscibles. Considérons un soluté A en solution dans l'eau à extraire par une phase organique non-miscible à l'eau. Lorsque les deux phases liquides sont en contact il s'établit l'équilibre de partage suivant pour A (figure)

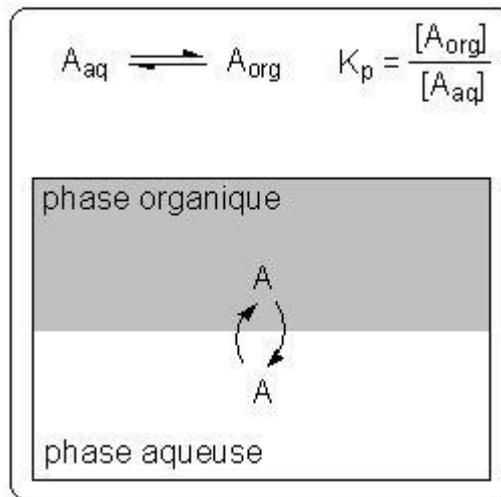


Figure . Équilibre de partage d'un soluté A entre deux phases liquides non-miscibles (aqueuse et organique)

Cet équilibre est caractérisé par une constante thermodynamique K_p appelée le coefficient de partage : $K_p = [A_{org}] / [A_{aq}]$. L'extraction sera d'autant plus efficace que le coefficient de partage est grand; on choisit, lorsque cela est possible, un solvant d'extraction dans lequel le soluté est très soluble. Nous montrons au paragraphe 3 que les extractions multiples sont plus efficaces que l'extraction simple pour un même volume de solvant.

5.4 Le choix d'un solvant d'extraction

Le solvant d'extraction répond à trois critères :

1. l'espèce à extraire doit y être soluble
2. le solvant extracteur doit être non miscible à la phase aqueuse.
3. Le solvant extracteur ne doit pas réagir à l'espèce à extraire.

5.6 Quelques exemples des solvants extracteurs

Le tableau suivant donne quelques exemples des solvants extracteur et leurs caractéristiques.

Solvant	Point d'ébullition	Masse volumique	avantage	inconvénient
Ether ethylique	95°	0.71	Facile à éliminer	Très inflammable
dichlorométhane	40°	1.33	/	Forme une émulsion et un peu toxique
Pentane	36°	0.63	/	Très inflammable
Hexane	63°	0.66	/	Très inflammable

6.Separation par chromatographie

est une technique de séparation des substances chimiques (mélange homogène liquide ou gazeux) qui repose sur des différences de comportement entre une phase mobile courante et une phase stationnaire (ou phase fixe).

On peut classer les méthodes chromatographiques d'après la nature des phases utilisées ou celle des phénomènes mis en oeuvre dans la séparation.

Selon la technique chromatographique mise en jeu, la séparation des composants entraînés par la phase mobile, résulte soit de leur adsorption et de leur désorption

successives sur la phase stationnaire, soit de leur solubilité différente dans chaque phase.

6.1 Phase mobile et phase fixe

La phase mobile en chromatographie peut être :

- soit un gaz (chromatographie en phase gazeuse), la phase mobile est alors appelée gaz vecteur ou gaz porteur ;
- soit un liquide (chromatographie sur papier, couche mince ou colonne), la phase mobile est alors appelée éluant.

La phase fixe peut être solide ou liquide. Les solides, silice ou alumine traitées, permettent la séparation des composants des mélanges grâce à leurs propriétés adsorbantes. Ils peuvent être employés comme remplissage d'une colonne (chromatographie par gravité et chromatographie à haute performance ou HPLC) ou étalés en couche mince sur une plaque de verre, d'aluminium ou sur une feuille de matière plastique (chromatographie sur couche mince ou CCM).

La phase fixe peut aussi être constituée par un liquide imprégnant un support solide ou encore par une chaîne carbonée fixée sur un support (phase greffée). Ainsi en chromatographie sur papier, la phase fixe est formée par l'eau que les molécules de cellulose du papier adsorbent, alors qu'en chromatographie en phase gazeuse, elle est constituée d'un liquide peu volatil et thermiquement stable imprégnant un granulé poreux.

6.2 Principe de la chromatographie

C'est un procédé de séparation des constituants d'un mélange.

Cette technique est qualitative et quantitative pour les composés d'une phase liquide ou gazeuse homogène.

Le principe repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscible dont l'une dite stationnaire est emprisonnée dans une colonne, ou fixée sur un support, et l'autre dite mobile qui se déplace au contact de la première.

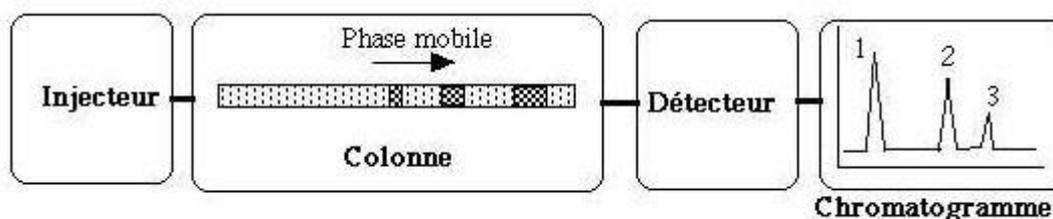
L'entraînement, à des vitesses différentes, des composés présents par la phase mobile conduit à leur séparation.

A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers la colonne.

Si la phase stationnaire a été bien choisie, les constituants du mélange, appelés généralement les solutés, sont inégalement retenus lors de la traversée de la colonne. De ce phénomène appelé rétention résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement sont différentes. Ils sont ainsi élués de la colonne les uns après les autres et donc séparés.

Un détecteur placé à la sortie de la colonne couplé à un intégrateur permet d'obtenir un tracé appelé chromatogramme. Il dirige sur l'intégrateur un signal constant appelé ligne de base en présence du fluide porteur seul ; au passage de chaque soluté séparé il conduit dans le temps à l'enregistrement d'un pic.

Dans des conditions chromatographiques données, le "temps de rétention" (temps au bout duquel un composé est élué de la colonne et détecté), caractérise qualitativement une substance. L'amplitude de ces pics, ou encore l'aire limitée par ces pics et la prolongation de la ligne de base permet de mesurer la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté.

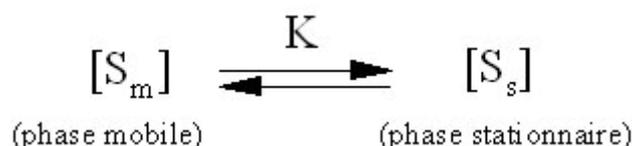


Comme l'extraction la chromatographie est une méthode basée sur la différence de solvation d'un soluté **S** entre deux phases.

1- une phase mobile (**pm**) qui est un fluide qui traverse la colonne (pour Tswett = éther de pétrole.)

2- une phase stationnaire (**ps**) qui est une substance fixée sur la colonne (pour Tswett = carbonate de calcium.)

Avec l'équilibre suivant :



On a toujours $[S_m] \ll [S_s]$, d'où $K \gg 1$ suivant la valeur de **K** le produit sera plus ou moins retenu sur la colonne, il sera "élué" plus ou moins rapidement.

Les répartitions différentes des solutés entre la phase mobile et la phase stationnaire

viennent d'adsorptions différenciées des produits.

A l'origine de ces phénomènes d'adsorption, il a des paramètres physiques (taille des particules, porosité, surface spécifique...) et des paramètres chimiques (interactions intermoléculaires comme les liaisons hydrogène, liaisons de Van der Waals...).

6.3 Chromatographie sur couche mince

(CCM, en anglais TLC pour Thin layer chromatography) est une technique de chromatographie planaire¹ dont la phase mobile est liquide. Elle est couramment utilisée pour séparer des composants dans un but d'analyse (CCM analytique) ou de purification (CCM préparative).

Elle comprend :

- une phase stationnaire : une couche mince de matériel absorbant (usuellement du gel de silice, de l'oxyde d'aluminium ou de la cellulose) .
- une phase liquide, dite phase mobile ou éluant : un solvant ou un mélange de solvants qui va entraîner les composés à se séparer le long de la phase stationnaire.

6.3.1 Rapport frontal : R_f

On appelle rapport frontal, R_f (ou référence front, coefficient de migration), le rapport suivant :

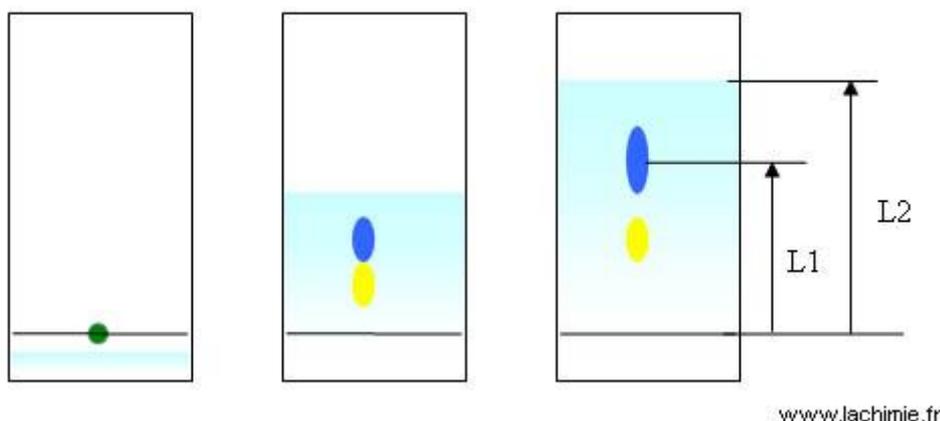
Distance parcourue par le soluté / Distance parcourue par le solvant

Ainsi, un soluté très soluble dans la phase stationnaire aura un R_f faible ; alors qu'un composé très soluble dans la phase mobile, verra son R_f proche de 1.

Le rapport frontal d'un produit donné dépend de nombreux paramètres : nature du revêtement de la plaque CCM (silice ou alumine), concentration de l'échantillon, nature des solvants d'éluion... C'est pourquoi il n'existe malheureusement pas de table de rapports frontaux pour tous les composés organiques.

Le schéma ci-dessous montre comment calculer le RF dans le cas d'une chromatographie liquide-liquide ascendante

Exemple d'éluion en chromatographie sur couche mince



On détermine le rapport frontal $R_f = L_1/L_2$ étant le rapport entre la distance parcourue par le soluté divisé par la distance parcourue par le solvant.

Le principe de séparation des composés par CCM est proche de celle en HPLC. Le mélange est placé sur la plaque de silice à l'aide d'une pipette pasteur.

Le principal intérêt de la CCM est l'identification rapide des composés d'un mélange. En contre partie, l'analyse est uniquement qualitative et ne permet pas le dosage d'un composé.

6.3.2 Choix de l'éluant

L'éluant doit être **chimiquement inerte** avec le mélange à séparer. Cela ne pose généralement pas de problème avec les solvants usuels.

Pour trouver le bon éluant, ou mélange d'éluants, on effectue des tests préliminaires.

- **Cuve de CCM**

La cuve de développement est un récipient en verre muni d'un couvercle. Un pot de confiture fait l'affaire.

L'éluant est versé dans la cuve sur une hauteur ne dépassant pas 1cm, afin que l'endroit où la substance a été appliquée ne soit pas plongé dans l'éluant.

La cuve est alors fermée, et on attend une demi-heure pour que le système soit saturé en vapeurs de solvant. Si on ne veut pas attendre, on peut ajouter un papier filtre qui sera plaqué contre la paroi et plongé dans l'éluant. L'éluant montant par capillarité, la surface d'évaporation augmente radicalement et la cuve est rapidement saturée. Ceci afin d'éviter une évaporation directement sur la plaque de chromatographie, ce qui provoquerait une perturbation du flux de l'éluant dans les bords de la plaque. La distance parcourue par les substances serait alors plus grande au bord qu'au milieu.

6.4 La révélation

La révélation est l'étape qui permet de visualiser de manière aisée la position des taches (issues du déplacement des constituants des mélanges déposés sur la plaque) obtenues en fin d'élution et après séchage de la plaque.

Toutes les substances n'étant pas colorées, ou faiblement colorées, les taches peuvent être invisibles sur la plaque. Parmi les méthodes de révélation des plaques, on utilise la révélation aux UV et l'utilisation de réactifs chimiques.

6.4.1 Révélation aux UV

Les plaques de chromatographie sur couche mince actuellement sont vendues avec des indicateurs, déjà déposés à la surface de la plaque, qui permettent une révélation aux ultraviolets (UV) (254 ou 366 nm), c'est le plus souvent du silicate de zinc activé au manganèse ^[1]

Les UV 254 provoquent en effet une fluorescence vert clair lumineux de cet indicateur. Ainsi, les substances absorbant les UV empêcheront ces derniers d'atteindre la plaque et l'indicateur. On visualisera alors le spot comme un endroit ne présentant aucune fluorescence (le spot apparaîtra en violet).

Pour les substances fluorescentes, on utilisera généralement les UV 366. Les spots apparaîtront fluorescents, contrairement à la plaque qui restera violette.

6.4.2 Révélation avec des réactifs

On utilise divers réactifs qui vont former des taches colorées avec les substances déposées sur la plaque. L'avantage est qu'il existe des réactifs spécifiques de certaines fonctions organiques, ou familles de substances.

Par exemple, pour des substances à liaisons aliphatiques insaturées, on peut exposer la plaque CCM à des vapeurs d'iode

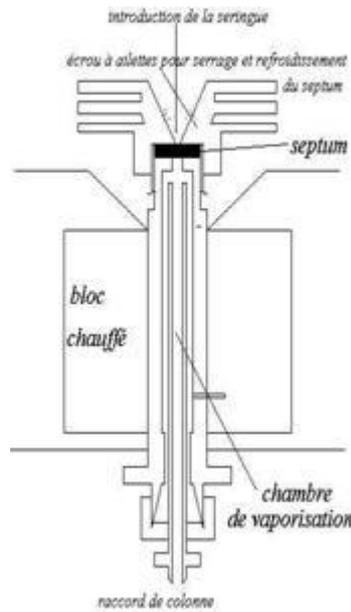
6.5 Chromatographie en phase gazeuse (CPG) :

Le principe de la séparation par C.P.G. consiste à partager l'échantillon à analyser entre deux phases. L'une de ces phases est un liquide stationnaire uniformément réparti sous forme d'une pellicule mince sur un solide inerte de grande surface spécifique, tandis que l'autre phase est un gaz mobile qui s'écoule à travers l'ensemble stationnaire.

Un chromatographe est constitué de trois organes essentiels, l'injecteur, le four contenant la colonne, le détecteur

- **L'injecteur :**

Il permet d'introduire un liquide qui doit être vaporisé instantanément avant d'être transféré dans la colonne.



- **La colonne :**

Il y a deux type de colonnes : remplies et capillaire

Pour les colonnes remplies, la phase stationnaire est immobilisée par imprégnation ou par réaction chimique avec le support poreux.

Pour les colonnes capillaires, une faible épaisseur de phase stationnaire est soit déposée soit greffée sur la surface interne de la colonne

La réussite d'une bonne séparation chromatographique dépend dans une large mesure du choix de la phase stationnaire

En général, les phases polaires (polyéthylène glycols, ...) retiennent plus les composés polaires, les colonnes apolaires (polysiloxanes, ...) retiennent plus les composés du même nom

- **Le détecteur :**

Il permet de mettre en évidence le passage des différents gaz séparés par la colonne. La détection peut être basée sur des techniques de mesures différentes.

Actuellement deux types de détecteur sont utilisés sur la plateforme de chimie analytique :

TCD conductibilité thermique appelé catharomètre

Il est basé sur la mesure des variations de conductibilité thermique des mélanges

gazeux en fonction de leur composition

Le catharomètre est à réponse universelle, mais relativement peu sensible.

FID, détecteur à ionisation de flamme

C'est un détecteur beaucoup plus sensible que le catharomètre, mais il ne donne de réponse qu'aux composés organiques.

L'échantillon apporté par le gaz vecteur après séparation sur la colonne est brûlé dans une flamme d'hydrogène-air. Cette combustion forme des ions et particules chargées, responsable du passage d'un courant d'ionisation, entre deux électrodes, que l'on amplifie grâce à un électromètre.

6.6 Chromatographie liquide haute performance (HPLC) :

En HPLC, la phase mobile est un liquide.

Elle sera donc préférée à la CPG dans le cas de composés thermosensible ou de masse moléculaires très grandes et/ou polaire.

De plus, la possibilité d'agir sur la sélectivité entre les composés par le choix de la colonne et de la composition de l'éluant (donc l'interaction soluté/phase mobile/phase stationnaire) rend l'HPLC très utile. Une chaîne HPLC est composée principalement de :

- **Un réservoir de solvant (éluant)** qui contient la phase mobile.
- **La pompe** : elle est munie d'un système de gradient permettant d'effectuer une programmation de la nature du solvant. Elle permet de travailler:
 - en mode isocratique, c'est-à-dire avec 100% d'un même éluant tout au long de l'analyse.
 - en mode gradient, c'est-à-dire avec une variation de la concentration des constituants du mélange d'éluant
- **Vanne d'injection** : c'est un injecteur à boucles d'échantillonnage Il existe des boucles de différents volumes, nous utilisons généralement au laboratoire une boucle de 20µl. Le choix du volume de la boucle se fait en fonction de la

taille de la colonne et de la concentration supposée des produits à analyser. Le système de la boucle d'injection permet d'avoir un volume injecté constant, ce qui est important pour l'analyse quantitative.

- **La colonne**

Une colonne est un tube construit dans un matériau le plus possible inerte aux produits chimiques, souvent en inox ou en verre. Sa section est constante, de diamètre compris entre 4 et 20 mm pour des longueurs généralement de 15 à 30 cm. Au delà, les importantes pertes de charges exigeraient des pressions de liquide beaucoup trop élevées.

Les principales phases stationnaires utilisées sont :

1. **La phase normale:**

La phase dite « normale » est constituée de gel de silice. Ce matériau est très polaire. Il faut donc utiliser un éluant peu polaire (apolaire). Ainsi lors de l'injection d'une solution, les produits polaires sont retenus dans la colonne, contrairement aux produits apolaire qui sortent en tête.

2. **La phase inverse :**

La phase inverse est majoritairement composée de silice **greffée par des chaînes** linéaires de 8 ou 18 atomes de carbones (C8 et C18). Cette phase est très peu polaire (apolaire) et nécessite donc un éluant polaire. Dans ce cas, ce sont les composés polaires qui seront élués en premier. Contrairement à une phase normale, il n'y a pas d'évolution de la phase stationnaire au cours du temps, et la qualité de la séparation est donc maintenue constante.

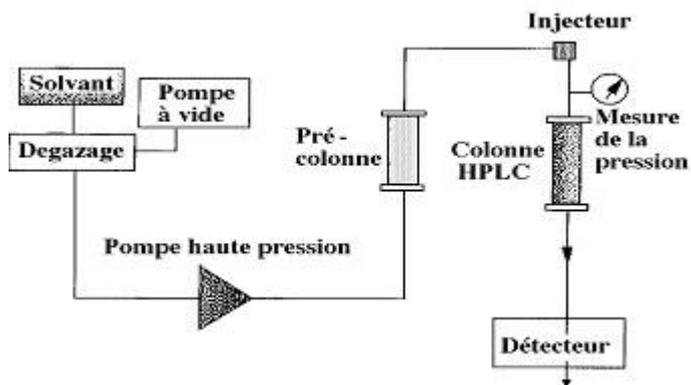
- **Détecteurs**

Les principaux détecteurs utilisés sur la plateforme sont les suivants :
détecteur U.V. (classique ou à barrette de diodes) et détecteur électrochimique.
- Détecteur UV-visible (voir spectrométrie uv-visible) : il mesure l'absorption de la lumière par le produit à la sortie de la colonne. On opère à longueur d'onde constante, celle-ci ayant été fixée par l'opérateur. La lampe Deutérium est utilisée pour des longueurs d'ondes variant de 190-350 nm. Pour que ce type de détecteur soit utilisable, il faut que :

- le produit à détecter absorbe la lumière à une longueur **d'onde accessible à l'appareil**, et que son coefficient d'absorption λ soit suffisamment grand ;
- la phase mobile n'absorbe pas la lumière à la longueur d'onde choisie par l'opérateur.

Le détecteur à barrette de diodes permet d'obtenir un domaine de longueurs d'ondes simultanément. Il fournit en plus du chromatogramme des renseignements spectraux à fin d'assurer l'identité des composés séparés. Ce détecteur est composé d'une rangée de diodes, chacune indiquent l'absorbance moyenne sur un intervalle très étroit de longueur d'onde.

Les données sont collectées par l'intermédiaire soit d'un intégrateur ou d'une station d'acquisition.



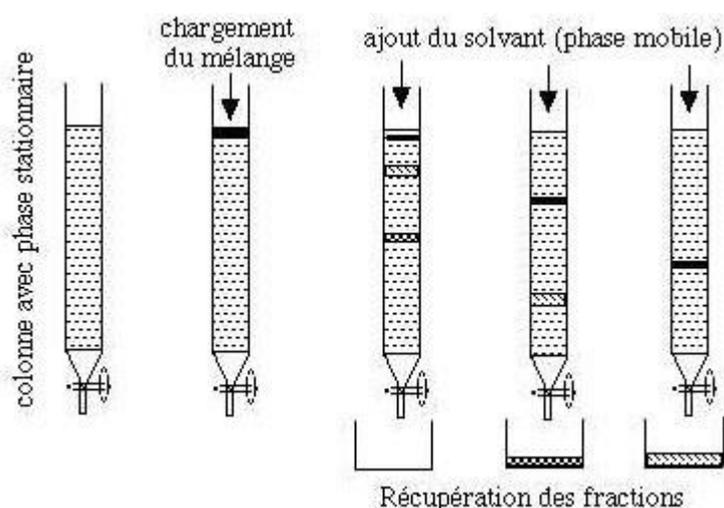
6.7 Chromatographie sur colonne

Cette chromatographie est basée sur le même principe que la CCM, sauf que la silice est placée dans une colonne et non sur une plaque. Et c'est par gravité que l'élution se fait par contre dans le cas de la CCM se fait diffusion. Le but est toutefois différent:

La chromatographie sur colonne sert à séparer des produits soit à purifier un produit de réaction.

C'est la méthode standard de purification dans un laboratoire de chimie organique.

Principe :



7 Separation par changement d'état

Introduction :

Un changement d'état est une transition de phase lors du passage d'un état de la matière à un autre état. Les trois principaux états de la matière sont : solide, liquide et gazeux, mais il existe plusieurs autres états moins courants : plasma, fluide supercritique

Le changement d'état d'un corps pur est provoqué par une modification de sa pression, de sa température et/ou de son volume. Il est possible de représenter les états et les changements d'état sur un diagramme de phase tridimensionnel (P, V, T) ; en

effectuant des projections de ce diagramme sur différents plans, on obtient les diagrammes bidimensionnels (P, T) et (P, V).

7.1.Changement d'état –Définitions :

On rappelle que l'on peut définir 3 états de la matière: gazeux, liquide et solide. Un corps pur placé dans certaines conditions de température et de pression peut changer d'état. On parle de changement d'état ou de transition de phase. A l'échelle microscopique, un changement d'état correspond à une réorganisation de la matière : les interactions entre atomes (ou molécules) sont modifiées. Dans un solide, les interactions sont plus fortes que dans un liquide. Dans un gaz, elles sont presque nulles. A l'échelle macroscopique, ces trois états se distinguent par des valeurs différentes des paramètres intensifs: masse volumique, propriétés optiques (indice), etc

7.2.Définition d'une phase :

On appelle phase toute partie d'un système dont les paramètres d'états intensifs évoluent continûment avec la position. Un corps pur constitué d'une seule phase est dit monophasé. C'est le type de système que l'on a considéré jusqu'à présent en thermodynamique. Un corps pur constitué de deux phases est dit diphasé. Lorsqu'un corps pur est constitué de plusieurs phases, on pourra nommer chacune des phases en présence: phase solide, phase liquide ou phase gazeuse (on dit aussi phase vapeur).

Evolution de T lors d'un changement d'état isobare Exemple 1:

On considère un vase Dewar (récipient calorifugé) rempli d'eau à température ambiante. Grâce à un thermomètre plongé dans l'eau, on étudie l'évolution de la température du système lorsque l'on ajoute progressivement de la glace pilée dans le récipient. La glace était placée initialement dans un congélateur à -10°C . La pression du système à l'intérieur du vase reste constamment égale à la pression atmosphérique. A chaque ajout de glace, on attend que l'équilibre thermique s'établisse à l'intérieur du récipient. On peut distinguer trois étapes dans l'évolution observée:

Lors des premiers ajouts, à l'équilibre, il ne reste que de l'eau liquide, et la température diminue après chaque ajout.

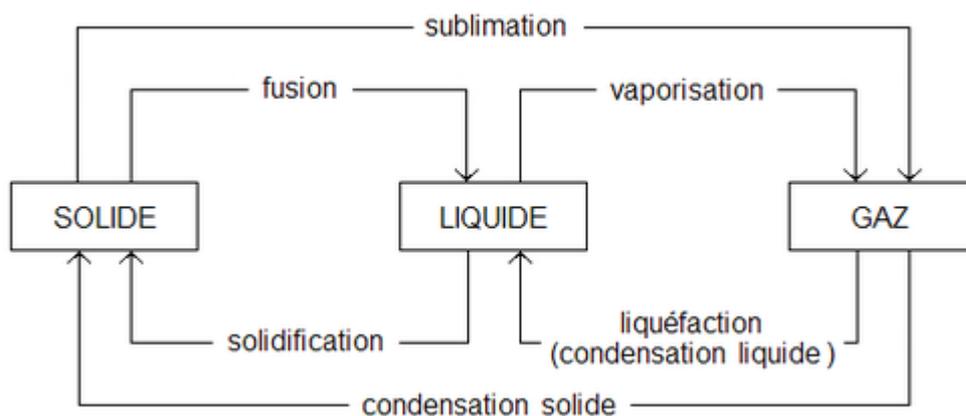
7.3 Principaux changements d'état de la matière

Une substance peut passer de l'état gazeux à l'état liquide ou solide, de l'état liquide à l'état gazeux ou solide, de l'état solide à l'état gazeux ou liquide ; c'est un changement

d'état . Cela signifie que, suivant les circonstances, un même corps peut se présenter sous forme solide, liquide ou gazeuse. Par exemple, l'eau peut exister sous ces différentes formes qui correspondent à des organisations moléculaires différentes (modèle de la matière). Les changements d'état sont plus ou moins faciles ; parfois même impossibles sans détérioration de la substance.

7.4 Dénomination des différents changements d'état

Chaque changement d'état porte un ou plusieurs noms qui sont présentés dans la figure suivante :



Solide à Liquide :

- fusion

Solide à Gazeux :

- sublimation

Liquide à Gazeux :

- évaporation (phénomène lent, à la surface d'un liquide)
- vaporisation (phénomène rapide, formation de bulles de vapeur au sein du liquide)

- caléfaction (phénomène brutal, formation d'un film de vapeur autour de gouttelettes d'eau)

Liquide à Solide :

- solidification

Gazeux à Liquide :

- liquéfaction
- condensation (par abus de langage)

Gazeux à Solide :

- condensation

7.5 Différents changements d'état de l'eau :

La vaporisation est le passage de l'état liquide à l'état gazeux. L'un des modes de vaporisation est l'ébullition. Lorsqu'on chauffe de l'eau dans une casserole, on voit des bulles grossir et s'élever dans l'eau, puis éclater à la surface. Les bulles qui éclatent libèrent la vapeur d'eau qu'elles contenaient, cette vapeur se disperse dans l'espace environnant, on ne la voit plus, elle est mélangée à l'air. Ainsi, en chauffant de l'eau liquide, il se forme de la vapeur d'eau (état gazeux) et la quantité d'eau liquide diminue. Toute l'eau peut passer progressivement de l'état liquide à l'état gazeux. L'autre mode de vaporisation est l'évaporation. Lorsqu'on laisse à l'air libre un récipient contenant de l'eau, au bout d'un certain temps, on constate que la quantité d'eau a diminué : on dit que l'eau s'est évaporée. C'est le même phénomène qui se produit lorsque le linge sèche. L'eau qui imprègne le linge s'évapore toute seule (même par mauvais temps). Ce phénomène illustre aussi le passage de l'état liquide à l'état gazeux.

La transformation inverse est appelée condensation (c'est le passage de l'état gazeux à l'état liquide). On retrouve par exemple ce phénomène lors de la naissance du brouillard.

D'autres transformations comme le passage de l'état liquide à l'état solide sont facilement observables. Reprenons l'exemple de l'eau liquide, si on la refroidit suffisamment, elle se transforme en glace. On dit que l'eau s'est congelée ou solidifiée

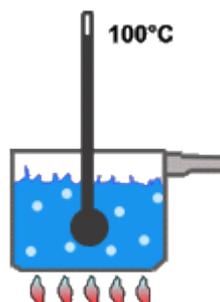
: c'est de l'eau à l'état solide. Évidemment plein d'autres liquides peuvent se solidifier si leur température de solidification est atteinte. Le processus inverse est la fusion. On a tous observé que lorsqu'on sort de la glace du congélateur et qu'on la laisse pendant un certain temps à la température ambiante, elle devient liquide ; on dit que la glace a fondu. Pour que cette transformation puisse se faire, de la chaleur a été fournie à la glace.

Dans certaines conditions de température et de pression, il peut arriver que la neige disparaisse au soleil sans fondre. La neige s'est transformée directement en vapeur d'eau; ce passage de l'état solide à l'état gazeux est la sublimation (la transformation inverse est la condensation en solide).

7.6 Température des changements d'état de l'eau

On peut mesurer la température de solidification de l'eau tant qu'il y a en présence du solide (glace) et de l'eau liquide. Par exemple, on constate que la solidification de l'eau se produit à la température de 0°C sous la pression atmosphérique "normale" (celle au niveau de la mer). Durant ce phénomène, la température reste constante. Ainsi toute la chaleur fournie a permis de transformer l'eau liquide en glace sans pour autant modifier la température. On a tendance à croire que la température de la glace est toujours égale à 0°C , mais si on la refroidit, sa température sera forcément inférieure (à 0°C).

On a vu que le phénomène d'ébullition est le passage de l'état liquide à l'état vapeur (lorsque les deux phases sont en équilibre). L'ébullition de l'eau se produit à température constante (100°C sous la pression atmosphérique "normale") en absorbant de la chaleur.



Ébullition de l'eau (sous pression atmosphérique "normale").

La pression atmosphérique diminue quand on s'élève en altitude ; les températures de changement d'état ne sont plus les mêmes.

Le tableau ci-dessous donne quelques valeurs de température de changement d'état sous la pression atmosphérique "normale".

Corps pur	Température de fusion (°C)	Température de vaporisation (°C)
Azote	-209.9	-196
Alcool	-114	78
Mercure	-39	357
Eau	0	100
Plomb	327	1620
Or	1063	2660

7.8 Diagramme de phase

Un **diagramme de phase** est une expression utilisée en thermodynamique ; elle indique une représentation graphique, généralement à deux ou trois dimensions, représentant les domaines de l'état physique (ou phase^[1]) d'un système (corps pur ou mélange de corps purs), en fonction de variables, choisies pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés.

Les diagrammes les plus simples concernent un corps pur avec pour variables la température et la pression ; les autres variables souvent utilisées sont l'enthalpie, l'entropie, le volume massique, ainsi que la concentration en masse ou en volume d'un des corps purs constituant un mélange.

Lorsque le système étudié est un mélange de n corps purs, son état physique est défini par les $(n-1)$ proportions indépendantes de ses composants, ainsi que par la température et la pression. Ainsi, un diagramme à deux variables ne peut donc être établi qu'en fixant $(n-1)$ variables du système.

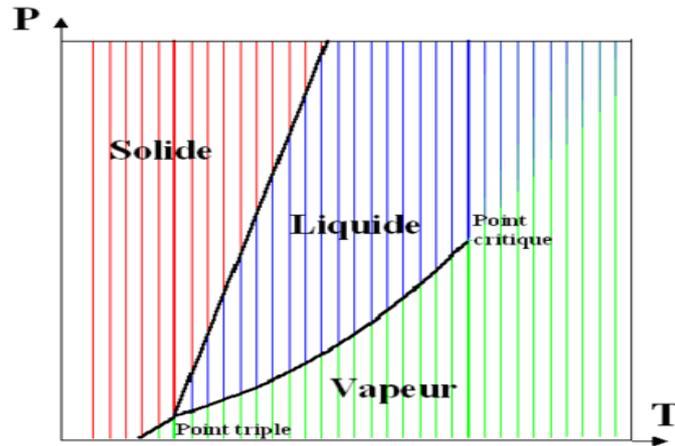
C'est un diagramme **à l'équilibre** qui ne permet pas de décrire un système dans un état métastable comme, par exemple, de l'eau liquide à une température inférieure à 0 °C à la pression atmosphérique normale (surfusion).

- **Diagramme de phase d'un corps pur**

Un corps pur se présente sous une ou plusieurs de ses phases solides, liquide et gazeuse^[2], en fonction des conditions de pression et de température. Généralement, un corps pur existe sous une seule phase pour une pression et une température données, sauf :

- au point triple, où les 3 phases coexistent à une température et une pression données ;
- pour un couple (pression, température) correspondant à un changement d'état (ou transition de phase) soit :
 - entre 2 phases solides : transformation entre 2 variétés allotropiques ;
 - entre une phase solide et une phase liquide : fusion - solidification ;
 - entre une phase solide et une phase vapeur (gaz) : sublimation - condensation ;
 - entre une phase liquide et une phase vapeur : vaporisation - liquéfaction ; la courbe de changement d'état liquide-vapeur s'interrompt en un point appelé point critique, au-delà^[3] duquel le corps ne présente plus qu'une seule phase fluide, plutôt proche (du point de vue de ses propriétés physiques) d'un gaz^[4] aux pressions inférieures à la pression critique, plutôt proche d'un liquide aux pressions supérieures à la pression critique.

Lorsque toutes les phases représentées correspondent à des états physiques différents, on parle parfois de diagramme de changement d'état



8. Distillation

La distillation est un procédé de séparation de mélange de substances liquides dont les températures d'ébullition sont différentes. Le liquide, placé dans le ballon à distiller, est porté à ébullition. Les vapeurs sont ensuite condensées à l'aide d'un [réfrigérant](#) et forment le distillat.. Celui-ci est alors récupéré dans un ballon récepteur Elle permet de séparer les constituants d'un mélange homogène. Sous l'effet de la chaleur ou d'une faible pression (loi des gaz parfaits) .

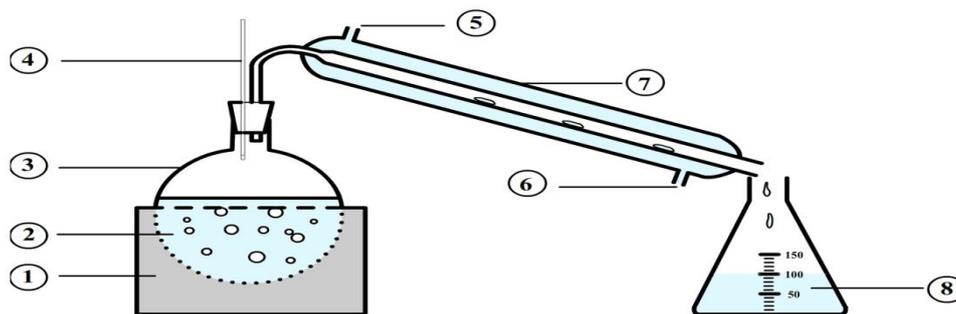
Principe général de la distillation

La distillation consiste à séparer des liquides dont la température d'ébullition sont différentes. L'appareillage vraiment spécifique de la distillation est une colonne verticale appelée colonne à distiller. Celle-ci est garnie (plateaux ou garnitures diverses) qui permettent un contact intime entre les phases vapeur et le liquide qui y circule. Dans cette colonne, il y a équilibre thermodynamique entre les deux phases, en fonction de la température et des compositions respectives.

On chauffe le mélange et suivant les températures d'ébullition des différents produits, le produit dont la température d'ébullition est la plus faible est évacué en haut de la

colonne, alors que les autres restent dans la partie basse du système. Le chauffage est appliqué en bas de la colonne (bouilleur).

Les techniques de distillation



Distillation simple

1. Source de chaleur
2. Le mélange à séparer
3. Ballon
4. Thermomètre
5. Sortie d'eau de refroidissement
6. Entrée d'eau de refroidissement
7. Réfrigérant
8. Erlenmeyer de réception des gouttes de distillat.

La distillation industrielle

est un procédé de raffinage qui consiste à traiter le pétrole brut préalablement chauffé à 370 °C afin d'en séparer les différentes fractions. Après vaporisation, il est envoyé dans une tour de distillation atmosphérique. Chaque niveau de température correspond à une étape du fractionnement et donne un produit spécifique : les produits légers sont recueillis dans la partie supérieure de la tour (butane et propane, essence légère ou naphta), les produits moyens (essence lourde, kérosène et gazole) sont récupérés en soutirage latéral, et le résidu atmosphérique est recueilli au fond de la tour. Cette séparation n'est pas suffisante pour donner toutes les qualités requises à chacun des produits obtenus. Interviennent alors le craquage et le reformage pour les carburants²⁵.

En procédé industriel et dans le cas d'une distillation discontinue, les premières vapeurs qui passent en tête de colonne sont appelées « têtes de distillation », ensuite vient le cœur (souvent le cœur est la substance qui est recherchée dans le mélange introduit dans le distillateur), puis en fin de distillation apparaissent « les queues de distillation ».

Il existe aussi des techniques de distillation sous vide qui visent à abaisser les températures d'ébullition des différents constituants du mélange à distiller, et donc permettent ainsi d'éviter (ou de réduire) les risques de dégradation thermique. De même, des distillations peuvent être effectuées sous pression afin de permettre la séparation de composés très volatils (comme les gaz).

Lorsque les températures d'ébullition sont très voisines, on peut avoir intérêt à utiliser un processus de distillation fractionnée, qui consiste en plusieurs étapes de raffinements successifs. Il est également possible d'introduire une partie du distillat en tête de colonne (dans le cas d'une distillation continue) afin d'améliorer la pureté de la phase vapeur.

Distillation fractionnée

Diagramme de McCabe et Thiele utilisé pour calculer le nombre de plateaux théoriques pour la séparation d'un mélange de deux constituants.

Lorsque les vapeurs montent dans la colonne de séparation, elles se refroidissent et se condensent sur la surface interne de la colonne (les aiguilles de la colonne de Vigreux ou les anneaux de Raschig d'une colonne garnie). Ce liquide est ensuite chauffé progressivement par les autres vapeurs montantes jusqu'à être vaporisé à nouveau. Toutefois, la composition de ces nouvelles vapeurs n'est pas la même que celle des vapeurs initiales (voir la loi de Raoult) : elles sont plus concentrées en composant le plus volatil.

Chaque cycle de vaporisation-condensation se produisant au sein de la colonne de séparation est appelé un plateau théorique ; il conduit à une augmentation de la concentration en composé le plus volatil. On peut donc caractériser la colonne par son nombre de plateaux théoriques : plus celui-ci est élevé, plus la colonne sera capable de séparer le mélange avec efficacité. Cette méthode graphique de calcul des plateaux théoriques a été découverte par McCabe et Thiele en 1925.

On augmente le nombre de plateaux théoriques en allongeant la colonne, en modifiant sa surface interne grâce à différents types de garnissages, ou pour les distillations les plus difficiles avec une colonne de distillation à bande tournante.

Remarque : Il est aussi possible de travailler à pression réduite pour abaisser le point d'ébullition des composés. On parle alors de distillation sous vide.

La distillation continue

Une distillation continue est une distillation où le **produit à distiller ainsi que la température ne changent pas**, car le mécanisme de distillation est **continuellement alimenté avec le produit à séparer**.

Pour pratiquer une distillation continue, on utilise des alambics spéciaux, qui ont un mécanisme permettant d'alimenter continuellement la chaudière avec le produit à distiller. La distillation continue est beaucoup utilisée dans l'industrie, notamment pour la raffinerie du pétrole, la fabrication d'encre, de vernis ou encore de colles.

Cette distillation est uniquement utilisée dans de grandes distilleries et tourne 24H/24 et 7J/7. C'est un système très coûteux et **réservé aux professionnels**, car une large gamme de matériel de taille colossale (10 mètre environ) est nécessaire, et il faut avoir une grande quantité de jus fermenté à distiller.

Cette technique est **notamment utilisée dans la production de bioéthanol** (utilisé comme carburant pour automobile).

La distillation discontinue

Une distillation discontinue est une **distillation où le mélange à séparer est chargé une fois dans l'installation**, au début, et les composants de ce mélange sont distillés les uns après les autres. La composition du mélange change donc continuellement, ainsi que la température, et il est nécessaire d'emplir la cuve de temps en temps si celle-ci se vide, et de recommencer l'opération. Il existe différents types de distillation discontinue:

La distillation simple:

La distillation simple est un type de distillation discontinue. On parle de **distillation simple lorsqu'on ne distille qu'une seule fois la substance fermentée**, on chauffe donc le produit à ébullition, et on sépare ensuite le distillat qui s'égoutte en trois catégories :

* **la tête**, elle sort en premier, elle est très agressive, car elle a une **forte concentration en alcool** (jusqu'à 90°), on l'écarte.

* **le cœur**, c'est la partie **la plus aromatisée**, elle a une concentration d'environ 70°, on la garde.

* **la queue**, fade car elle **ne contient pas beaucoup d'alcool**, on l'écarte elle aussi.

Le plus souvent on ne garde que le coeur. Mais la plupart des distillateurs ont recours à une deuxième distillation : la double distillation.

Distillation fractionnée :

elle permet de séparer les constituants volatils d'un mélange dont les points d'ébullition sont proches. La séparation s'effectue en plusieurs étapes d'où son nom de « fractionnée ».

Exemple de distillation fractionnée :

soit un mélange de composés A de température d'ébullition 60°C et B de température d'ébullition 70°C .

1ère distillation :

- fraction de tête jusqu'à 60°C principalement riche en A
- fraction de cœur entre 60°C et 70°C : mélange de A et de B
- fraction de queue après 70°C : principalement riche en B

2ème distillation :

On distille uniquement la fraction de tête précédemment obtenue

- fraction de tête jusqu'à 60°C principalement riche en A
- le reste est mélangé avec la fraction cœur précédente.

On renouvelle les opérations de la 2ème distillation jusqu'à obtenir le produit A pur.

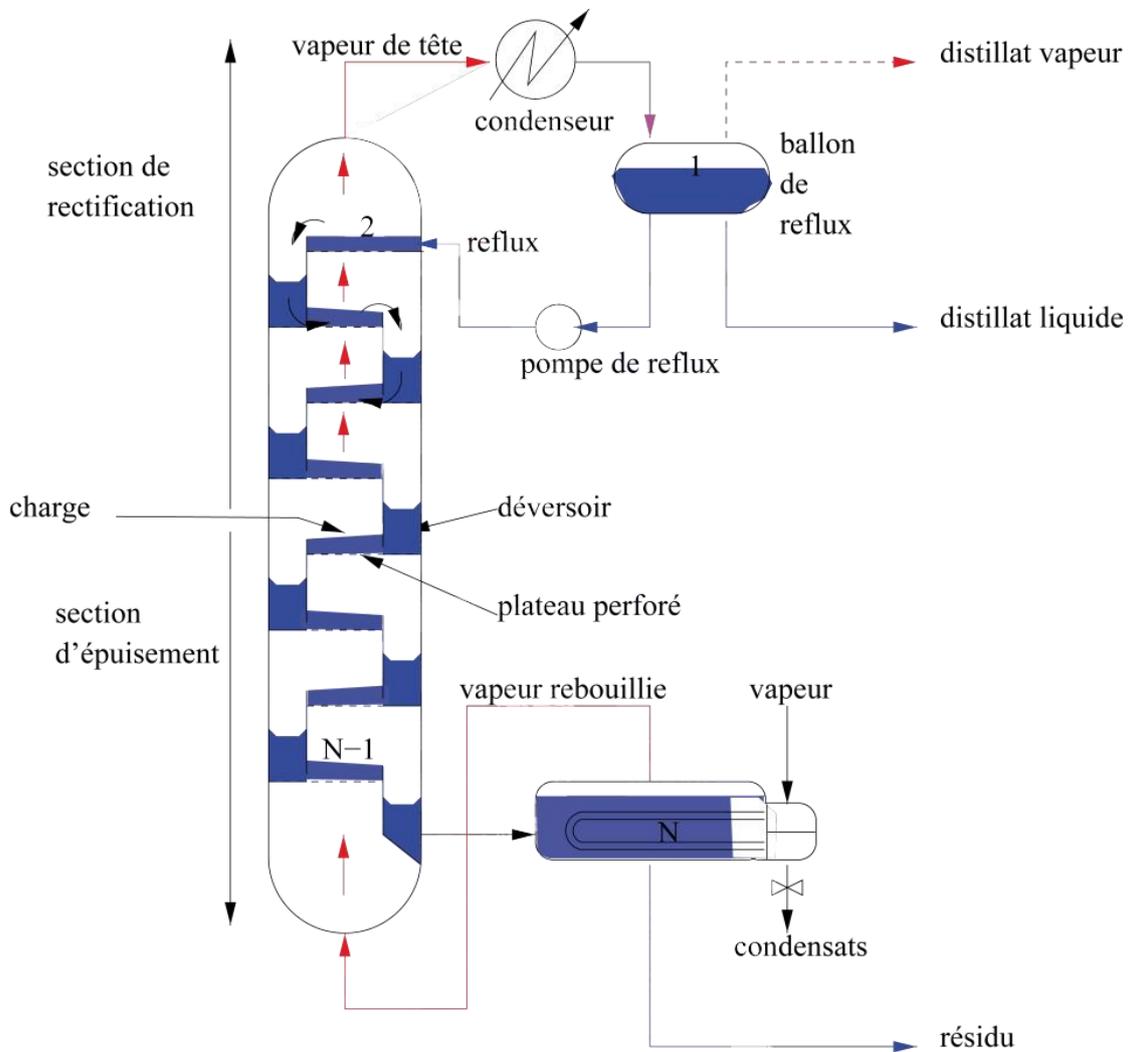
Il faut effectuer la même chose le produit B

Pour finir, on effectue une dernière distillation avec la fraction de cœur et les reliquats des autres distillations. La fraction en dessous de 60°C est mélangée avec le produit A pur et au dessus de 70°C avec la fraction B.

Distillation continue

La distillation continue multi-étagée permet de séparer les constituants d'un mélange, par une succession d'équilibres liquide-vapeur agencés à contre-courant.

Une partie de la vapeur condensée en tête de colonne est renvoyée sous forme de liquide vers la colonne, afin d'assurer la circulation à contre-courant du liquide et de la vapeur : c'est le reflux, et le taux de reflux est défini comme le rapport du débit de reflux au débit de distillat.



Rectification discontinue :

Un comportement dynamique d'un réalisme étonnant. Fixez-vous des spécifications et distillez (1ère fraction, interfraction et résidu) avec un maximum de rendement et un minimum d'énergie!

- Une colonne de rectification discontinue avec chauffe du bouilleur par épingle électrique, surmontée d'un condenseur total,
- Trois recettes de distillat (représentées sur le synoptique) avec jeu de vannes TOR (tout ou rien),
- Une régulation de température de tête sur le distillat, ou une régulation de taux de reflux au choix,
- Une régulation de DP de la colonne par action sur la chauffe du bouilleur,
- Des sécurités et/ou automatismes de niveau haut et bas sur le bouilleur et les recettes de distillat,
- Un bac d'alimentation, un bac de résidu, un bac de distillat, et un bac de récupération des produits hors spécification (interfractions notamment), avec un jeu de vannes d'isolement.

Principe de la distillation continue

En distillation continue, le système est en équilibre massique et thermique permanent. Le mélange à traiter est introduit sur le plateau d'alimentation de la colonne.

Les composés les plus volatils se vaporisent à partir du liquide contenu dans la colonne et atteignent un plateau supérieur.

En montant, les vapeurs s'enrichissent en composés volatils. La phase vapeur ainsi enrichie est collectée en haut de la colonne, puis condensée pour fournir un distillat léger.

La phase liquide tombe en cascade vers le bas, s'enrichit en éléments lourds et perd ses éléments légers.

Plus le nombre de plateaux ou la hauteur de la colonne est important, meilleure est la séparation. Le but étant de trouver un compromis entre le rendement et le coût de l'opération.

Il est très difficile de donner une estimation du coût de ce procédé du fait de la variété des produits traités. Il faut noter qu'avec cette technique il est difficile de séparer des

produits dont l'écart de températures d'ébullition est inférieur à 1 degré, ainsi que des produits donnant un mélange azéotrope.

En physique, la **sublimation** est le passage direct d'un corps de l'état solide à l'état gazeux^{1,2}, sans passer par l'état liquide. Par conséquent, cette transformation se fait sans passer par une étape de fusion (de solide en liquide), ni une étape de vaporisation (de liquide en gaz). Le procédé inverse se nomme déposition ou condensation solide ou encore sublimation inverse.

Tout solide stable est susceptible d'être sublimé si on le chauffe à une pression inférieure à celle de son point triple².

La sublimation nécessite de fournir une énergie au corps qui la subit et est donc une transition de phase endothermique. La chaleur de sublimation (enthalpie de sublimation) peut être calculée comme la somme de l'enthalpie de fusion et de l'enthalpie de vaporisation.

Exemple

Le dioxyde de carbone (CO_2) solide se sublime rapidement sous la pression atmosphérique à $-78,5\text{ °C}$ ($194,65\text{ K}$). Il est employé couramment pour maintenir les températures froides sous les noms de « glace sèche » ou bien de « neige carbonique ». Par contre le CO_2 liquide n'existe qu'aux pressions supérieures à son point triple ($5,2\text{ atm}$, $-56,4\text{ °C}$), tel qu'indiqué à son diagramme de phase.

La neige et la glace peuvent se sublimer lentement aux températures inférieures à la température de fusion (0 °C). C'est pourquoi en hiver la neige peut disparaître lentement même si la température ne dépasse pas 0 °C .

Aussi le naphthalène ($C_{10}H_8$), autrefois employé comme boule antimite, est un solide avec une pression de vapeur importante à température ordinaire, qui alors se sublime facilement à des températures inférieures à son point de fusion ($80\text{ }^{\circ}C$).

Applications

Par définition, la sublimation représente le passage direct d'un corps de l'état solide à l'état gazeux sans passer par un état liquide. Dans une imprimante à sublimation thermique, la cire pigmentée remplace l'encre. Elle est chauffée à près de $200\text{ }^{\circ}C$ par des micro-résistances réparties sur la tête d'impression qui lui permet de passer instantanément de l'état solide à l'état gazeux puis, d'être projetée sur la feuille où elle refroidit et redevient solide.

L'intérêt d'un tel procédé est qu'il exploite les propriétés de transparence de la cire. Avec la sublimation thermique, l'équation est simple : un point de couleur sur l'image numérique correspond à un point de couleur sur la photo imprimée. Ainsi, pour imprimer un point d'une couleur donnée, l'imprimante superpose trois couches de cire de densité variable (jaune, magenta et cyan) qui vont ensemble composer la teinte recherchée, dans une palette de 16,73 millions de couleurs.

Contrairement aux impressions à jet d'encre qui affichent des résolutions en tons continus de seulement 300 ppp, les imprimantes à sublimation thermique peuvent atteindre une définition allant jusqu'à $9\ 600 \times 2\ 400$ ppp. La différence réside dans le fait que la technologie jet d'encre ne fait que reproduire par effet optique un point de la couleur recherchée alors que dans l'impression par sublimation n'importe quelle couleur est atteinte par l'impression d'un seul point physique. Plus précisément, une imprimante jet d'encre ou laser ne procure que 2 tons par primaire ; si l'on veut simuler du ton continu, soit par exemple 256 niveaux par primaire (valeur considérée comme minimale par les professionnels), ce genre d'imprimante devra imprimer entre 0 et 256 points physiques (donc un carré 16×16) qui représenteront ensemble un seul point à ton continu ; dans ce cas la résolution donnée par le fabricant devra être divisée par 16 pour pouvoir être comparée à la résolution d'une imprimante à sublimation thermique. Cette tricherie optique, utilisée par les imprimantes à jet d'encre ou laser, est parfois visible à l'œil nu, sous forme de trame ou de points apparents ; un défaut absent des impressions par sublimation thermique.

Exercice N°1 :

Sur la paillasse, on réalise les différents mélanges indiqués dans le tableau ci-dessous. Les mélanges suivants seront-ils homogènes ou hétérogènes ? et quelles sont les méthodes de séparations?

Mélanges	Eau + huile	Eau +éthanol	Eau +argile	Eau + colorant
Prévision de l'homogénéité ou de l'hétérogénéité du mélange				
Méthode de séparation				

Exercice N°2 :

Il est possible de calculer le temps nécessaire pour qu'une particule se décante.

Le tableau suivant donne ce temps en fonction de la taille de la particule dans un certain volume d'eau.

- ✓ Comment varie le temps mis par une particule pour décanter en fonction de son diamètre ?

Une particule solide de forme sphérique

De rayon r et d'une masse volumique (ρ_p) est

plongée dans un liquide de masse volumique

(ρ_l) et de viscosité (η).

Diamètre de la particule en mm	Exemple de particules	Temps mis pour décanter
10	Gravier	1 seconde
1	Sable	20 seconde
0,1	Sable fin	2 minutes
0,001	argile	20 heures

1. Donner une représentation schématique des forces qui s'exercent sur cette particule
2. Trouver l'expression de la vitesse de sédimentation en fonction des différents paramètres indiqués dans l'énoncé. Donnée : $F = 6\pi r\eta v$

Exercice N°3 :

Soit une éprouvette contenant quelques ml d'eau surmontée de quelques ml d'huile par exemple 5 ml , on agitant rigoureusement , on provoque formation des gouttelettes d'huile de rayon de $5 \mu\text{m}$.

1. Qu'appelle –on le mélange obtenu
2. Faire un schéma
3. Calculer le nombre N de gouttelettes formées.

Exercice N°4

On fait la séparation d'une particule solide d'un fluide par centrifugation ; la particule est soumise à une accélération y du force centrifuge

Sachant que la vitesse angulaire ω est de 1.57 rd/s et la distance de la particule à l'axe de la centrifugeuse $X= 6\text{cm}$,

1. Calculer l'accélération en déduire la vitesse de migration de la molécule vers le fond.
2. Quelle serait la durée en seconde puis en heure nécessaire pour que la molécule décante sur une distance $d=1\text{mm}$.
3. Que peut –on conclure ?

Exercice N°5

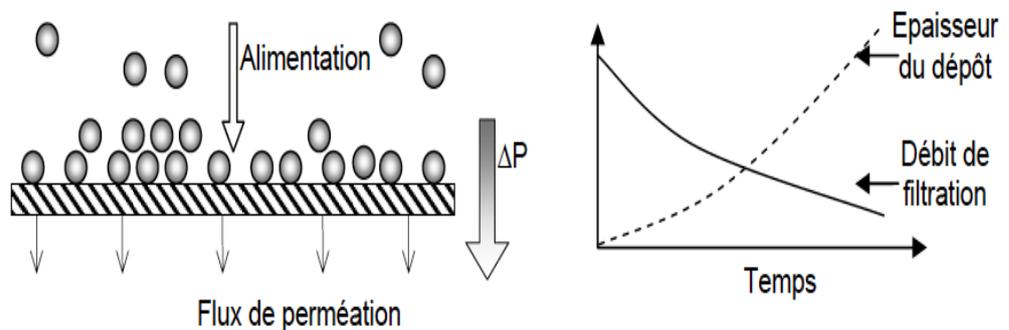
On veut extraire un produit solide ' A ' qui se trouve dans un mélange liquide après une réaction chimique ;

1. Quel type de mélange obtenu ? Quelle est la technique de séparation utilisée ?
2. Quelle est l'influence de la surface du filtre sur le débit volumique de filtration, justifier votre réponse ?
3. Calculer le rendement du produit A, sachant que la masse de A= $6,6 \text{ g}$.

Données : masse molaire de A = $304,9 \text{ g/mol}$.

Nombre de mole théorique de A= $4,62 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

4. Que ce qu'elle représente la figure donnée ci-dessous?
5. Interpréter le graphe



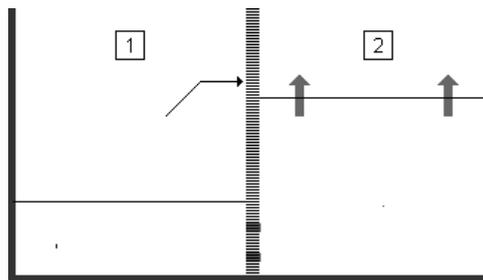
Exercice N°6

On dispose d'une solution contenant 11,4 g de Na_2SO_4 dans 200 ml d'eau opposée à de l'eau pure à travers une membrane hémiperméable.

Données

$R = 82,06 \text{ atm.cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{S}} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

1. Quelle est la pression osmotique de cette solution à 0°C ? Exprimer le résultat en atmosphères.
2. Quelle est la valeur de la pression osmotique de la solution en Pascals
3. Quelle est la concentration osmolaire de cette solution
4. Légènder le schéma ci-dessous en utilisant les données de l'exercice



Exercice N°7

On veut extraire l'acide benzoïque 'A' d'une boisson au coca à l'aide d'un solvant.

On dispose de trois solvants : dichlorométhane, éthanol et éther éthylique.

Solvant	Eau	Dichlorméthane	Ethanol	Ether éthylique
Solubilité de A	Faible	Moyenne	bonne	bonne
Densité	1	1.34	0.8	0.6
Miscibilité avec l'eau	/	Non miscible	Miscible	Nom miscible

1. Quel solvant faut-il choisir ? Justifier votre choix.
2. Faire un schéma du principe

Exercice N°8

On désire identifier les constituants d'un additif alimentaire utilisé comme arôme dans les sucreries. On procède à une chromatographie sur couche mince avec un éluant approprié. Sur la ligne de dépôt, on dépose :

- une goutte du produit à étudier : P
- une goutte de vanilline : V
- une goutte menthol : M

Après élution, il apparaît des taches caractéristiques des constituants séparés.

P : deux taches l'une à 2 cm et l'autre 4 cm.

V : une tache à 2cm et l'autre vers 3.5 cm.

M : deux taches dont l'une 4 cm.

1. Définir les termes : Chromatographie, éluant, ligne de dépôt.
2. Combien y-a-t'il de constituants dans le produit testé?
3. Quels sont ceux que l'on peut identifier ?
4. Donner la définition du rapport frontal R_f
5. Calculer le rapport frontal du menthol .

Exercice N°9

On réalise la CCM de deux produits A et B , le produit A donne deux taches dont l'une a la même hauteur que la tache donnée par B ; sachant que A est plus soluble que B dans l'éluant .

1. Donner un schéma du chromatogramme ?
2. Faire apparaître la ligne de dépôt et le front du solvant ?
3. Quel est le produit pur et celui composé ? justifier votre réponse.
4. A quoi sert la révélation ?

EXERCICE N°1

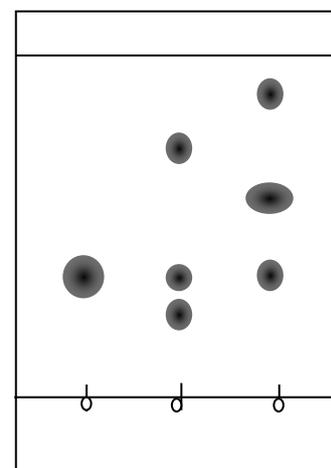
On veut vérifier la composition d'un extrait naturel d'amande à l'aide d'une chromatographie sur couche mince.

- On prépare la plaque et on y dépose des microgouttes de :

Benzaldéhyde commercial (B)

Extrait d'amande naturelle (A)

Extrait de la boisson (Boi)



Questions :

1. L'extrait naturel d'amande (A) est-il constitué uniquement de benzaldéhyde (B) ?
Justifier votre réponse.
2. Expliquer le rôle joué par l'éluant.
3. Quel est le rôle de la révélation ? Comment peut-on la réaliser ?
4. Comment définit-on le rapport frontal R_f ? calculer R_f pour le benzaldéhyde.
5. Que signifie le terme CC ? Quelle est la différence entre CCM et CC.

EXERCICE

soit un mélange de composés A de température d'ébullition 60°C et B de température d'ébullition 70°C. Comment faire pour séparer A de B. expliquer

Exercice 2. Autour des gaz parfaits Pour simuler l'atmosphère d'une planète, un mélange de gaz est utilisé: il est constitué de 320 mg de méthane CH_4 ($M_{\text{CH}_4} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$), 175 mg d'argon Ar ($M_{\text{Ar}} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$) et 225 mg de diazote ($M_{\text{N}_2} = 28 \text{ g.mol}^{-1}$). La pression partielle du diazote est 15,2 kPa à 300 K. Calculer le volume du mélange, la pression totale ainsi que la densité du mélange

Execercice

Exercice II : Des mélanges(14points)A-Du thé(3½pts)Pour faire du thé(boisson), Sara ajoute des feuilles de thé dans de l'eau bouillante. Elle verse ensuite le mélange dans un filtre posé dans un entonnoir. Elle recueille enfin la boisson chaude dans une tasse placée sous l'entonnoir.1.Le mélange initial formé d'eau et de feuilles, est-il homogène ou hétérogène? Justifie ta réponse.(1pt)Le mélange initial formé d'eau et de feuilles est hétérogène car les feuilles de thé et l'eau forment 2 phases.2.Quel est le rôle du filtre?(½pt)Le rôle du filtre est de recueillir les feuilles de thé pour les séparer de la boisson.3.La boisson obtenue est-elle un corps pur, un mélange homogène ou un mélange hétérogène? (½pt)La boisson obtenue est un mélange homogène.4.Réalise le schéma de cette technique.