

SESSION 2025

**AGRÉGATION
CONCOURS EXTERNE**

**Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : CHIMIE**

PROBLÈME DE CHIMIE

Durée : 6 heures

Calculatrice autorisée selon les modalités de la circulaire du 17 juin 2021 publiée au BOEN du 29 juillet 2021.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Il appartient au candidat de vérifier qu'il a reçu un sujet complet et correspondant à l'épreuve à laquelle il se présente.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

**NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.
Le fait de rendre une copie blanche est éliminatoire**

Tournez la page S.V.P.

A

INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAE	1500B	103	2709

Membranes à perméabilité sélective

Les procédés faisant appels aux membranes à perméabilité sélective sont présents dans de nombreux secteurs industriels. Les membranes servent de séparateurs pour la production d'énergie, la purification et la concentration de diverses molécules, le traitement des eaux, du dessalement de l'eau de mer au traitement des effluents. Une membrane à perméabilité sélective est essentiellement un matériau de forme quasiment bidimensionnelle. Le matériau de la membrane peut être un métal (membranes en palladium pour purifier le dihydrogène), un liquide ou considéré comme tel (membranes biologiques), un polymère organique (tel que le tri-acétate de cellulose, le Nylon, le Nafion...) ou inorganique (membrane de silicate du jardin du chimiste).

En réalité, il s'agit bien d'un compartiment dont l'épaisseur certes faible (dizaine à centaine de micromètres) n'est pas nulle. Les modèles physicochimiques seront alors soit celui d'une phase continue limitée par deux interfaces (membranes « denses »), soit celui d'un milieu poreux traversé de canaux plus ou moins tortueux, soit une combinaison des deux. De plus, pour des raisons mécaniques, la membrane est souvent déposée sur un support rigide lui-même poreux et qui n'est pas supposé entraver le phénomène recherché.

L'observation du fonctionnement de ces membranes semi-perméables requiert une dissymétrie entre les deux compartiments dont elles constituent la frontière, dissymétrie liée à une différence de concentration, de pression, de température, de potentiel électrique... En retour, le couplage du phénomène de transport avec cette dissymétrie peut être exploité en continu si le système est maintenu hors équilibre (apport de soluté, de courant électrique, d'une source de pression, température, etc.).

L'objectif du problème est d'explorer quelques concepts élémentaires pour appréhender ce champ technologique important. Il est divisé en 3 parties indépendantes décrivant la fabrication de polymères organiques utilisable dans des membranes, le fonctionnement d'une membrane échangeuse de cations, une application à l'électrodialyse conventionnelle.

Table des matières

I- Fabrication d'un matériau quasi bidimensionnel	2
1.1- Membrane de Nylon 6-10®	2
1.1.1-Présentation.....	2
1.1.2 Cinétique de polymérisation interfaciale	2
1.2 Polymères à microporosité intrinsèque	6
1.2.1 Présentation	6
1.2.2 Justification de la « microporosité », analyse géométrique	7
2.2.3 Etape de polymérisation	8
2.2.4 Synthèse de la diamine 1.....	9
II-Résine échangeuse d'ion, potentiel de Donnan, rejet d'une espèce ionique	10
II.1 Potentiel de Donnan.....	10
II.2 Rejet d'une espèce ionique, permsélectivité	11
III Conducteurs ioniques	12
II.2.1 Flux de migration, de diffusion.....	12
II.2.2 Nombre de transport.....	14
IV- Electrodialyse industrielle	14
Présentation	14
Conditions optimales de fonctionnement.....	16
Application industrielle de l'Electrodialyse	17

I- Fabrication d'un matériau quasi bidimensionnel

1.1- Membrane de Nylon 6-10®

1.1.1- Présentation

Les Nylons® forment un groupe de polymères très importants dans la famille des polyamides. Ils sont apparus dans les années 1930, synthétisés par la compagnie américaine Dupont-de-Nemours. On rappelle qu'un polymère est décrit par sa masse molaire moyenne et sa dispersité, ou, dans une masse donnée du matériau, par le nombre de moles d'unité répétitive présentes.

Un Nylon particulièrement commun est le « Nylon 6-10 » qui résulte de la condensation du 1,6-diaminohexane (hexaméthylène diamine) avec le dichlorure de décanedioyle communément appelé chlorure de sébacoyle.

- 1.* Proposer une explication de la nomenclature (« Nylon 6-10 ») introduite par la firme *Dupont-de-Nemours*.
- 2.* Décrire le groupe fonctionnel amide notamment sa géométrie.
- 3.* Justifier l'emploi d'un chlorure d'acyle pour réaliser la synthèse du polymère.
- 4.* Proposer un réactif permettant de passer de l'acide sébacique (acide décanedioïque) à son chlorure (on tiendra compte de la facilité de traitement des sous-produits).
- 5.* Donner la nature de l'unité répétitive du polymère et en déduire sa masse molaire M .
- 6.* Les unités répétitives peuvent s'associer entre elles par des liaisons faibles, soit au sein d'une même macromolécule soit entre deux macromolécules. Proposer un mode d'interaction.
- 7.* En vous appuyant sur la nature des macromolécules, expliquer pourquoi les Nylons peuvent se substituer à la laine ou la soie dans les applications textiles.

1.1.2 Cinétique de polymérisation interfaciale

Notations et données

Données		notation	valeur et unité
Système chimique			
Polymère Nylon 6-10	Masse volumique	ρ	1,08 g.cm ⁻³
	Masse molaire (motif)	M	
Membrane fraîche	Teneur en phase aqueuse	w	90 % (volumique)
	Surface	S	
	Épaisseur	x	
Concentrations volumiques dans les phases organiques et aqueuses	Diamine A	C_A	mol.dm ⁻³ (0,3 mol.dm ⁻³)
	Chlorure d'acyle C	C_C	mol.dm ⁻³ (0,1 mol.dm ⁻³)
Concentrations surfaciques	Diamine A	Γ_A	mol.dm ⁻²
	Chlorure d'acyle C	Γ_C	mol.dm ⁻²
	Eau	Γ_{H_2O}	mol.dm ⁻²
Transport			
	Coefficient de diffusion de la diamine A dans l'eau	D	m ² .s ⁻¹
	Densité de flux molaire de la diamine A	J	mol.m ⁻² .s ⁻¹

La réaction de condensation peut être conduite en superposant deux solutions non miscibles, l'une, aqueuse, contenant la diamine, l'autre, organique, contenant le chlorure d'acyle. Une membrane se forme donc précisément à l'interface entre les deux solutions : on parle de « polymérisation interfaciale » (Figure 1).

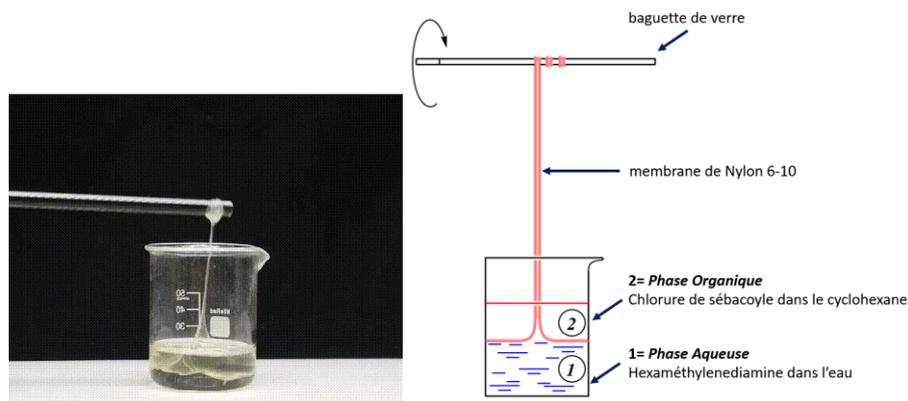


Figure 1 : Expérience de la corde de Nylon. La membrane qui se forme à l'interface entre les phases organique et aqueuse est continûment retirée et enroulée sur une baguette de verre.

La réaction est très rapide, cependant on peut constater que l'épaisseur de la membrane n'évolue plus après quelques minutes et reste faible (quelques dizaines de micromètres). La membrane obtenue, extrêmement fragile, est semi-perméable pour l'eau.

Un modèle de croissance très simplifié a été proposé dans les années 1970,¹ et repose sur les hypothèses suivantes :

- La réaction de polymérisation est confinée à l'interface entre la membrane et la solution organique de chlorure de sébacoyl (désigné par la lettre C). Elle est considérée comme totale et n'est donc limitée que par le transport de la diamine (désignée par la lettre A) qui doit progresser au sein de la membrane. Un régime stationnaire s'installe alors rapidement (Figure 2).

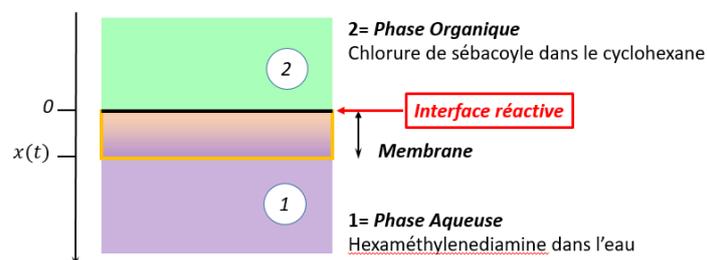


Figure 2 : Coupe transversale schématisée de la membrane en croissance à l'interface entre la phase aqueuse contenant la diamine et la phase organique contenant le dichlorure d'acyle. La membrane est schématisée par le rectangle orange ; les couleurs mauve et verte reflètent les concentrations respectivement en diamine et en chlorure de sébacoyl.

¹ V. Enkelmann et al. Mechanism of interfacial polycondensation and the direct synthesis of stable polyamide membranes, Makromol. Chem. **1976**, 177, 3177-3189

- Dans la phase aqueuse hors de la membrane, et dans la phase organique, les concentrations des réactifs sont supposées homogènes (pas de gradients de concentration) et constantes, avec les conditions suivantes : il n'y a pas de chlorure d'acyle en phase aqueuse, ni de diamine en phase organique.
- La membrane est schématisée comme un parallélépipède de surface constante S et d'épaisseur x , limité par deux plans : l'interface phase organique-phase aqueuse, le plan membrane -phase aqueuse. La vitesse de croissance est exprimée par dx/dt .
- La membrane (fraîche) est supposée ne contenir que du Nylon 6-10 et de la phase aqueuse, en proportions volumiques suivantes : w % de phase aqueuse et de $(1 - w)$ % de Nylon 6-10. On fait de plus l'hypothèse que cette membrane est un milieu homogène, sans pores. Les masses volumiques du polymère et de la phase aqueuse sont identifiées respectivement à celle du polymère anhydre notée ρ et celle de l'eau.
- Au sein de la membrane un gradient de concentration linéaire en diamine apparaît entre la phase aqueuse et l'interface où se déroule la réaction.

Après dessiccation une membrane polymérisée dans un bécher de 10 cm de diamètre pèse 40 mg.

8.* En déduire l'épaisseur de la membrane fraîche.

9. Pour une membrane d'épaisseur quelconque, donner la relation littérale qui associe x au nombre de mole d'unités répétitives n contenues dans cette membrane.

10. En déduire la relation entre la vitesse de croissance de l'épaisseur de membrane et la cinétique de la réaction de polymérisation.

11. Représenter sur un graphe (x, C) les profils de concentration des réactifs. On précisera la valeur de la concentration en diamine à l'interface sachant que la réaction est limitée par la diffusion.

12. En s'appuyant sur la loi de Fick, montrer que le flux de diamine J atteignant l'interface membrane-phase organique est :

$$J = -D \frac{C_A}{x}$$

13. Toute la diamine arrivant à l'interface étant convertie en polymère, en déduire une relation entre la valeur absolue du flux arrivant et la vitesse de croissance de la membrane trouvée question 10.

14. Montrer que la solution à l'équation différentielle précédemment établie, explicitée ci-dessous, n'est pas compatible avec l'observation expérimentale faite sur la croissance de la membrane :

$$x = \sqrt{\frac{2MC_A D}{(1-w)\rho} t}$$

Afin de corriger cette difficulté, les chercheurs ont pensé à faire intervenir une réaction parasite consommant la diamine. Le chlorure d'acyle réagit avec l'eau accompagnant la diamine. L'acide chlorhydrique produit réagit immédiatement avec la diamine supprimant sa réactivité. Cette réaction se déroule à l'interface entre la phase organique et la membrane en croissance. L'eau est suffisamment abondante pour qu'on puisse négliger un éventuel gradient.

15. Montrer que la concentration surfactive moyenne de l'eau dans la membrane est (en mole.dm⁻²) :

$$\Gamma_{H_2O} = \frac{w\rho}{18} x$$

16. La concentration surfacique Γ_c en chlorure d'acyle est constante (début de la polymérisation donc large excès de réactifs et diffusion rapide à l'interface). En déduire la vitesse du processus d'hydrolyse à l'interface (On supposera les ordres partiels égaux à 1 ; on notera k la constante de vitesse apparente d'hydrolyse).

17. En appliquant la conservation de la matière à la diamine, montrer que la vitesse de croissance dx/dt peut s'exprimer selon :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a}{x} - bx$$

avec a et b des constantes à préciser.

18. Montrer que la solution suivante convient (un changement de variable du type $Y = x^2$ peut être utile) :

$$x(t) = \sqrt{\frac{a}{b}(1 - e^{-bt})}$$

19. En déduire l'épaisseur finale de la membrane notée x_m .

20. Discuter les hypothèses en s'appuyant sur la Figure 3 suivante, extraite de la publication. On remarquera que l'épaisseur x a été normalisée ($x' = x/x_m$).

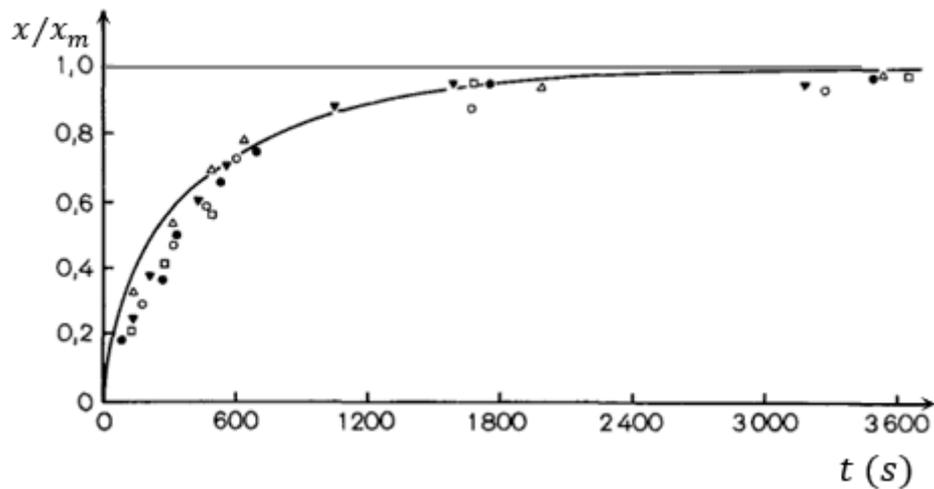


Figure 3 : Dépendance de l'épaisseur normalisée $x' = x/x_m$ en fonction du temps pour des rapports constants des réactifs hexaméthylène diamine A et chlorure de sébacoyl C. $C_C = 1,0 \text{ mol. L}^{-1}$ et (\square): $C_A = 0,5$; (\blacktriangledown): $C_A = 0,3$; (\bullet): $C_A = 0,18$; (\circ): $C_A = 0,1$; (\triangle): $C_A = 0,05 \text{ mol. L}^{-1}$. La ligne continue est obtenue à l'aide du modèle développé dans cette section.

La membrane préparée, rincée des produits organiques dans un bain d'eau est exposée à des changements de salinité. Un disque de cette membrane initialement de diamètre d^* est placé alternativement dans de l'eau salée à $0,1 \text{ mol. dm}^{-3}$ puis dans de l'eau distillée. La Figure 4 représente l'évolution temporelle du taux de variation du diamètre (en valeur absolue) de la membrane.

21. Proposer une explication au phénomène observé.

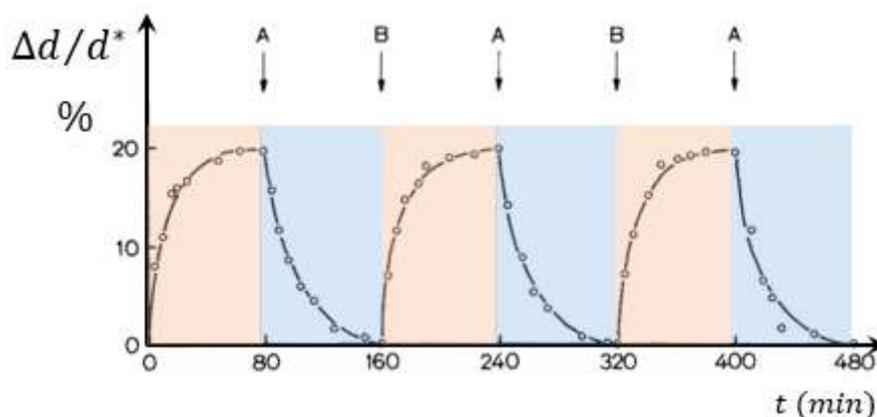


Figure 4 : Evolution temporelle du taux de variation du diamètre de la membrane sous l'effet de la salinité de l'eau : $\Delta = |d - d^*|$; flèches A = introduction dans l'eau distillée (zones bleues) ; flèches B = introduction dans l'eau salée (zones roses) .

1.2 Polymères à microporosité intrinsèque

1.2.1 Présentation

Un autre procédé de fabrication consiste en l'étalement et le séchage d'un film mince d'un matériau polymère. On peut ainsi réaliser le polymère dans des conditions mieux contrôlées. L'épaisseur est quant à elle dictée par la technique d'étalement.

Pour réaliser des membranes semi-perméables destinées à la purification de gaz, des « polymères à microporosité intrinsèque » (« Polymer of Intrinsic Microporosity, (abréviation PIM) ») sont utilisés. Il s'agit de macromolécules rigides en ruban présentant une alternance de portions planes (cycles avec atomes trigonaux) et de portions coudées (cycles avec atomes tétraédriques).

Les objectifs de cette section sont d'étudier la synthèse d'un polymère à microporosité intrinsèque récemment développé notamment par une équipe de recherche britannique dont la formule est représentée ci-dessous, Figure 5. ²

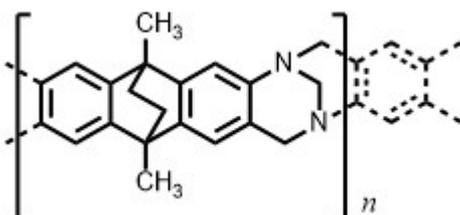


Figure 5: Formule du polymère à microporosité intrinsèque étudié. Le motif répétitif est représenté entre crochet. Pour améliorer la lisibilité, la connexion à une unité adjacente est représentée en tirets.

La structure a été confirmée par $^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, CDCl_3) dont les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

² M. Carta et al. An Efficient Polymer Molecular Sieve for Membrane Gas Separations, Science, **2013**, 339, 303-307

Numéro du signal	Déplacement chimique (ppm)	Multiplicité	Intégration
1	7,28	m	4H
2	4,57	s	2H
3	4,05	s	4H
4	1,81	m	6H
5	1,65	m	4H

Tableau : liste des signaux observés sur un spectre de ^1H -RMN du polymère enregistré dans le CDCl_3 à 500 MHz. On rappelle que m= multiplet, s= singulet

- Une analyse par chromatographie de perméation de gel a permis de déterminer sur un lot la masse molaire moyenne en nombre $M_n = 40\,700$, et en masse $M_w = 155\,800$.
- Enfin une analyse thermogravimétrique montre une perte d'environ 10 % de la masse vers $260\text{ }^\circ\text{C}$.

A. Analyse du spectre de ^1H -RMN

22.* Tous les signaux sont élargis. Justifier succinctement ce fait.

23. Attribuer les hydrogènes du motif répétitif au spectre ^1H -RMN observé.

B. Analyse par perméation de gel et par analyse thermogravimétrique

24.* Calculer la masse molaire de l'unité répétitive.

25. En déduire le degré de polymérisation moyen du polymère.

26. Donner le nom de la réaction péricyclique que peut subir l'unité répétitive au cours du chauffage lors de l'analyse thermogravimétrique. Justifier votre réponse en commentant les conditions de la réaction.

27. Justifier la perte de masse observée en supposant la transformation chimique totale sur l'ensemble des macromolécules.

1.2.2 Justification de la « microporosité », analyse géométrique

Le polymère peut être considéré comme la combinaison de deux motifs, le motif EA : « 9,10-éthanoanthracène » et le motif T : « base de Tröger ». Ces motifs, arborant un certain type de substitution sont représentés Figure 6.

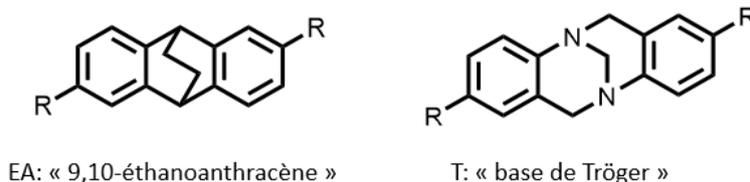


Figure 6 : Motif EA : « 9,10-éthanoanthracène » et motif T : « base de Tröger ». Les substituants R ne modifient pas la nature du motif ; la numérotation de leurs positions a été omise par souci de clarté.

28. Représenter en perspective cavalière le motif EA « 9,10-éthanoanthracène » en respectant la position des deux substituants R et en précisant les centres stéréogènes si nécessaire.

On rappelle que la partie centrale « méthanodiazocine » du motif T peut être considérée comme formée de 2 cycles à 6 chaînons en conformation chaise partageant 3 atomes, et donc admet la géométrie suivante (Figure 7) :



Figure 7 : représentation en perspective de l'hétérocycle « méthanodiazocine »

29.* Après avoir représenté son image dans un miroir, indiquer le nombre de stéréo-isomères possibles du motif T « base de Tröger ».

30.* Montrer que ce motif est chiral, indiquer s'il y en a les centres stéréogènes, et proposer une nomenclature du descripteur stéréochimique.

31. Sachant qu'aucun contrôle stéréochimique n'est exercé durant la polymérisation, conclure quant à la géométrie d'une macromolécule quelconque du polymère.

2.2.3 Etape de polymérisation

La synthèse proposée envisage la construction du motif T « base de Tröger » comme l'étape finale de la polymérisation, et donc nécessite la préparation d'une diamine aromatique 2,7-diamino-9,10-diméthyl-9,10-éthanoanthracène, notée « diamine 1 ». La question qui se pose est de trouver le réactif nécessaire, noté « réactif X » dans la Figure 8, pour effectuer cette transformation.

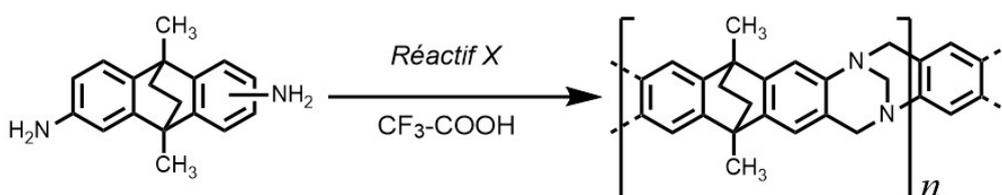


Figure 8 : Synthèse proposée pour le polymère

32. Identifier sur une figure les atomes de carbones dans le motif T « base de Tröger » qui ne proviennent pas de la « diamine 1 ».

33. Montrer, en mettant en œuvre des disconnexions rétrosynthétiques, que l'ensemble de ces atomes de carbone supplémentaires peut provenir du méthanal (H₂CO).

34. Justifier en quoi le diméthoxyméthane en présence d'acide trifluoroéthanoïque est un équivalent synthétique du méthanal.

2.2.4 Synthèse de la diamine 1

La diamine **1** est préparée en quatre étapes à partir de l'hexan-2,5-dione selon le schéma de synthèse général présenté ci-dessous (Figure 9). On rappelle la signification de l'abréviation : TA : température ambiante.

Le sous-produit principal de la réaction (ii) est un éther cyclique.

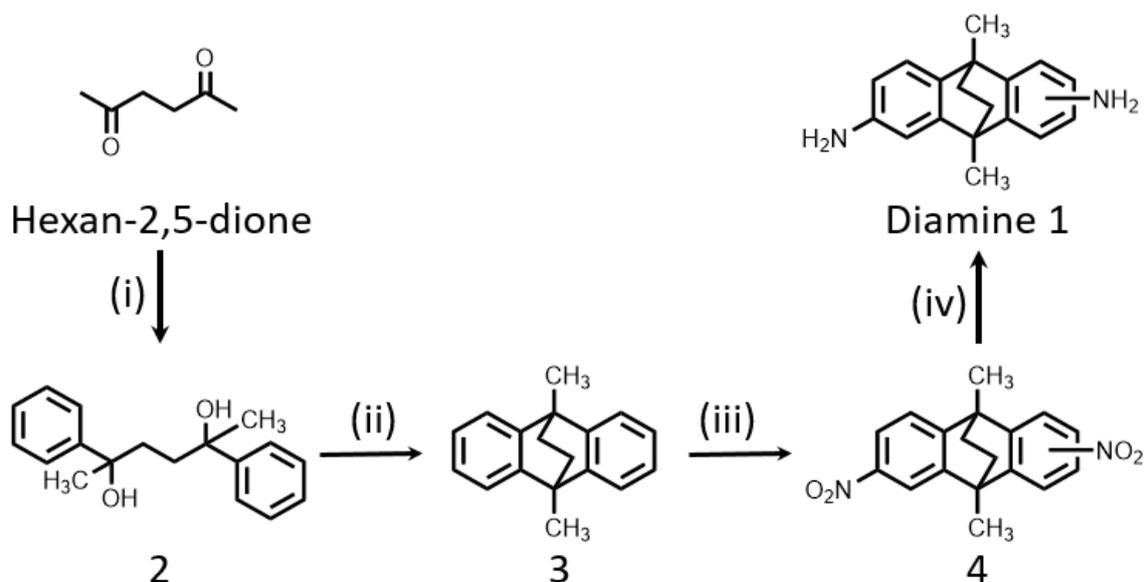


Figure 9 : Synthèse de la Diamine **1**. Réactifs, conditions et rendement : (i) PhMgBr , THF, reflux puis $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$; (ii) AlCl_3 , toluène sec, TA puis reflux 48 h, puis H_2O , 36 %; (iii) KNO_3 , anhydride trifluoroéthanoïque, acétonitrile, TA 24 h, 92 %; (iv) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{Raney})$, diéthyléther reflux, 24 h 100 %.

Le produit **4** est un mélange de deux régioisomères qui ne sont pas séparés. En conséquence la « diamine **1** » est ici un mélange non séparé de deux régioisomères, ce qui ajoute le désordre conformationnel recherché pour la macromolécule finale.

35.* Déterminer le nombre de stéréo-isomères du diol **2** attendus dans l'étape (i).

36. Donner le mécanisme de la réaction (ii).

37. Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation du sous-produit de la réaction (ii).

38.* Donner la formule du réactif résultant de la réaction entre le nitrate de potassium et l'anhydride trifluoroéthanoïque, réaction (iii).

39.* Justifier l'emploi du solvant polaire acétonitrile pour la réaction (iii).

40. Les deux noyaux aromatiques de la molécule **3** étant indépendants, justifier que le composé dinitro **4** formé est un mélange de deux régioisomères.

41. Indiquer le(s) réactif(s) qui pourrai(en)t remplacer l'« hydrate d'hydrazine sur nickel de Raney ».

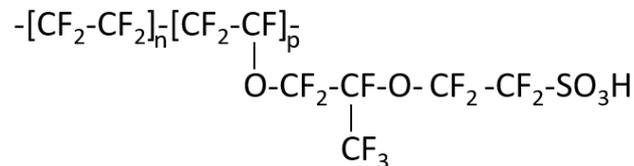
II-Résine échangeuse d'ion, potentiel de Donnan, rejet d'une espèce ionique

Lorsqu'un polymère portant des groupes fonctionnels chargés (ionomère) est plongé dans une solution saline aqueuse, un phénomène d'échange d'ions mobiles se produit à l'interface séparant la phase liquide et la phase « membrane ». On observe généralement une ségrégation des ions : seuls les ions de charge opposée à celle des groupes portés par le polymère peuvent pénétrer. Dans cette partie, on établit les bases théoriques décrivant ce phénomène.

II.1 Potentiel de Donnan

Les Nafion® forment une famille de polymères anioniques très utilisés. Ils résultent de la copolymérisation statistique du tétrafluoroéthylène et d'un vinyléther sulfoné perfluoré comme le fluorure de perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène)sulfonyle. Les groupes SO₂F sont ensuite hydrolysés : on peut considérer ces polymères comme des macromolécules de Téflon® (poly-tétrafluoroéthylène) portant des groupes acide sulfonique SO₃H.

Polymère « Nafion 117 » :



La nomenclature des membranes en Nafion a été proposée par la compagnie américaine *Dupont de Nemours*TM qui les a développées. Ainsi, une membrane (sèche) « Nafion 117 » présente une épaisseur de 0,007 pouces (=0,18 mm) et comporte 1100 g de matière sèche par mole de fonctions acide sulfonique SO₃H. La densité d'une telle membrane est de 1,98. Placée dans de l'eau, la membrane absorbe environ 16,5 % de sa masse initiale.³

42.* Proposer un état d'ionisation du polymère sur la fenêtre de pH 0-14 dans l'eau.

43. Calculer la concentration en sulfonate dans la résine sèche.

La membrane de Nafion® n'est pas microscopiquement homogène.⁴ La proposition de structure admise est celle proposée de T. D. Gierke, dite en « cluster et canaux » (Figure 10),⁵ dans laquelle le polymère fluoré fondamentalement hydrophobe se rassemble en clusters séparés par des domaines hydrophiles. Les groupes sulfonate hydrophiles structurent fortement l'eau au voisinage de l'interface entre les domaines.

³ Arjun Sunil Rao, K.R. Rashmi, et al. Pore size tuning of Nafion membranes by UV irradiation for enhanced proton conductivity for fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, 44,23762-23774,

⁴ State of Understanding of Nafion Mauritz, K. A.; Moore, R.B. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4535-4585.

⁵ Gierke, T.D. et al. The morphology in Nafion® perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1981**, 19, 1687-1704.

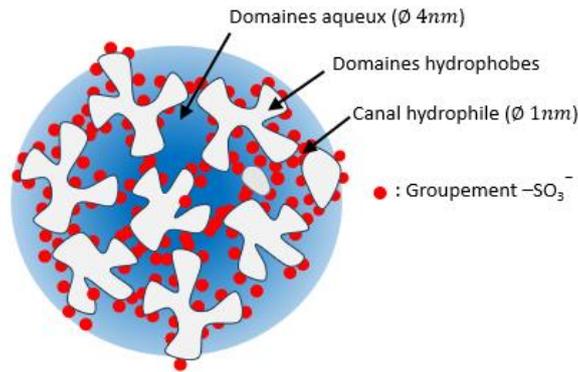


Figure 10 : Représentation schématique du modèle en cluster d'une membrane de Nafion gonflée d'eau. Les groupes hydrophiles sulfonate (en rouge) ne se trouvent que dans les domaines aqueux. \emptyset indique le diamètre.

44. Calculer la concentration en mol.L^{-1} notée C^Σ en SO_3H présente dans la quantité d'eau dans la membrane.

On procède à l'échange des ions H_3O^+ par Na^+ en immergeant la membrane dans de l'eau salée à $\text{pH} = 7$. La solution est renouvelée plusieurs fois pour que le système atteigne un état d'équilibre. On s'intéresse au système constitué de la solution aqueuse $[\text{NaCl}]_{\text{sol}} = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ et de la membrane.

- On pose indice sol pour en solution et m pour dans la membrane
- On note ψ_{sol} le potentiel de Galvani de la solution et ψ_m celui de la membrane. On rappelle la définition du potentiel électrochimique pour un ion i de charge z_i et de potentiel chimique $\mu_i(T, P)$ et se trouvant dans un compartiment k ($k = m ; \text{sol}$) et de potentiel de Galvani ψ_k

$$\tilde{\mu}_{i_k} = \mu_{i_k}(T, P) + z_i \mathcal{F} \psi_k$$

Avec $\mathcal{F} = 1 \text{ Faraday} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$. Par définition, $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e$ et $e = \text{charge de l'électron}$

- Les pressions dans la membrane et en solution sont supposées égales.
- On confondra activités et concentrations.

45. Les potentiels de Galvani ψ_k sont-ils mesurables ?

46. En considérant l'égalité des potentiels électrochimiques, calculer la différence de potentiel, dit « potentiel de Donnan », $\Delta\psi = \psi_m - \psi_{\text{sol}}$, qui s'établit à l'interface solution membrane en fonction des concentrations en chlorure $[\text{Cl}^-]_{\text{sol}}; [\text{Cl}^-]_m$ ou en sodium $[\text{Na}^+]_{\text{sol}}; [\text{Na}^+]_m$.

47. Montrer que

$$[\text{Na}^+]_{\text{sol}}[\text{Cl}^-]_{\text{sol}} = [\text{Na}^+]_m[\text{Cl}^-]_m$$

II.2 Rejet d'une espèce ionique, permselectivité

On considère, par la suite, la membrane comme un domaine homogène (sans porosité définie donc) avec la concentration C^Σ en motif sulfonate calculée à la question 44.

48.* Exprimer l'électroneutralité dans la solution et dans la membrane sulfonée.

49. En introduisant la contrainte de l'équilibre à l'interface de la question 47 et résolvant l'équation du second degré qui en résulte, montrer que la concentration en chlorure dans la membrane $[Cl^-]_m$ a pour expression :

$$[Cl^-]_m = \frac{-C^\Sigma + \sqrt{(C^\Sigma)^2 + 4([Cl^-]_{sol})^2}}{2}$$

50. Dans l'hypothèse où C^Σ est grand devant $[Cl^-]_{sol}$, montrer qu'alors :

$$[Cl^-]_m \sim \frac{([Cl^-]_{sol})^2}{C^\Sigma}$$

(on rappelle que $\sqrt{1 + \varepsilon} \sim 1 + \frac{\varepsilon}{2}$ quand $\varepsilon \rightarrow 0$).

51. Cette condition est-elle vérifiée si la membrane est plongée dans de l'eau de mer (NaCl de concentration massique 35 g.dm^{-3}) ?

52. Justifier le schéma suivant couramment employé pour décrire le phénomène de « permselectivité » d'une membrane anionique, échangeuse de cation (MEC) :

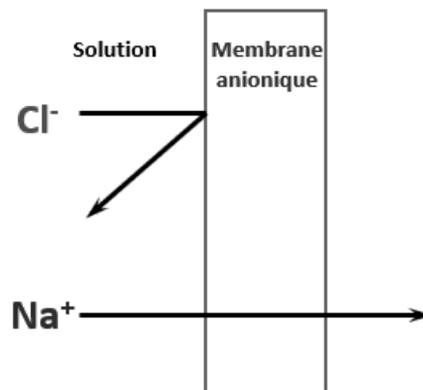


Figure 11 : Représentation du transport d'ion au travers d'une membrane échangeuse de cation (MEC). La membrane est parfaite si aucun anion ne la traverse

La résistance chimique remarquable des polymères « Nafion® » les a fait employer dans les situations extrêmes (en température et corrosivité) telles que dans les piles à combustible. Cependant actuellement la tendance est de les éliminer de ces applications.

53. Proposer une explication à cette évolution socio-économique.

III Conducteurs ioniques

II.2.1 Flux de migration, de diffusion⁶

Les ions i sont assimilés à des particules sphériques de rayon r_i . Ils se déplacent dans un milieu où peuvent exister des gradients de concentrations, de potentiels et de pression, conduisant à un gradient

⁶ H. Girault "Electrochimie physique et analytique" Ed. : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes - 2007. ISBN 978-2-88074-673-5

de potentiel électrochimique. On réduit le problème à une dimension (axe (O,x) orienté par le vecteur unitaire \vec{u}_x) (Figure 12).

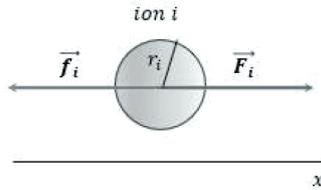


Figure 12 : Forces qui s'exercent sur un ion i dans un gradient de potentiel électrochimique à une dimension.

- On admet que la force \vec{F}_i exercée sur un ion i causée par la présence d'un gradient de potentiel électrochimique s'exprime ainsi, avec \mathcal{N}_A nombre d'Avogadro :

$$\vec{F}_i = -\frac{1}{\mathcal{N}_A} \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial x} \vec{u}_x$$

- En solution de viscosité η , le même ion i de rayon de r_i soumis à cette force subit aussi une force de friction visqueuse \vec{f}_i proportionnelle et opposée à sa vitesse v_i (constante en régime stationnaire) :

$$\vec{f}_i = -6\pi\eta r_i v_i \vec{u}_x$$

- Le coefficient de diffusion D_i de l'espèce i est relié à la température et η la viscosité du milieu par la relation de Stokes-Einstein :

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i}$$

- Par ailleurs, la densité de flux molaire J_i d'une espèce i de concentration C_i animée d'une vitesse v_i , est donné par la relation suivante :

$$J_i = C_i v_i$$

54.* Rappeler la définition d'un conducteur ionique.

55. Montrer qu'une fois le régime stationnaire établi :

$$J_i = -\frac{C_i D_i}{RT} \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial x}$$

56. En utilisant l'expression de $\tilde{\mu}_i(C_i, P, \psi)$ pour une espèce i de charge z_i et d'activité a_i montrer que la densité de flux J_i est la somme de trois termes : un terme dit de « diffusion » J_i^{diff} , un terme « osmotique » J_i^{osm} et un terme de « migration » J_i^{mig} dû au gradient de potentiel.

II.2.2 Nombre de transport

On s'intéresse ici à au terme de migration, responsable du transport du courant dans la solution électrolytique.

- La densité de courant j_i causée par la densité de flux molaire J_i de l'espèce i de charge z_i est

$$j_i = z_i \mathcal{F} J_i$$

- La mobilité électrique u_i de l'espèce i est :

$$u_i = \frac{z_i \mathcal{F} D_i}{RT}$$

57. Ecrire la densité de courant due à la migration de l'espèce i .

58. La densité de courant totale qui parcourt le conducteur étant notée j , le nombre de transport t_i est défini comme la fraction du courant due à la migration de l'espèce i . Exprimer t_i en fonction de j et j_i .

59. Dans la Figure 11 décrivant une membrane échangeuse de cation parfaite, donner les valeurs des nombres de transport au sein de la membrane t_m^+ et t_m^- associés aux espèces Na^+ et Cl^- (en faisant l'hypothèse qu'il n'existe aucune autre espèce ionique mobile dans la membrane).

IV- Electrodialyse industrielle⁷

Présentation

Symbole/abréviation	Définition (Unité)
Membrane	
MEC	Membrane échangeuse de cation
MEA	Membrane échangeuse d'anion
S	Surface d'électrode
Grandeurs électriques	
j	Densité totale de courant (A/m^2)
j_{lim}	Densité totale limite de courant (A/m^2)
j_i	Densité de courant transportée par l'espèce i (A/m^2)
I	Intensité appliquée (A)
R	Rendement faradique $\frac{j_i}{j}$
Transport	
J_i	Densité de flux pour l'espèce i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
t_m^+	Nombre de transport du cation M^+ dans la membrane
t_{sol}^+	Nombre de transport du cation M^+ dans la solution
x	Distance à la membrane
δ	Épaisseur de la couche de diffusion
$C_{sol,\infty}^+$	Concentration volumique en cation M^+ au-delà de δ
$C_{sol,0}^+$	Concentration volumique en cation M^+ à la surface de la membrane dans le compartiment B.
D_{sol}^+	Coefficient de diffusion du cation M^+ en solution ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
\mathcal{D}	Débit dans un compartiment ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

⁷ H Roux-de Balman et al. – « Electrodialyse » in Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des Procédés. 2006, N° J2840.

Une *unité d'électrodialyse* est conçue comme une cellule électrolytique divisée par des membranes alternativement cationiques, échangeuses d'anions (MEA) et anioniques, échangeuses de cations (MEC) (Figure 13). Une paire de membrane définit un compartiment. Les membranes étant parallèles aux électrodes, on distingue deux types de compartiments :

- Type 1 : « cathode /MEC/Effluent 1 /MEA/anode »
- Type 2 : « cathode /MEA/Effluent 2 /MEC/anode » .

Les membranes sont supposées parfaites et obéissent au schéma de la question 53 : une MEC ne laisse passer que les cations M^+ , tandis qu'une MEA ne laisse passer que les anions X^- .

Les compartiments sont alimentés en continu par une solution à traiter d'un sel (M^+ , X^-) de concentration C_0 . Une tension de travail étant appliquée aux électrodes, leur contenu est collecté sous la forme de deux effluents : celui, en bleu, qui provient des compartiments type 1, de concentration C_1 en (M^+ , X^-) et celui, en rouge, qui provient des compartiments type 2, de concentration C_2 en (M^+ , X^-) . Un élément d'une telle unité est formé par une paire de compartiments.

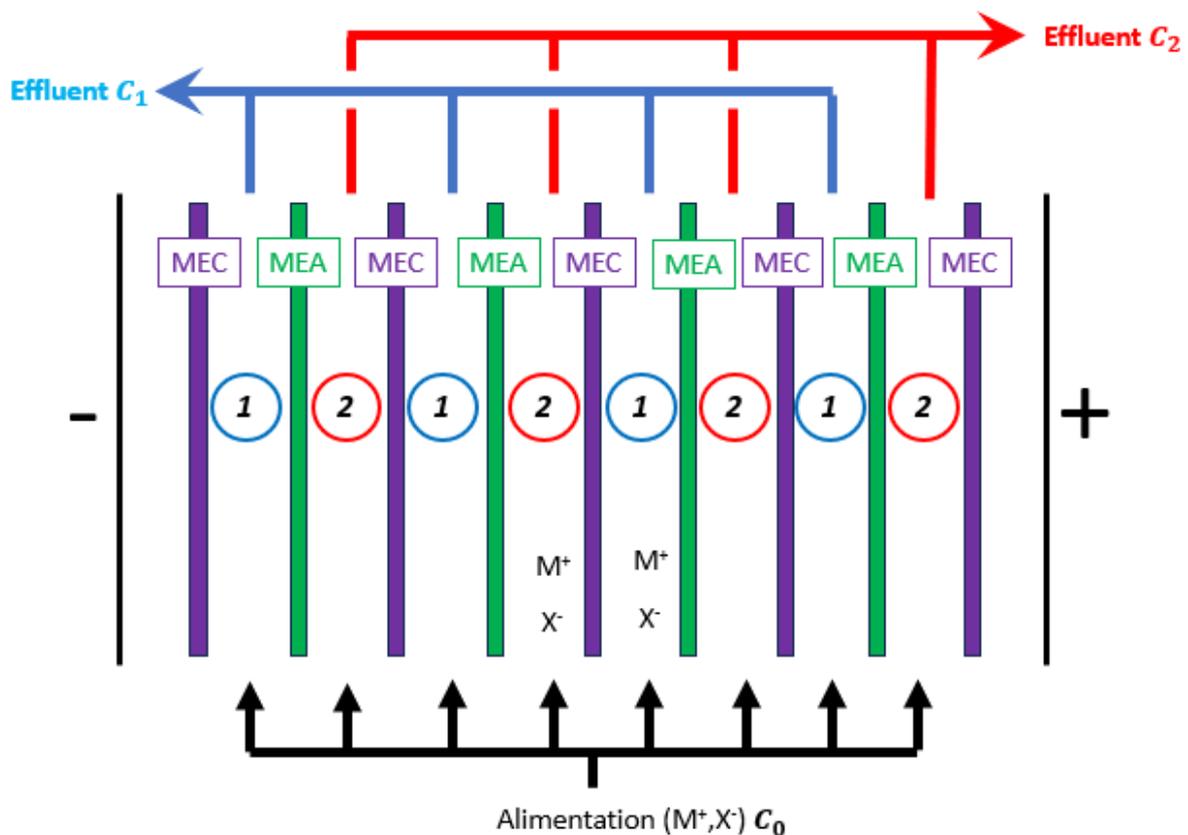


Figure 13 : Schéma d'une unité d'électrodialyse

60. Identifier, en vous appuyant sur un schéma et en classant les concentrations C_0 , C_1 et C_2 en ordre croissant, l'effluent « diluat » et l'effluent « concentrat ».

Conditions optimales de fonctionnement

Plusieurs critères sont utilisés notamment de type « rendement », comme le rendement faradique R . Pour une durée de fonctionnement τ , le rendement faradique R est défini par le rapport entre la charge $\frac{j_i}{j}$ qui a circulé. Cependant l'intensité à appliquer ne peut être choisie au hasard car un phénomène de polarisation des membranes est inévitable.

Si on augmente la différence de potentiel entre les électrodes l'intensité qui parcourt le système suit un profil complexe représenté Figure 14A. On distingue 3 régimes : la zone I où régime résistif, la zone II où l'intensité est globalement constante sur une plage de différence de potentiel donnée puis une zone III où l'intensité recommence à croître (« zone de dépassement »).

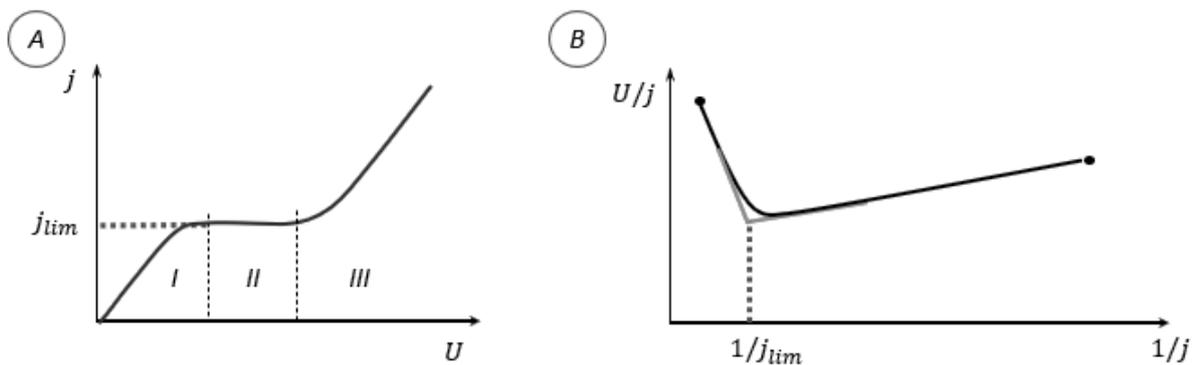


Figure 14 : A- Courbe densité de courant - tension pour une cellule électrolytique en écoulement dont les compartiments sont séparés par une membrane échangeuse d'ion. B- Représentation de Cowan-Brown $U/j = f(1/j)$ pour la détermination expérimentale de j_{lim} .

La détermination de j_{lim} est réalisée expérimentalement en particulier en utilisant la représentation de Cowan et Brown (Figure 14B).⁸ En deçà du point de croisement des asymptotes ($1/j$ inférieur à $1/j_{lim}$), Cowan et Brown ont observé que le pH du diluat diminue fortement, tandis que la résistance apparente de la solution augmente avec $1/j$.

61. Sur un schéma reprenant la Figure 14B, identifier la « branche ohmique » en déterminant la position du point de départ (*i.e.* pour une très faible intensité imposée) et la direction dans laquelle se déplace le point de fonctionnement quand l'intensité augmente.

62. En vous appuyant sur la caractéristique d'un électrolyseur, justifier l'allure de la branche « ohmique » sur la Figure 14B.

63. Proposer une explication à l'acidification observée quand $1/j \leq 1/j_{lim}$.

64. En déduire pourquoi on cherchera à faire travailler la cellule avec un courant proche mais inférieur à j_{lim} .

On s'intéresse au cas d'une membrane échangeuse de cation. Lors du fonctionnement d'une cellule d'électrodialyse un régime stationnaire s'établit : au voisinage de la membrane s'établit un profil de

⁸ D. A. Cowan et al. Effect of Turbulence on Limiting Current in Electrodialysis Cells, Ind. Eng. Chem. **1959**, 51, 12, 1445-1448

concentration au sein des phases liquides (Figure 15). On rappelle que les solutions sont en écoulement dans les compartiments.

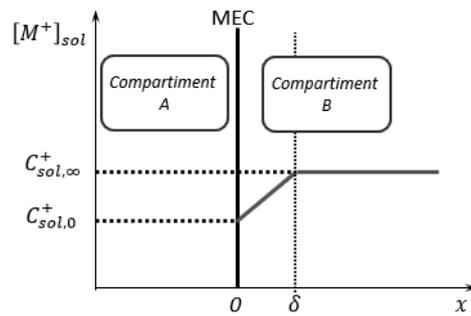


Figure 15 : Profil de concentration en cation M^+ dans l'effluent B au voisinage d'une MEC en régime stationnaire. x : distance à la membrane ; δ épaisseur de la couche de diffusion. $C_{sol,\infty}^+$: concentration en M^+ au-delà de δ ; $C_{sol,0}^+$: concentration en M^+ à la surface de la membrane dans le compartiment B.

65. Sur un schéma indiquer quel effluent (1 ou 2) se trouve dans le compartiment B représenté par ce profil et compléter le profil dans l'effluent voisin (compartiment A).

66.* Donner la valeur limite que peut atteindre la concentration en M^+ à la surface de la membrane échangeuse de cation de la Figure 15 du document.

67. Proposer une explication qualitative à la présence d'un plateau dans la courbe intensité potentiel (on s'appuiera sur le résultat de la question 64).

L'expression analytique qui relie la densité de courant totale j au profil de concentration est donnée en annexe.

68. Dans la membrane on néglige le flux de diffusion devant le flux de migration. Proposer une justification pour cette hypothèse.

69. Justifier que l'épaisseur δ est constante.

70. En déduire la valeur théorique de j_{lim} .

Application industrielle de l'électrodialyse

L'électrodialyse peut être utilisée tout autant pour éliminer (dessalement d'eaux saumâtres) que pour concentrer des espèces ioniques. L'application proposée concerne une installation de concentration de lactate de sodium provenant d'un jus de fermentation clarifié (Figure 16). Un des objectifs est d'établir le dimensionnement de la cellule d'électrodialyse notamment la surface d'échange.

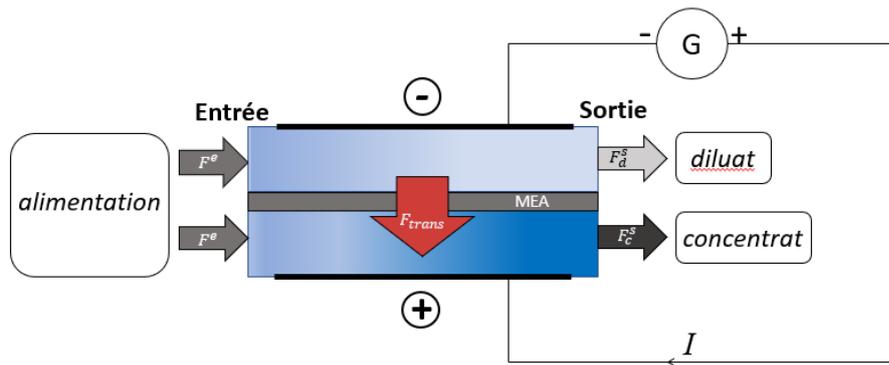


Figure 16 : Représentation schématique d'une unité de concentration de lactate.

La concentration initiale en lactate (de masse molaire 88 g.mol^{-1}) en sortie de fermentation est de 50 g.L^{-1} et le facteur de concentration désiré est égal à 1,96. On envisage d'alimenter les compartiments dilué et concentré avec le jus de fermentation à raison d'un débit volumique \mathcal{D} de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et de travailler à densité de courant constante fixée à $0,8j_{lim}$. En installation pilote et en imposant les objectifs de concentrations en lactate, on détermine une densité de courant limite égale à $j_{lim} = 444 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ et un rendement faradique sur l'espèce lactate égal à $R = 0,8$.

- 71.* Calculer la concentration en sortie du compartiment concentré. En déduire celle dans le compartiment dilué.
72. Calculer le flux de lactate F_{trans} à transférer.
73. Calculer la densité de flux de lactate à partir du rendement faradique.
74. En déduire la surface nécessaire pour l'opération souhaitée.

FIN DU PROBLEME

ANNEXE

Abréviations

Symbole/abréviation	Définition (Unité)
Membrane	
MEC	Membrane échangeuse de cation
MEA	Membrane échangeuse d'anion
S	Surface d'électrode
Grandeurs électriques	
j	Densité totale de courant (A/m^2)
j_{lim}	Densité totale limite de courant (A/m^2)
j_i	Densité de courant transportée par l'espèce i (A/m^2)
I	Intensité appliquée (A)
R	Rendement faradique $\frac{j_i}{j}$
Transport	
$J_{+,k}$	Densité de flux du cation M^+ dans le compartiment k ($k = sol, \text{ ou } m$) ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
$J_{+,sol}^{mig}$	Densité de flux de migration du cation M^+ dans la solution ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
$J_{+,m}^{mig}$	Densité de flux de migration du cation M^+ dans la membrane ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
t_m^+	Nombre de transport du cation M^+ dans la membrane
t_{sol}^+	Nombre de transport du cation M^+ dans la solution
x	Distance à la membrane
δ	Épaisseur de la couche de diffusion
$[M^+]_{sol}$	Concentration volumique en cation M^+ en solution à un endroit quelconque d
$C_{sol,\infty}^+$	Concentration volumique en cation M^+ en solution au-delà de δ
$C_{sol,0}^+$	Concentration volumique en cation M^+ en solution à la surface de la membrane dans le compartiment B.
D_{sol}^+	Coefficient de diffusion du cation M^+ en solution ($m^2.s^{-1}$)

Rendement faradique

Le rendement faradique R_{th} théorique est défini par le rapport entre la densité de charge j_i qui a été transportée par l'espèce i et la densité de charge j qui a effectivement circulé

$$R_{th} = \frac{j_i}{j}$$

Intensité limite

Une description quantitative consiste à établir une relation entre le profil de concentration de la figure A1 et la densité de courant totale qui circule dans le système.

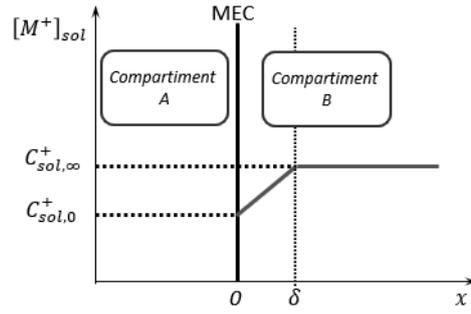


Figure A1: Profil de concentration en cation M^+ dans l'effluent B au voisinage d'une MEC en régime stationnaire. x : distance à la membrane ; δ épaisseur de la couche de diffusion. $C_{sol,\infty}^+$: concentration en M^+ au-delà de δ ; $C_{sol,0}^+$: concentration en M^+ à la surface de la membrane dans le compartiment B.

Pour cela, on s'appuie sur un bilan de matière sur les cations M^+ à l'interface entre la membrane et le compartiment B (figure) notamment en posant qu'à l'état stationnaire :

$$J_{+,sol} = J_{+,m}$$

Qui peut s'explicitier ainsi :

$$J_{+,sol}^{mig} + D_{+,sol} \frac{d[M^+]_{sol}}{dx} = J_{+,m}^{mig}$$

On rappelle que la densité de courant transportée par le cation M^+ dans un compartiment k (sol ou m) d'écrit

$$j_{+,k} = \mathcal{F} J_{+,k}^{mig}$$

La densité de courant totale qui parcourt la cellule étant j

$$j_{+,k} = t_{+,k} j$$

L'équation de conservation devient

$$\frac{d[M^+]_{sol}}{dx} = \frac{1}{D_{+,sol}} (J_{+,m}^{mig} - J_{+,sol}^{mig}) = \frac{j}{\mathcal{F} D_{+,sol}} (t_{+,m} - t_{+,sol})$$

L'intégration du profil de concentration

$$\int_{C_{sol,0}^+}^{C_{sol,\infty}^+} d[M^+]_{sol} = \int_0^{\delta} \frac{j}{\mathcal{F} D_{+,sol}} (t_{+,m} - t_{+,sol}) dx$$

donnant

$$C_{sol,\infty}^+ - C_{sol,0}^+ = \frac{j}{\mathcal{F} D_{+,sol}} \delta (t_{+,m} - t_{+,sol})$$

On déduit

$$j = \frac{\mathcal{F} D_{+,sol} (C_{sol,\infty}^+ - C_{sol,0}^+)}{\delta (t_{+,m} - t_{+,sol})}$$