

**Mots-clés** : nanotubes, nanoparticules

## I – Le nanomonde

### Document 1 Vidéo « Nanomondes - Christian Schönenberger, physicien »

Christian Schönenberger conduit le Swiss Nanoscience Institute et enseigne la physique expérimentale à l'Université de Bâle. Le professeur a découvert que la manipulation de nano-objets, notamment de molécules, avaient des propriétés de conduction électrique comparables à celles des semi-conducteurs et des métaux conventionnels. Les nano-conducteurs pourraient ainsi bientôt être utilisés dans des ordinateurs quantiques, ce qui laisse présager des puissances incroyables, capables de déchiffrer des informations cryptées les plus impénétrables.

<http://www.rts.ch/docs/science-suisse/542536-nanomondes-christian-schonenberger-physicien.html>

### Document 2 Les nano-objets

L'échelle nanométrique est comprise entre 1 et 100 nm. Les nano-objets présentent de une à trois dimensions externes dans cette échelle, leur taille leur conférant des propriétés physiques ou chimiques très particulières, car, à cette échelle, le comportement de la matière s'explique par la mécanique quantique.

Le développement rapide des nanotechnologies, ou techniques de fabrication des nano-objets, est tel que ce domaine envahit tous les secteurs d'activité, du textile à la cosmétique en passant par l'électronique ou la médecine. Parmi les nano-objets, on distingue :

- les **nano-particules** avec trois dimensions externes à l'échelle nanométrique, elles consistent en un amas d'un nombre réduit d'atomes aux propriétés particulières dues à leur petite dimension. Exemple : particules d'or incorporées dans les verres des vitraux des cathédrales afin d'obtenir une teinte rouge ou des nano-poussières responsables de la couleur orangée du coucher du Soleil. Parmi les nano-particules artificielles, existent les fullerènes ou le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) utilisées dans les crèmes solaires pour leur capacité à réfléchir les ultraviolets ;

- les **nano-fibres** (nano-fils et nano-tubes) avec deux dimensions externes dans l'échelle nanométrique, l'autre dimension dépassant significativement l'échelle nanométrique.

Les nanotubes de carbone font partie de cette catégorie (photo et comparaison avec le diamètre d'un cheveu). Ils sont six fois plus légers et mille fois plus résistants que l'acier et possèdent des débouchés dans certains équipements sportifs (raquettes de tennis, cadres de vélo) ainsi que des propriétés conductrices excellentes et pourraient être utilisés comme fils conducteurs



- les **nano-films** (ou nano-surfaces) avec une dimension externe dans l'échelle nanométrique, les deux autres dimensions dépassant significativement l'échelle nanométrique. Un exemple est le graphène, feuille de carbone en graphite, constituant des mines de crayon. 200 fois plus résistant et 6 fois plus léger que l'acier, il est un des matériaux les plus résistants au monde. Son exceptionnelle conductivité électrique fait également l'objet de nombreuses recherches.

### Document 3 Les nano-matériaux

Ce sont des matériaux composés pour tout ou en partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques qui peuvent être regroupés en quatre catégories :

- les **nano-objets utilisés en tant que tels**. Ils peuvent se présenter sous forme de poudre, d'aérosol, de suspension liquide ou de films ;

- les **nano-chargés ou nano-renforcés** avec des matériaux qui incorporent des nano-objets afin de leur apporter une nouvelle fonctionnalité ou d'en modifier les propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques ;

- les **nano-structurés en surface**. Ces matériaux sont recouverts d'un revêtement de surface constitué soit de nano-particules, soit d'une ou plusieurs nano-couches, permettant de doter la surface de propriétés (hydrophilie, résistance à l'érosion, résistance à l'abrasion, etc.) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté, aspect, etc.) ;

- les **nano-structurés en volume**. Ces matériaux possèdent une structure intrinsèque nanométrique qui leur confère des propriétés physiques particulières. Les nano-objets sont, dans ce cas, constitutifs du matériau massif (textiles insalissables recouverts d'une pellicule de nanoparticules d'argent, verres autonettoyants, sur lesquels ont été déposées des couches minces d'oxyde de titane, dentifrice aux nano-particules de phosphate de calcium, qui comblent les minuscules fissures des dents ou encore les implants médicaux en titane pur nano-structuré).

**Document 4 Synthèse de nanoparticules par le passé**

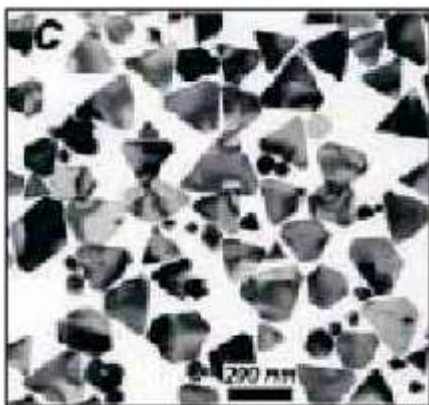
La synthèse des nanoparticules remonte au quatrième siècle après J-C. Les artisans romains ont fabriqué des verres qui contenaient des métaux de dimensions nanométriques.

Un objet datant de cette période, appelé Coupe de Lycurgus, se trouve au British Museum à Londres. Représentant la mort du roi Lycurgus, elle est fabriquée à partir de verre qui contient des nanoparticules d'argent et d'or. Sa couleur change selon l'éclairage ; éclairée par l'intérieur (lumière transmise), elle devient rouge et, éclairée par l'extérieur (lumière réfléchie), elle devient verte.



Dans les églises, les grandes variétés des couleurs des vitraux, sont dues à la présence dans le verre de nanoparticules de métal. Les particules de différentes tailles, absorbent différentes longueurs d'onde de la lumière, donnant au verre différentes couleurs. Le phénomène est cependant différent de celui connu dans les solutions, car il fait intervenir des phénomènes quantiques.

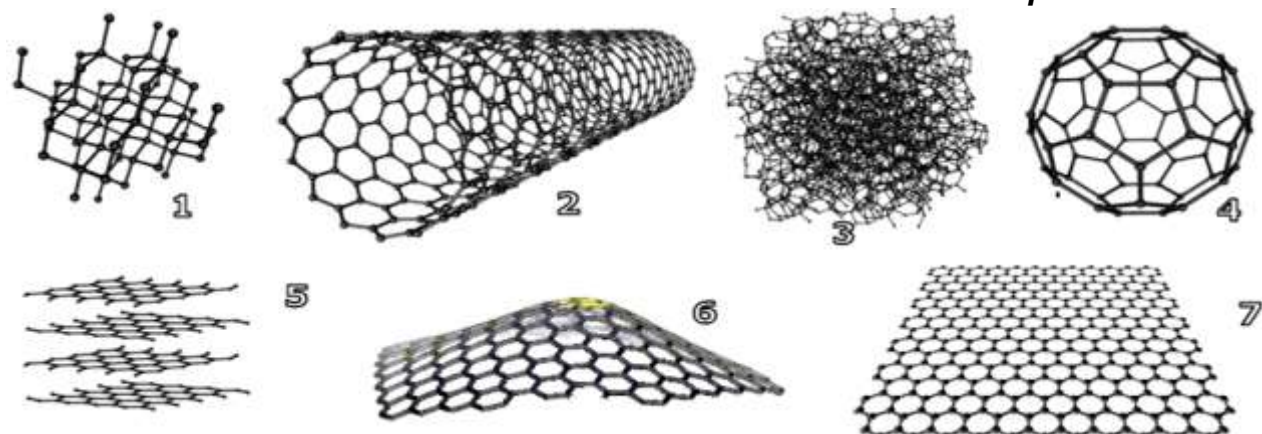
**Exemple** : couleur d'une solution de nanoparticules d'argent en fonction de leur taille



**II - Le carbone à l'échelle nanométrique**

Le carbone est partout : dans l'ADN, tous les êtres vivants ou les plantes, aussi bien dans les hydrocarbures que dans les mines de crayon. Il existe sous différentes formes : amorphe, diamant et graphite. Atome clé dans les nouvelles nanotechnologies, il sert à fabriquer des feuilles de graphène, des nanotubes de carbones, des nanocones et des fullerènes dont les propriétés permettent des applications dans tous les domaines de la technologie.

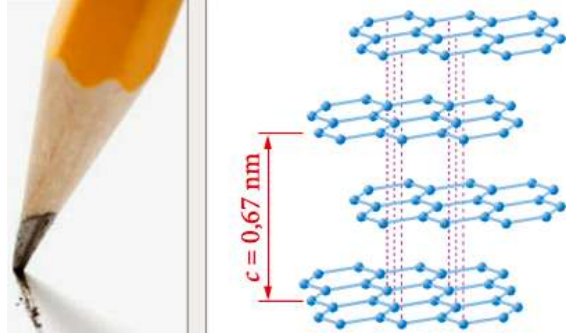
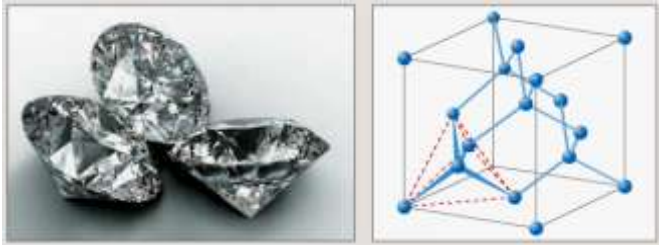
**Document 1 Présentation des différentes formes du carbone pur**



À visualiser sur le lien suivant : <http://www.jf-noblet.fr/nanotube/index.htm>

## Document 2 Crayon papier, diamant et nanotubes de carbone

Le graphite est un matériau friable et glissant, le diamant est l'un des produits naturels les plus durs qui soient, et les nanotubes de carbone sont plus résistants que l'acier avec une masse volumique six fois moindre.

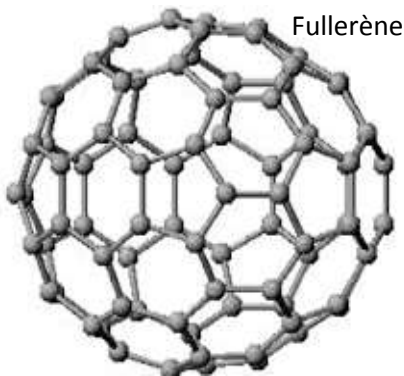


Comment expliquer ces différences ? Par un arrangement différent des atomes de carbone dans l'espace : on dit que ces matériaux sont trois formes allotropiques du carbone.

Dans le graphite (dont est composée la mine de crayon), les atomes de carbone sont liés entre eux par des liaisons covalentes dans seulement deux dimensions. Les atomes de carbone forment des

plans d'hexagones (appelés feuillets de graphène) qui ne se sont liés entre eux que par des forces de Van der Waals attractives. Comme ces forces sont relativement faibles, les feuillets peuvent facilement glisser les uns sur les autres.

Dans le diamant, chaque atome de carbone est lié à quatre autres atomes de carbone se plaçant aux sommets d'un tétraèdre régulier, créant un réseau à trois dimensions extrêmement solide.



Fullerène

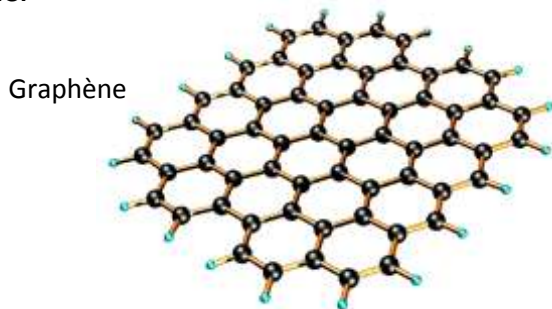
## Document 3 Les fullerènes

Les atomes de carbone peuvent se lier entre eux en formant des structures nanométriques, ce sont des fullerènes, principalement sous forme de « nanoballons » ou de nanotubes.

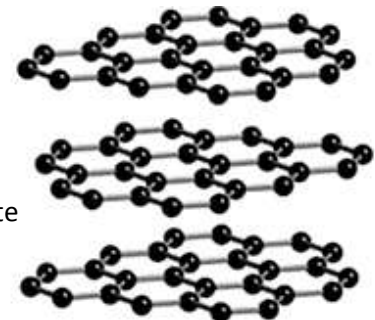
## Document 4 Le graphène

Le graphène est un cristal bidimensionnel (monoplan) de carbone dont l'empilement constitue le graphite. Il a été isolé en 2004 par A. Geim, du département de physique de l'université de Manchester, qui a reçu pour cette découverte le prix Nobel de physique en 2010 avec K. Novoselov. Dans le graphite, la

cohésion des couches de graphène entre elles est assurée par des interactions de Wan der Waals.



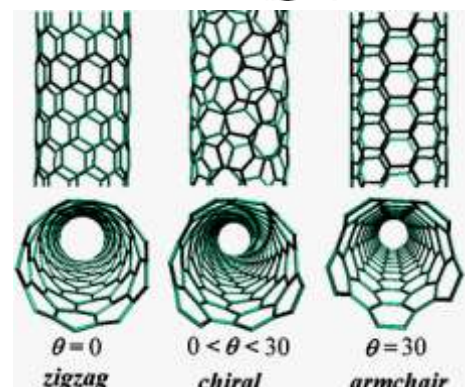
Graphène



Graphite

## Document 5 Les nanotubes de carbone

La structure des **nanotubes de carbone** peut se comprendre en imaginant que l'on a enroulé une feuille de graphène autour d'un cylindre. Suivant l'orientation des hexagones, on classe les nanotubes dans trois catégories : zigzag, chaise ou chiral. Cette structure leur confère des propriétés de résistance mécanique, de conduction électrique et de conduction thermique exceptionnelles : ils



$\theta = 0$

zigzag

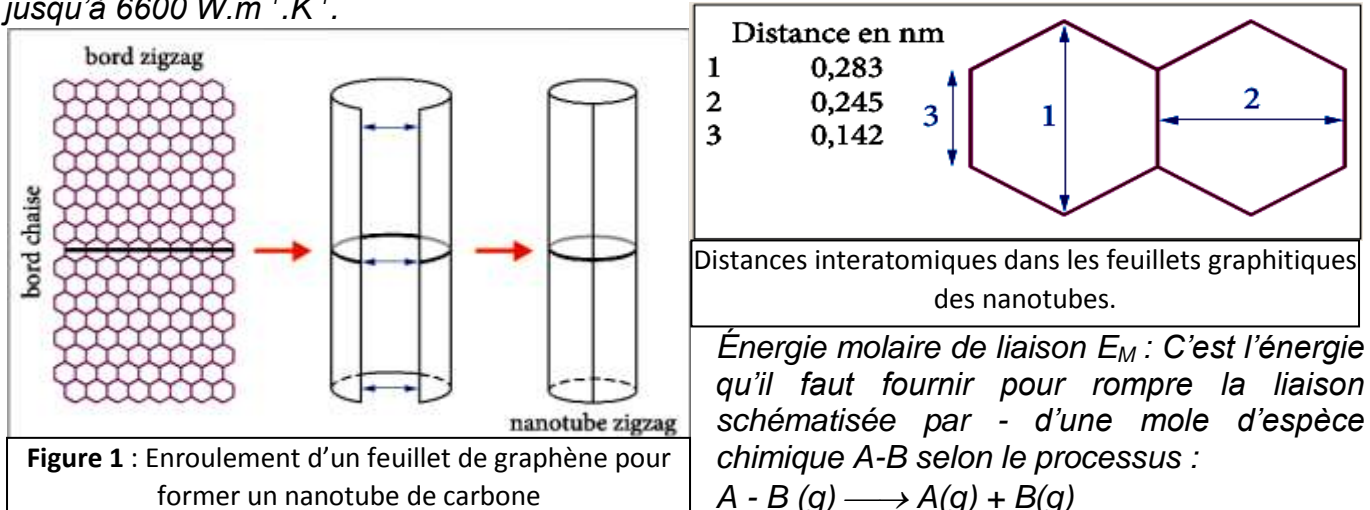
$0 < \theta < 30$

chiral

$\theta = 30$

armchair

sont très résistants à la déformation, ils peuvent dans certains cas être d'excellents conducteurs électriques, ils présentent une conductivité thermique à température ambiante qui peut aller jusqu'à  $6600 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .



**Figure 1** : Enroulement d'un feuillet de graphène pour former un nanotube de carbone

Ordres de grandeur :

$E_M$  (liaison de Van der Waals) =  $10 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$E_M$  (liaison covalente) =  $400 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

### Document 5 Molécules miracles pour écrans tactiles

<http://www.courrierinternational.com/article/2011/02/24/molecules-miracles-pour-ecrans-tactiles>

Grâce aux nouveaux écrans tactiles des derniers appareils « intelligents », il n'a jamais été aussi facile de naviguer sur le web. Toucher, c'est rapide, c'est drôle, c'est l'avenir ! Ces technologies pourraient malheureusement être condamnées à court terme. Les écrans tactiles de nos gadgets nomades, ainsi que tous les écrans à cristaux liquides utilisent en effet les propriétés particulières d'un matériau unique, un alliage de métaux dont les sources pourraient être épuisées d'ici dix ans. Et nos écrans ne sont pas les seuls menacés. Les cellules photovoltaïques et les LED à faible consommation – deux piliers de la lutte contre les émissions de carbone – pourraient également souffrir de cette pénurie.

Si vous ne saviez rien de tout cela, vous ne connaissez probablement pas non plus le nom de ce matériau, un mélange de deux oxydes métalliques appelé **oxyde d'indium-étain (ITO)**. Il est essentiellement constitué d'indium, une terre rare, un métal aux propriétés précieuses, sous-produit de l'industrie minière du plomb et du zinc. Un produit cher, difficile à se procurer. Et, une fois en usine, l'alliage devient un matériau extrêmement difficile à travailler, instable et ne pardonnant pas la moindre erreur de fabrication.

Ses qualités nous font toutefois oublier ses défauts. L'ITO est en effet l'un des rares matériaux à la fois conducteurs d'électricité et transparents. Une propriété idéale pour les écrans tactiles. Car votre nouveau gadget de poche utilise la conductivité de vos doigts pour éliminer tout besoin de stylet. En touchant l'écran, vous changez la capacité électrique de la zone sous votre doigt – un changement qu'une simple couche d'ITO suffit à détecter.[...]

Alors, existe-t-il un matériau autre satisfaisant à tous les critères ? Oui, affirme Mark Hersam de la Northwestern University : les nanomatériaux à base de carbone. Le carbone est un caméléon chimique. Dans certains cas, il est le matériau le plus opaque que nous connaissons mais, réduit à l'état de structure nanométrique, il devient transparent. En juin 2010, une équipe de chercheurs sous la direction de J-H Ahn et B-H Hong, de l'université de Suwon, en Corée du Sud, a mis au point un film composé de quatre couches de graphène adossées à un support plastique. Le graphène, matériau étonnant est composé de feuilles bidimensionnelles de l'épaisseur d'un atome. L'association graphène-plastique laisse passer 90% de la lumière visible et présente une conductivité presque aussi élevée que l'ITO de la meilleure qualité.

**Applications envisagées** : renforcement des matériaux composites, conducteurs ou semi-conducteur en électronique, nanobagues biocompatibles.

### III – Analyse et synthèse de documents

1. Donner une définition du nanomonde.
2. Pour quelles raisons générales les nano-objets ou les nano-matériaux sont-ils intéressants ? Citer des exemples précis de propriété.
3. Rappeler comment est constituée une liaison covalente. Rappeler ce qu'est une interaction de Van der Waals. Comparer en justifiant l'efficacité des interactions de Van Der Waals et des liaisons covalentes dans la cohésion des solides.
4. La mine de crayon est formée de carbone graphite. Expliquer pourquoi elle s'effrite facilement et laisse ainsi une trace sur le papier.
5. Sous quelle autre forme le carbone existe-il à l'état naturel ? Ses propriétés sont-elles comparables au graphite ? Quelle est sa structure ?
6. Suivant quelle figure géométrique sont disposés les carbones dans les graphène, nanotube et fullerène.
7. Quel nombre de liaisons peut former un atome de carbone pour respecter la règle de l'octet. Cette règle est-elle respectée dans les structures graphène, nanotube ou fullerène ?
8. En déduire une interprétation de la conductivité de certains nanotubes. Quelles caractéristiques des nanotubes fait varier leur conductivité ? Dans quelles applications envisage-t-on d'utiliser cette propriété ?
9. Quelles sont les propriétés intéressantes des nanotubes de carbone du point de vue mécanique ? Quelles applications peut-on envisager ?
10. Comment la position d'un doigt est-elle détectée sur un écran tactile ?
11. Quelles sont les propriétés du graphène qui lui permettrait de remplacer l'ITO ?
12. Expliquer les raisons qui poussent les chercheurs à chercher des matériaux pour remplacer les oxydes métalliques dans les écrans tactiles.
13. En utilisant les données, calculer le périmètre  $p$  (en nm) du nanotube représenté sur la figure 1. En déduire son rayon  $r$ .
14. Calculer alors le volume  $V$  d'un tel nanotube d'une longueur  $L = 1,0$  mm. Donnée : volume d'un cylindre :  $V = \pi r^2 L$
15. On montre que ce nanotube comporte au total  $8,46 \cdot 10^7$  atomes de carbone et qu'un  $\text{cm}^3$  contient  $8,0 \cdot 10^{14}$  nanotubes. En déduire la masse volumique  $\mu$  des nanotubes en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Données :  $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
16. La masse volumique de l'acier est de l'ordre de  $7500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . La phrase « *Ils sont six fois plus légers que l'acier* » est-elle justifiée ?

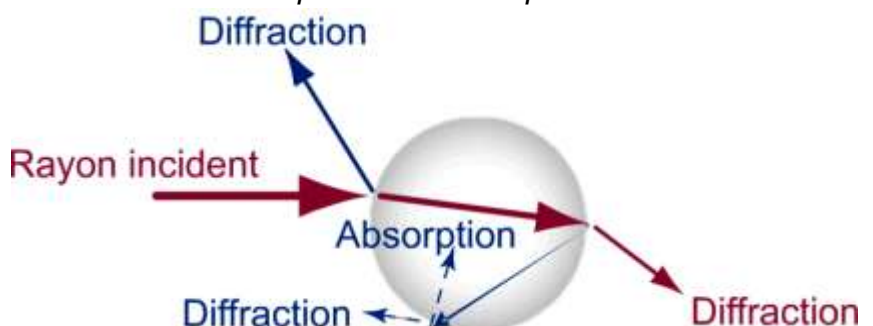
### IV – Étude expérimentale : Suspension colloïdale

#### Document Les colloïdes

*Un colloïde est une dispersion dans un liquide de particules solides de si petites tailles qu'elles se répartissent de façon homogène dans le mélange qui peut rester liquide ou prendre la consistance d'une pâte ou d'un gel. Les dimensions des particules vont de 2 à 2000 nanomètres*

*De nombreuses substances d'intérêt industriel, pratique ou alimentaire se présentent sous cette forme, comme les colles (d'où le nom de colloïde), les encres, la pâte de ciment, les gelées et des compositions épaisses comme la sauce béarnaise ou la mayonnaise. Des corps organiques deviennent facilement des colloïdes, comme l'amidon ou des solutions de protéines. Le comportement d'un colloïde est surtout déterminé par les forces qui s'exercent entre les particules. Elles peuvent être attractives ou répulsives et sont fortement dépendantes des conditions physico-chimiques (température, pression, acidité...).*

*La caractéristique principale de ce mélange est l'effet négligeable des effets de gravitation par*



rapport à ceux de l'agitation thermique, dont la conséquence est l'absence de précipitation des particules colloïdales.

Lorsqu'une suspension (ou émulsion) est irradiée par un faisceau de lumière cohérente une partie de l'énergie de celle-ci est absorbée et le reste est diffracté ou diffusé suivant les propriétés du milieu (interactions entre un rayon lumineux et une particule sur la figure ci-contre).

Si les entités en suspension ont une taille supérieure ou égale à la longueur d'onde de la lumière irradiante, celle-ci est diffractée.

### Matériel et produits

- 3 erlenmeyers de 100 mL ;
- eau permutée et colorant jaune ;
- solutions de thiosulfate de sodium ( $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ), d'acide chlorhydrique ( $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ), de sulfate de zinc ( $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ), d'hydroxyde de sodium ( $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ );
- un laser rouge.

### Expériences

Dans 3 erlenmeyer de 100 mL, verser les solutions suivantes :

- 50mL d'une solution de thiosulfate de sodium ( $2 \text{ Na}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ )  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , puis 2 mL d'une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ )  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  ;
- 50 mL d'une solution de sulfate de zinc ( $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ )  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , puis 2 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$ )  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  ;
- 50 mL d'eau, puis une goutte de colorant jaune.

Faire passer un faisceau laser (rouge) à travers les trois erlenmeyer : le laser doit être impérativement placé sur un support stable et dirigé vers un mur.

Laisser décanter les mélanges.

### Travail demandé

1. Décrire le contenu des trois erlenmeyers en utilisant les termes homogènes, hétérogènes. Identifier le contenu correspondant à une solution, à une suspension.
2. Décrire le comportement de la lumière lorsqu'elle traverse une suspension et une solution en terme de lumière transmise, diffusée ou absorbée.
3. Identifier la suspension colloïdale et le précipité. Justifier.
4. Les particules d'une suspension colloïdale sont-elles nanométriques ?
5. Rappeler à quoi correspond la solvatation d'une molécule dans l'eau.
6. La réaction qui a lieu dans le premier erlenmeyer est une réaction d'oxydoréduction. On donne ci les demi-équations des couples mis en jeu :  
$$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})} / \text{S}_{(\text{s})} \quad \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})} + 6 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 4 \text{e}^- = 2 \text{S} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$$
$$\text{SO}_2_{(\text{aq})} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})} \quad 2 \text{SO}_2_{(\text{aq})} + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 4 \text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$$
7. La réaction dans le deuxième erlenmeyer permet la formation d'hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Écrire l'équation de la réaction.

## VI - Application : les verres autonettoyants

### Document 1 Le principe des verres autonettoyants

Le verre autonettoyant est un verre flotté ordinaire sur lequel on dépose lors de sa fabrication une couche photocatalytique spéciale à base de nanoparticules de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) sur sa face extérieure. L'oxyde de titane absorbe les rayons ultraviolets mais pas le visible ( $\text{TiO}_2$  est blanc) ; cette excitation rend alors possible l'oxydation progressive des salissures organiques qui se détachent du verre.

Ce type de verre a aussi des propriétés hydrophiles qui font que l'eau, tombant sur la plaque de verre, lave le verre, au lieu de le laisser sale comme un verre ordinaire. En effet, l'eau constitue progressivement un film qui, par gravité, finit par glisser le long du verre en le lavant. Sur un

verre traditionnel, les gouttes d'eau, surtout s'il y en a peu, restent sur le verre et s'évaporent, laissant en général des traces.

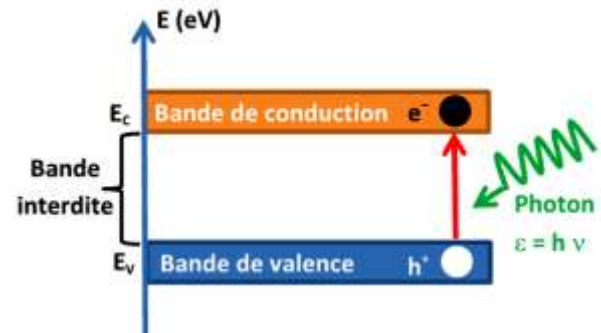
La combinaison de ces deux effets, laisse le verre à couches plus propre qu'un verre ordinaire pour une période significativement longue, spécialement si les conditions sont favorables (ensoleillement et pluie).

D'après André Gilles, Bulletin de l'Union des Physiciens n°884

### Document 2 Mode d'action du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane  $TiO_2$  est un semi-conducteur. L'énergie de sa « bande interdite » est de 3,2 eV, ce qui signifie qu'un photon d'énergie au moins égale à cette valeur peut créer une paire de porteurs de charges électriques mobiles: un électron et un « trou ». Un « trou » (noté  $h^+$ ) est une lacune électronique (c'est-à-dire un manque d'électrons) de charge positive.

Ces porteurs de charges migrent à la surface du semi-conducteur et forment des radicaux par interaction avec des molécules d'eau et d'oxygène de l'atmosphère. Les radicaux ainsi créés vont dégrader activement les salissures organiques en dioxyde de carbone et en eau par suite de réactions d'oxydoréduction.



### Document 3 Qu'est-ce qu'un radical ?

Un radical (souvent appelé radical libre) est une espèce chimique possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur sa couche externe, appelés électrons célibataires. La présence d'un électron célibataire (noté par un point) leur confère une grande instabilité (elles ne respectent pas la règle de l'octet), ce qui signifie qu'elles ont la possibilité de réagir avec de nombreuses espèces chimiques.

### Questions

À l'aide des documents présentés ci-dessus, on cherche à mettre en évidence le rôle du dioxyde de titane dans le fonctionnement des verres autonettoyants. Données : constante de Planck :  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s ;  $c = 3,0 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup> ; Électronvolt : 1 eV =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  J

1. En vous aidant du document 2 et de vos connaissances, calculer la longueur d'onde  $\lambda$  des photons qui permettent de créer une paire électron-trou. Quelle est la nature de ce type de radiation ?
2. En vous aidant des documents 1,2 et 3, expliquer en quelques phrases le mode d'action du dioxyde de titane sur les salissures.
3. Quels sont les deux éléments extérieurs indispensables au bon fonctionnement d'un verre autonettoyant ?
4. Expliquer l'absence de traces dues au séchage de l'eau.
- 5 La face intérieure du verre est-elle autonettoyante? Justifier.

### VI - Résolution de problème : autour des nanotubes de carbone

« Objets les plus résistants connus à ce jour, les nanotubes de carbone présentent également une excellente conduction thermique et électrique les destinant à de nombreuses applications : composites légers, muscles artificiels, textiles intelligents, capteurs ... Cependant pour exploiter ces propriétés il est nécessaire de les assembler. C'est chose faite par une équipe de chercheurs qui ont mis au point un procédé permettant d'obtenir une fibre macroscopique à base de nanotubes de carbone. Ces fibres possèdent des énergies de rupture (énergie que la fibre est capable d'absorber sous forme de déformation avant de se rompre) égales à cinq fois celles de la soie d'araignée, matériau inégalé jusqu'alors.

Nanotube de carbone



Cette résistance est une propriété recherchée dans les textiles de protection comme les casques, les gants, les vêtements de manutention ou les gilets pare-balles. La conductivité électrique laisse entrevoir la possibilité de réaliser des textiles conducteurs : tissus d'ameublement antistatiques, sièges automobiles ou textiles chauffants, vêtements capteurs de déformation et de mouvement ... »  
D'après [www.cnrs.fr](http://www.cnrs.fr)

Cet exercice s'intéresse à une méthode d'obtention par voie chimique des nanotubes de carbone monofeuillés (notées par la suite « SWNT » pour **Single Walled NanoTube**) et à l'évaluation précise de la nature et de la quantité des défauts oxygénés. En effet, les propriétés chimiques, électriques et mécaniques des nanotubes de carbone varient considérablement en présence de groupes fonctionnels (carboxyle, hydroxyle...).

Vous disposez d'un **dossier documentaire** pour construire l'argumentation de vos réponses et la démarche de résolution du problème posé.

## Résolution de problème

### 1. Questions préalables

1.1 Expliquer la nécessité du traitement oxydant des nanotubes bruts. Quel est toutefois l'impact de ce traitement sur les propriétés des nanotubes ?

1.2 Expliquer la présence d'ions métalliques dans le filtrat obtenu suite au traitement oxydant.

### 2. Quelle démarche pour quantifier des défauts oxygénés (analyse des docs 4 et 5) ?

On admet que les nanotubes de carbone analysés possèdent au moins les deux défauts oxygénés hydroxyle (SWNT-OH) et carboxyle (SWNT-COOH). Il s'agit d'étudier la **démarche à mettre en œuvre** pour déterminer **sélectivement**, par dosage pH-métrique, la quantité de groupes carboxyle dans un échantillon.

Après avoir expliqué pourquoi un titrage direct des groupes carboxyle n'est pas possible, présenter le principe du protocole permettant de mesurer **uniquement** la quantité de matière des groupes carboxyle

Vous disposez des solutions suivantes :

- une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ ) ;
- une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ ) ;
- une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ) ;
- un échantillon de nanotubes de carbone monofeuillés synthétisé par la méthode décrite dans le document 1 et traité par la méthode décrite dans le document 2.

### Aucune analyse quantitative n'est attendue

Lorsque cela s'avère nécessaire :

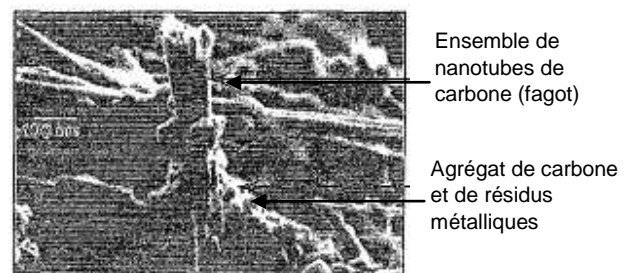
- préciser les équations des réactions qui modélisent les transformations chimiques mises en œuvre tout le long du protocole ;
- justifier le choix des solutions acido-basiques utilisées.

## Document 1 – Méthode de synthèse des nanotubes de carbone par décomposition d'un gaz carboné

Un gaz carboné (alcane, alcène) constitue la source de carbone. Ce gaz est décomposé à une température de l'ordre de 750 à 1200 K par un catalyseur métallique pour former du carbone atomique qui, en se recombinant, conduit progressivement aux nanotubes.

Dans ce procédé, le dépôt obtenu (matériau « brut ») est constitué de nanotubes de carbone mais également d'agrégats carbonés et de particules métalliques de catalyseur.

Image : matériau « brut » obtenu après la synthèse.





## Document 2 – Traitement du matériau « brut »

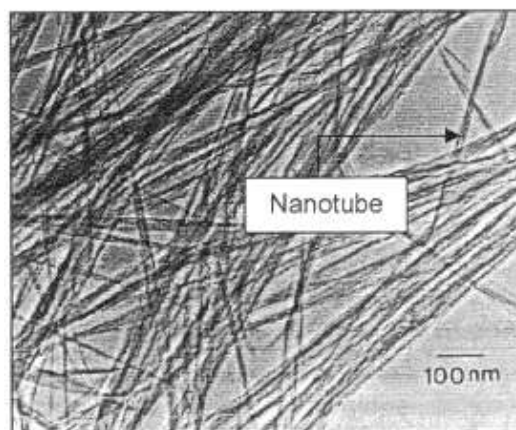
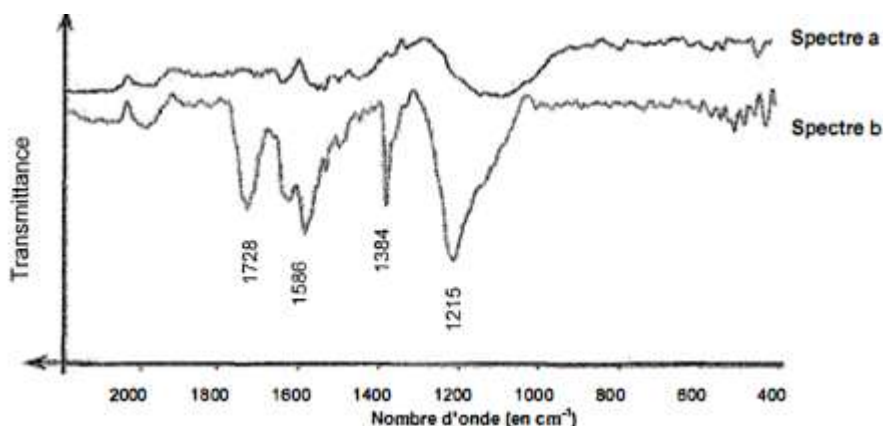
Les nanotubes de carbone « bruts » (échantillon obtenu par la technique décrite dans le document 1) sont traités par une solution oxydante concentrée d'acide nitrique et chauffés à reflux pendant 48h. Les agrégats sont dispersés et les résidus métalliques sont oxydés.

La solution est ensuite filtrée. Le filtrat obtenu contient des ions métalliques libres en solution. Les nanotubes sont ensuite lavés avec de l'eau distillée.

Le spectre infrarouge de l'échantillon de nanotubes après traitement par l'acide nitrique (**spectre b**) est proposé ci-après et comparé à celui de l'échantillon « brut » obtenu après la synthèse (**spectre a**). Un cliché de microscopie électronique du même échantillon traité par cette méthode est également proposé.

Les bandes d'absorption caractéristiques associées aux groupes d'atomes suivants sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

groupe	Nombre d'onde
C=O	1728 cm <sup>-1</sup>
C=O (conjuguée)	1586 cm <sup>-1</sup>
C-O-H	1384 cm <sup>-1</sup>
C-O-C	1215 cm <sup>-1</sup>

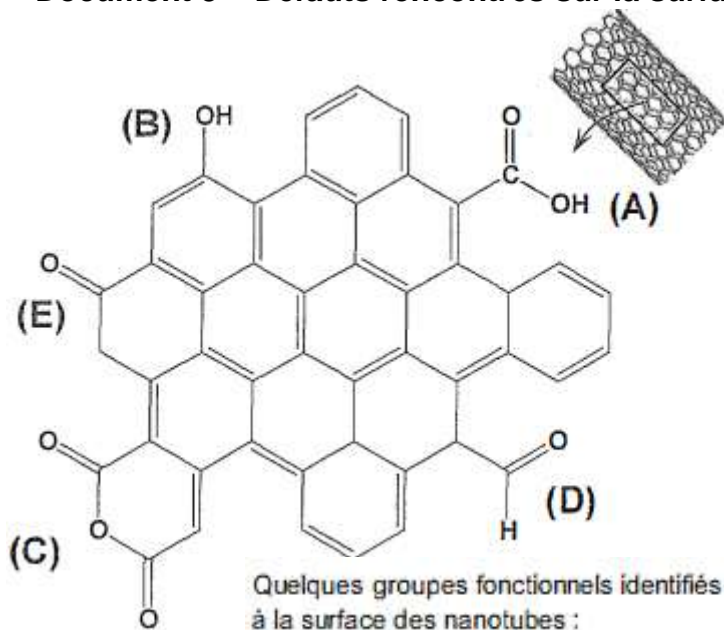


Matériau obtenu après oxydation et filtration

## Document 3 – Défauts rencontrés sur la surface des nanotubes de carbone monofeuillés

Comme dans de nombreux matériaux l'existence de défauts affecte ses propriétés. Ils peuvent se présenter sous la forme :

- de **groupes fonctionnels** présents à la surface des nanotubes (voir schéma ci-dessous) : parmi eux des groupes hydroxyle et carboxyle sont présents régulièrement et en grande quantité ;
- de **vides atomiques** (atomes manquant dans la structure) ;
- de « **Stone Wales Defect** » : au lieu de former des hexagones, les atomes de carbones se réarrangent en pentagones ou heptagones.



- (A) carboxyle ;
- (B) hydroxyle ;
- (C) anhydride ;
- (D) aldéhyde ;
- (E) cétone.

De tels défauts peuvent affecter la résistance mécanique des nanotubes, ainsi que les propriétés électriques et thermiques. En général, la zone présentant un défaut est moins bonne conductrice.

#### Document 4 – Titrage d'une espèce chimique A : rappels et compléments

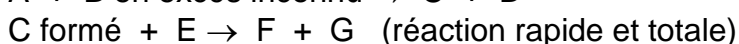
- **Titrage direct de A** : l'espèce chimique A réagit directement avec le réactif B :



- **Titrage indirect (en retour) de A** : l'espèce chimique A réagit en premier lieu avec l'espèce chimique B en excès (quantité de matière introduite connue) ; on titre ensuite l'excès restant de B par un nouveau réactif E.



- **Titrage indirect (par déplacement) de A** : l'espèce chimique A réagit en premier lieu avec l'espèce chimique B en excès (quantité de matière introduite inconnue) ; le produit C formé par cette réaction est titré par un nouveau réactif E.



#### Document 5 – Notations et précisions concernant quelques transformations chimiques

Les écritures SWNT-COOH et SWNT-OH représentent respectivement les notations des groupes carboxyle et hydroxyle situés en surface des nanotubes de carbone monofeuillés.

Les nanotubes de carbone ne sont pas solubles dans l'eau. Ils restent en suspension dans l'eau, que les groupes carboxyle qu'ils portent soient sous forme protonée (SWNT-COOH) ou ionique (SWNT-COO<sup>-</sup>). Ainsi les réactions de déprotonation des groupes carboxyle ou hydroxyle présents en surface des nanotubes sont des réactions lentes et nécessitant une agitation longue pour atteindre un rendement de 100%.

Réaction chimique	Dans les conditions de l'expérience, on peut considérer que la réaction chimique est :		
	possible	rapide	quasi-totale
$\text{SWNT-COOH(s)} + (\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})) \rightarrow (\text{SWNT-COO}^-, \text{Na}^+)(\text{s}) + \text{H}_2\text{O(l)} + \text{CO}_2(\text{aq})$ <p style="text-align: center;"><i>Excès</i></p>	Oui	Non	Oui
$\text{SWNT-OH(s)} + (\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})) \rightarrow (\text{SWNT-O}^-, \text{Na}^+)(\text{s}) + \text{H}_2\text{O(l)} + \text{CO}_2(\text{aq})$ <p style="text-align: center;"><i>Excès</i></p>	Non		
$\text{SWNT-COOH(s)} + (\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})) \rightarrow (\text{SWNT-COO}^-, \text{Na}^+)(\text{s}) + \text{H}_2\text{O(l)}$ <p style="text-align: center;"><i>Excès</i></p>	Oui	Non	Oui
$\text{SWNT-OH(s)} + (\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})) \rightarrow (\text{SWNT-O}^-, \text{Na}^+)(\text{s}) + \text{H}_2\text{O(l)}$ <p style="text-align: center;"><i>Excès</i></p>	Oui	Non	Oui
$\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O(l)} + \text{CO}_2(\text{aq})$	Oui	Oui	Oui
$\text{HO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O(l)}$	Oui	Oui	Oui
$\text{SWNT-O}^-(\text{s}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{SWNT-OH(s)} + \text{H}_2\text{O(l)}$	Oui	Non	Oui
$\text{SWNT-COO}^-(\text{s}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{SWNT-COOH(s)} + \text{H}_2\text{O(l)}$	Oui	Non	Oui