Spécialité : Autour des nanotubes de carbone

Bac S 2013 Nouvelle-Calédonie rattrapage (ancien programme) · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Expliquer la nécessité du traitement oxydant des nanotubes bruts et son impact sur leurs propriétés. Expliquer la présence d'ions métalliques dans le filtrat.

Nécessité du traitement. Le matériau brut n'est pas pur : il contient, en plus des nanotubes, des agrégats carbonés et des particules métalliques de catalyseur (document 1). L'acide nitrique concentré, à reflux, disperse les agrégats et oxyde les résidus métalliques (document 2) : le traitement sert à purifier les nanotubes.

Impact. Le spectre b (après traitement) présente quatre bandes d'absorption absentes du spectre a, à 1728, 1586, 1384 et $1215\ \text{cm}^{-1}$, attribuées aux liaisons C=O, C–O–H et C–O–C. L'oxydation a donc aussi créé des groupes oxygénés (carboxyle, hydroxyle…) à la surface des nanotubes. Ces défauts altèrent leur résistance mécanique et leurs conductions électrique et thermique (document 3).

Ions métalliques. Le catalyseur de la synthèse est un métal, dont il reste des particules dans le matériau brut. L'acide nitrique les oxyde : un métal M solide perd des électrons, $\text{M(s)} \longrightarrow \text{M}^{n+}\text{(aq)} + \text{n e}^-$. Les ions formés sont solubles, ils traversent le filtre, alors que les nanotubes, insolubles, sont retenus.

Le traitement oxydant purifie les nanotubes (métal éliminé sous forme d'ions dans le filtrat), mais il greffe des défauts oxygénés qui dégradent leurs propriétés.

PIÈGE
Ne répondre qu'à la moitié de la question. Deux éléments sont attendus : l'intérêt du traitement (purification) et son inconvénient (défauts oxygénés), chacun appuyé sur un document cité.

MÉTHODE
Pour exploiter deux spectres infrarouges, comparer : repérer les bandes présentes sur l'un et absentes de l'autre, puis les attribuer avec le tableau fourni. Chaque bande nouvelle signale une liaison apparue pendant la transformation.

2 Expliquer pourquoi un titrage direct des groupes carboxyle n'est pas possible, puis présenter le principe du protocole permettant de mesurer uniquement la quantité de matière des groupes carboxyle.

Titrage direct impossible. La réaction support d'un titrage direct doit être rapide et totale (document 4). Or toutes les réactions de déprotonation de SWNT-COOH sont quasi-totales mais lentes (document 5) : on ne peut pas repérer une équivalence en versant la base à la burette.

Choix de la base. Les ions HO^- réagissent avec SWNT-COOH et avec SWNT-OH : ils ne distinguent pas les deux groupes. Les ions HCO_3^- ne réagissent qu'avec SWNT-COOH : c'est le réactif sélectif à utiliser.

Protocole : titrage indirect en retour.

Étape 1. Introduire l'échantillon de nanotubes dans un volume connu de solution d'hydrogénocarbonate de sodium de concentration connue, en excès. Agiter longtemps, pour que la réaction lente arrive à son terme :

$$\mathrm{SWNT{-}COOH\,(s) + Na^+\,(aq) + HCO_3^-\,(aq)} \longrightarrow \mathrm{(SWNT{-}COO^-, Na^+)\,(s) + H_2O\,(l) + CO_2\,(aq)}$$

Étape 2. Filtrer pour écarter les nanotubes, puis titrer les ions HCO_3^- restants dans le filtrat par l'acide chlorhydrique, avec suivi pH-métrique. Cette réaction est rapide et totale :

$$\mathrm{HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow 2\,H_2O\,(l) + CO_2\,(aq)}$$

Le saut de pH donne le volume équivalent, donc la quantité n_{restant} d'ions HCO_3^- non consommés.

$n(\text{SWNT-COOH}) = n_{\text{introduit}}(HCO_3^-) - n_{\text{restant}}(HCO_3^-)$: titrage en retour par HCO_3^- en excès connu, puis dosage de l'excès par H_3O^+.

PIÈGE
Choisir la soude pour l'étape 1 : on mesurerait la somme des groupes carboxyle et hydroxyle. La sélectivité repose sur la ligne « Non » du tableau pour SWNT-OH avec HCO_3^-.

COMPRENDRE
Le titrage par déplacement ne convient pas : le produit formé, SWNT-COO^-, ne réagit que lentement avec H_3O^+. Seul l'excès de HCO_3^- se titre par une réaction rapide et totale, d'où le titrage en retour.

MÉTHODE
Pour choisir un type de titrage, vérifier d'abord ce que l'on connaît : excès de quantité connue → titrage en retour ; excès inconnu → titrage par déplacement. Vérifier ensuite que la réaction de dosage est rapide et totale.