

**Bac S 2013 Nouvelle Calédonie Session de remplacement Mars 2014**  
**EXERCICE III – AUTOUR DES NANOTUBES DE CARBONE (5 points)**

Correction © <http://labolycee.org>

**1. Questions préalables**

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

Les nanotubes bruts contiennent des résidus métalliques qui doivent être éliminés grâce au traitement oxydant.

Comme le montrent les spectres IR du document 3, le traitement conduit à l'apparition de groupes fonctionnels oxygénés à la surface des nanotubes.

Ces défauts modifient les propriétés mécaniques, électriques et thermiques des nanotubes.

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

D'après le document 1, la synthèse des nanotubes de carbone nécessite l'utilisation d'un catalyseur métallique.

D'après le document 2, les résidus métalliques de catalyseur sont oxydés par l'acide nitrique en ions métalliques libres qui se retrouvent alors dans le filtrat.

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

- Pourquoi le titrage direct des groupes carboxyle n'est pas possible ?

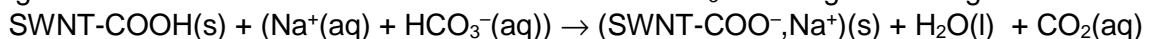
Les réactions faisant intervenir SWNT-COOH ou SWNT-COO<sup>-</sup> sont quasi-totales mais ne sont pas rapides ; or la réaction support d'un titrage doit être totale et rapide (Doc.4).

- Principe du protocole permettant de mesurer **uniquement** la quantité de matière des groupes carboxyle.

On effectue un **titrage indirect en retour** de SWNT-COOH

**1<sup>ère</sup> étape :**

On fait réagir les nanotubes avec un excès connu de base HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> sous agitation longue.



État initial :     $n_1$  (mol)                                     $n_2$  (mol)

État final :        0     $n_2 - n_1$  (mol)

Justification :

La base HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> réagit avec SWNT-COOH mais pas avec SWNT-OH, elle constitue un réactif spécifique aux groupes carboxyle.

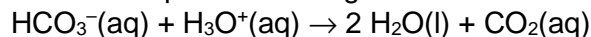
Tandis que la base HO<sup>-</sup> réagit avec SWNT-OH et SWNT-COOH, donc il serait impossible de connaître uniquement la quantité de matière de SWNT-COOH.

Pour que la totalité des groupes carboxyle ait réagi, il est nécessaire d'agiter longuement (doc.5).

**2<sup>ème</sup> étape :**

On titre les ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> non consommés lors de l'étape 1, à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique.

Cette réaction est rapide et totale donc adaptée à un titrage.



État initial (*fictif*) :                                     $n_2 - n_1$                                      $n_3$

*On imagine que l'on a versé H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dans les proportions stœchiométriques mais que la réaction n'a pas encore débuté.*

État final (équivalence) :                            0    0

Afin d'obtenir la courbe représentative du pH en fonction du volume d'acide versé, on mesure le pH du mélange après chaque ajout d'acide. Elle permettra de déterminer le volume équivalent et d'en déduire la quantité de matière  $n_3$  d'acide versé pour consommer la quantité de matière  $(n_2 - n_1)$  de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> non consommée lors de l'étape 1.

D'après l'équation du titrage :  $n_2 - n_1 = n_3$  donc  $n_1 = n_2 - n_3$ .

$n_2$  et  $n_3$  étant connues, on a déterminé la quantité de matière des groupes carboxyle dans l'échantillon de nanotubes.

*Remarque : le raisonnement avec les quantités de matière  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  n'était pas demandé, il est présenté ici pour faciliter la compréhension.*

Compétences évaluées	Critère de réussite correspondant au niveau A	A	B	C	D
<b>S'approprier</b> Extraire des informations Mobiliser ses connaissances	Le rôle de l'oxydation est bien décrit. La présence d'ions métalliques dans le filtrat est expliquée.				
<b>Analyser</b> Organiser et exploiter ses connaissances ou les informations extraites	<b>Choix de la base pour induire la sélectivité du dosage :</b> Les ions HO <sup>-</sup> réagissent avec les fonctions SWNT-COOH et SWNT-OH alors que les ions HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> réagissent uniquement avec SWNT-COOH. Pour doser sélectivement les groupes carboxyle, il convient de choisir les ions hydrogénocarbonate.				
	<b>Impossibilité du titrage direct :</b> réaction lente entre SWNT-COOH et HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>				
	<b>Principe du protocole</b>				
<b>Construire les étapes d'une résolution d'un problème</b>	<b>Équations des réactions argumentées</b>				
<b>Communiquer</b>	Syntaxe des réponses correcte-logique Bonne utilisation des connecteurs logiques (donc, car, or, etc.)				
		Note (en point entier)		<b>/5</b>	

Majorité de A et des B → 5 points

Majorité de C et des D → 1 point