

1 Activité documentaire : les nouveaux matériaux nanométriques (1 h)

1.1 Les fullerènes et les nanotubes de carbone

L'essentiel en trois phrases

- Un nouvel arrangement des atomes de carbone pourrait offrir des propriétés inédites de résistance et de légèreté aux matériaux, pourrait permettre d'encapsuler des principes actifs ou de dépolluer une eau, ou encore de rendre hydrophobe une surface ou bio-compatible une prothèse ;
- Les atomes de carbone sont dans des cycles et forment des tubes ou des balles de plusieurs milliers d'atomes ;
- Les applications tardent à passer au stade industriel car ces molécules sont parfois difficile à créer ou à utiliser.

1.1.1 Les fullerènes

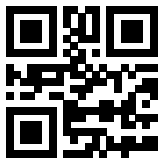
Les fullerènes sont des structures étranges qui ont repoussé les limites de la cristallographie. On pensait que le carbone cristallisait soit sous forme « diamant » (carbone tétraédrique liés les uns aux autres), soit sous forme « graphite » (empilement de couches de carbone dans des cycles hexagonaux). Il faut désormais compter avec cette troisième structure que l'on appelle « fullerènes ».



FIG. 1 – Molécule C₆₀.

Pour un résumé très succinct sur les fullerènes, le site futura-sciences fournit cette page :

<http://www.futura-sciences.com/magazines/matiere/infos/dico/d/matiere-fullerene-3871/>



« Les fullerènes désignent une famille de composés du carbone possédant au minimum soixante atomes de carbone, formant des sphères carbonées où les atomes de carbone sont disposés en polyèdres semi-réguliers répartis sur la sphère. Découverte en 1985 par Richard Smalley, Robert Curl et Harold Kroto (prix Nobel de chimie 1996), la famille des fullerènes représente la troisième forme allotropique

du carbone, après le graphite et le diamant. Elle a la propriété de former des cages fermées (molécule C₆₀) dont la structure rappelle celle d'un ballon de football »

La molécule C₆₀ comprend soixante atomes de carbone disposés aux sommets d'un polyèdre régulier de 0,7 nm de diamètre et dont les facettes sont des hexagones et des pentagones.

Beaucoup des propriétés remarquables des fullerènes commencent à être connues du grand public : leur « dureté » qui peut être supérieure à celle du diamant, leur bonne conduction électrique, leur état « supraconducteur ». La particularité de ces assemblages permet de les façonner en toutes sortes de structures étranges. Lire pour de plus amples informations scientifiques sur ces propriétés :

<http://www.cnrs.fr/publications/imagesdelaphysique/couv-PDF/fullerenes/37-54.pdf>



1.1.2 Les nanotubes de carbone

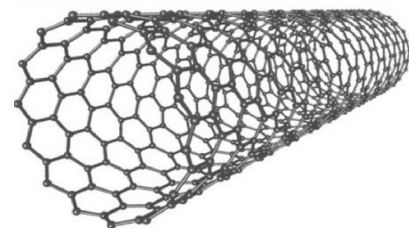
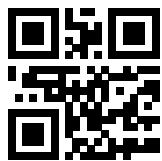


FIG. 2 – Nanotube de carbone.

Ils ont des structures qui rappellent celles des fullerènes. Les nanotubes en carbone sont une forme de structure cristalline du carbone proche des fullerènes. Ils sont un des premiers produits industriels du domaine des nanotechnologies. Cet institut suisse des nanotechnologies en

dresse un panorama très complet et bien illustré :

http://www.nanoscience.ch/nccr/nanoscience/pictures/gallery_01/gallery_01_03



Observés pour la première fois en 1991 par Sumio Iijima, les nanotubes se présentent comme des tubes creux concentriques séparés de 0,34 nm (parfois, il n'y a qu'un seul tube), avec un diamètre interne de l'ordre du nanomètre et une longueur de l'ordre de quelques micromètres.

Ces structures allongées sont éventuellement fermées à leurs extrémités par des pentagones de carbone caractéristiques des fullerènes. Cependant, les applications, pourtant très prometteuses, tardent à se concrétiser. Lire à ce propos :

<http://www.usinenouvelle.com/article/les-nanotubes-de-carbone-ne-sont-plus-a-la-fete.N197727>



« Depuis leur essor dans les années 1990, les nanotubes de carbone ont enflammé les esprits des scientifiques et alimenté les fantasmes industriels les plus fous. Grâce à leurs propriétés mécaniques et électriques exceptionnelles, on allait construire un ascenseur pour l'espace, bouleverser le stockage de l'énergie ou édifier des ponts sans métal. Rares étaient les secteurs industriels à ne pas prévoir de révolution. [...] On a un peu déchanté. Les propriétés observées à l'échelle nanoscopique ne sont pas toujours au rendez-vous à l'échelle macroscopique. Une étude récente l'affirme : le transfert technologique des nanotubes du laboratoire aux applications industrielles n'a pas été réalisé dans une large mesure et n'a pas atteint le niveau escompté il y a cinq ans. »

Pour aller plus loin, un portail qui fournit une liste de sites dédiés à ce sujet, souvent bien illustrés (et en anglais !) :

<http://www.nanotech-now.com/nanotube-buckyball-sites.htm>



1.2 Les nouveaux matériaux

L'essentiel en deux phrases

- Les nanomatériaux sont formés d'édifices moléculaires de taille entre 1 et 100 nm, ce qui leur confère des propriétés macroscopiques remarquables ;
- Les matériaux composites sont formés de deux matériaux différents, de combinaison remarquable.

1.2.1 Les nano-objets

L'**échelle nanométrique** est communément définie comme étant comprise entre 1 et 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

Les **nano-objets** présentent une, deux ou trois dimensions externes dans l'échelle nanométrique. Cette caractéristique leur confère des propriétés physiques ou chimiques très particulières. En effet, à l'échelle nanométrique, le comportement de la matière ne peut s'expliquer que par la mécanique quantique.

Parmi les nano-objets, on distingue :

- Les nanoparticules ;
- les nanofibres : nanotubes ou nanofils ;
- les nanofilms ou nanosurfaces.

1.2.2 Les matériaux composites

Un **matériau composite** est constitué d'au moins deux matériaux non miscibles (qui ne se mélangent pas) mais ayant une forte capacité d'adhésion. Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés physiques (légèreté, rigidité, résistance...) que chacun de ses constituants pris isolément ne possède pas.

Un composite contient une **matrice** et un **renfort**. Par exemple, pour le béton armé, la matrice est le ciment et le renfort est une ossature en acier.

De manière plus récente, on a mis au point des nano composites dont le renfort est constitué de nanoparticules. On a par exemple incorporé des nanoparticules de silice dans les pneus pour multiplier par dix leur résistance à l'usure. On peut également citer des matériaux composites à base de nanotubes de carbone rendant des cadres de vélo ou des raquettes de tennis à la fois plus résistants et plus légers.

1.2.3 Les céramiques

Au sens étymologique, le mot céramique (du grec keramikos : terre cuite, keramos : argile) désigne un matériau obtenu par le traitement thermique de certains minéraux naturels, comme les argiles. Un matériau céramique est solide à température ambiante et n'est ni métallique, ni organique.

Un premier type, la terre cuite, recouvre l'ensemble des objets fabriqués à partir de terre argileuse. C'est un matériau très ancien, le plus répandu dans les arts de la table ou la construction (briques, tuiles).

Un second type de matériaux céramiques est apparu au

cours du 20^e siècle. Ce sont les céramiques dites « techniques » dotées de nouvelles propriétés parmi lesquelles on peut citer : une grande résistance mécanique, une forte dureté, une grande résistance aux chocs thermiques (par exemple, les tuiles réfractaires de la navette spatiale), une excellente isolation électrique (elles sont par exemple utilisées pour les isolateurs de circuits électriques à haute tension).

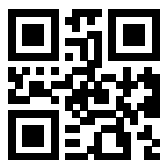
Les céramiques sont sans danger pour l'homme et pour l'environnement, et nombreuses sont celles qui sont biocompatibles, c'est-à-dire qu'elles n'engendrent pas de rejet de l'organisme. C'est pour cette raison qu'on les utilise pour les équipements médicaux, comme par exemple les prothèses de hanche.

1.3 Les nanomatériaux au quotidien

1.3.1 Des nanomatériaux dans toutes les poches

En fait, presque un demi-milliard de personnes sur Terre utilisent quotidiennement un objet réalisé à une échelle nanométrique. Cet objet est caché dans au cœur des ordinateurs et surtout des smartphones et tablettes, c'est le processeur ! Les industriels ont réussi à graver et commercialiser des processeurs à une échelle de 20 nm. La microélectronique est présentée dans l'article de la revue Clefs CEA n° 52 :

http://www.cea.fr/content/download/4705/28017/file/031_34p_fr52.pdf



1.3.2 Utilisation des matériaux nanostructurés

Parmi les multiples applications actuelles ou futures des nanomatériaux, on peut citer :

- la dépollution des eaux contenant des métaux lourds ;
- la super-hydrophobie des surfaces, qui évite aux objets d'être mouillés et donc salis ;
Par exemple, les textiles insalissables, recouverts d'une pellicule de nanoparticules d'argent, ou encore les verres autonettoyants, sur lesquels ont été déposées des couches minces d'oxyde de titane ;
- l'encapsulation d'un principe actif pour un textile, un parfum ou un cosmétique ;
Par exemple, le dentifrice aux nanoparticules de phosphate de calcium, qui comblent les minuscules fissures des dents, ou encore les nanocristaux d'oxyde de zinc (ci-dessous, au microscope électronique) : intégrés à une crème solaire, ils filtrent les

UV sans diffuser la lumière visible (ils sont trop petits pour diffuser ces longueurs d'onde), ce qui permet de produire une crème transparente et évite son blanchissement après application.

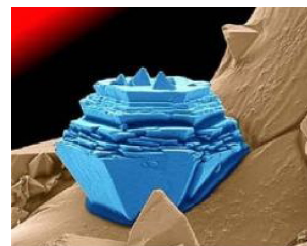


FIG. 3 – Nanocristal au microscope électronique.

- Le pneu « vert » de Michelin, offrant une basse résistance au roulement qui permet de réduire la consommation de carburant.



FIG. 4 – Pneu « vert » Michelin.

Il repose sur l'adjonction de nanoparticules de silice à la place du noir de carbone ;

- l'amélioration de la bio-compatibilité d'une prothèse ;
Par exemple, les implants médicaux en titane pur nanostructuré.

Cette liste « à la Prévert » n'aborde jamais les soupçons de toxicité qui pèsent sur quasiment tous les nanomatériaux.

1.4 Analyse des documents

a. Quelles sont les variétés du carbone généralement rencontrées dans la nature ?

b. Rechercher l'origine du nom « fullerènes », et citer des applications pratiques des nanoballons et des nanotubes.

c. Lors de la dépollution par un filtre, quel est l'intérêt que le filtre soit formé d'un matériau composite nanostructuré en surface ?

d. L'encapsulation peut concerner des capsules *étanches* dites microcapsules de protection, ou au contraire des capsules *non étanches*, dites microcapsules à relargage. Trouver dans les documents un exemple de chaque type de nano-capsules.

2 Caractéristique d'une thermistance

2.1 Présentation

La thermistance, appelé aussi résistance CTN (Coefficient de Température Négatif), est un dipôle semi-conducteur dont la résistance varie suivant la loi :

$$R = R_0 \cdot e^{\frac{A}{T}}$$

où T est la température ($T = \theta + 273,15$ avec θ la température en degrés Celsius), R_0 et A des constantes.

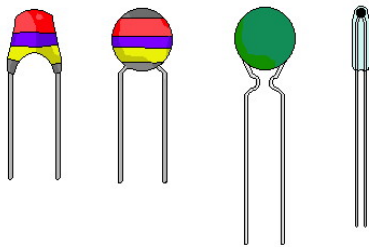


FIG. 5 – Différentes formes de thermistances.

Les thermistances servent de capteur de température. Elles se présentent en général sous la forme de disques ou de bâtonnets formés de poudres d'oxydes semi-conducteurs frittés.

2.2 Gap du semi-conducteur

L'étude de la résistance en fonction de la température permet de calculer la hauteur de la bande interdite (ou gap, noté ε , en électronvolt eV) du semi-conducteur utilisé, tel que :

$$A = \frac{\varepsilon}{2k} \Leftrightarrow \varepsilon = 2kA$$

avec $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ pour la constante de Boltzmann (constante de proportionnalité reliant la température d'un système à son énergie cinétique microscopique).

Pour un semi-conducteur intrinsèque, $0,3 \text{ eV} < \varepsilon < 1 \text{ eV}$.

2.3 Étude en fonction de la température

• La thermistance est placée dans un tube afin que les connections soient étanches et qu'on puisse la plonger dans l'eau.

a. Comment déterminer, très simplement, si la thermistance est de type CTN ou CTP (Coefficient de Température Positif) ?

- Brancher la thermistance sur un multimètre utilisé en ohmmètre.
- Placer la thermistance dans un tube à essai, à proximité immédiate du thermomètre. Lier l'ensemble avec du scotch ou un élastique, et remplir le tube à essai d'eau à température ambiante.
- Sortir l'ensemble thermistance + thermomètre, et placer le tube dans un bain-marie à ébullition. Attendre l'équilibre thermique.
- Sortir le tube du bain-marie, plonger l'ensemble thermistance + thermomètre, et relever température & résistance dans le tableau ci-dessous, sans attendre l'équilibre thermique.
- Quand la décroissance de la température ralentit, plonger le tube dans un bain eau-glace et poursuivre les mesures.

b. Pour chaque valeur de la température θ en $^{\circ}\text{C}$, calculer la température T en kelvin (K) et son inverse $\frac{1}{T}$ (K^{-1}).

c. Tracer la courbe $\log(R) = f(\frac{1}{T})$. Utiliser du papier semi-logarithmique. Tracer une droite d'interpolation moyenne.

d. La pente de la droite vaut :

$$\frac{\Delta(\log R)}{\Delta T} = \frac{A}{\log e}$$

En déduire A puis le gap ε .

θ (°C)											
R (k Ω)											
T (K)											
1/T (K ⁻¹)											

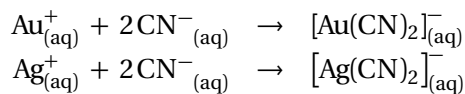
θ (°C)											
R (k Ω)											
T (K)											
1/T (K ⁻¹)											

Correction des exercices de la séance n° 23

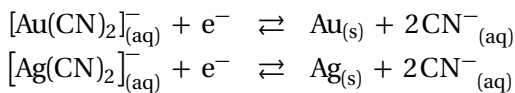
22.1 N° 2 p. 142 – Du minerai au métal

Pour résoudre le problème posé, il faut analyser les diverses étapes du protocole. Dans l'ordre, il faut réaliser :

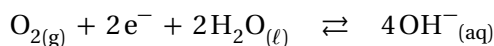
- l'oxydation de l'or et de l'argent par le dioxygène en présence d'ions cyanure qui complexent les ions Au⁺ et Ag⁺ selon les réactions d'équations :



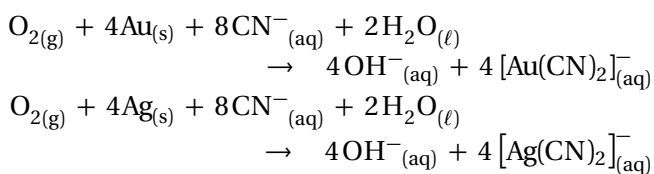
Ces oxydations mettent en jeu les demi-équations rédox suivantes en milieu basique :



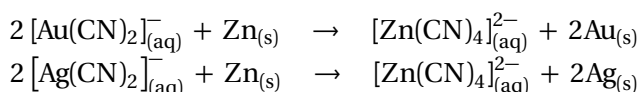
ainsi que la demi-équation rédox du couple de l'eau, en milieu basique :



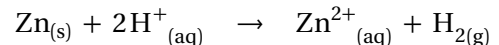
dont le bilan donne :



- la réduction des ions complexes par le métal zinc selon les équations :



- la filtration du mélange et le rinçage abondant des métaux (l'or et l'argent produits et l'excès de zinc) dans le filtre. Ceci a pour but d'éliminer toute trace d'ions cyanure avant acidification pour éviter la formation d'acide cyanhydrique HCN un gaz toxique ;
- l'élimination du métal zinc par action de l'acide sulfurique selon la réaction d'équation :



- la filtration du mélange pour récupérer l'or et l'argent.

La masse minimale de zinc se déduit des réactions de réductions des ions complexes :

$$m(\text{Zn}) = \frac{1}{2} (n(\text{Au}) + n(\text{Ag})) \cdot M(\text{Zn})$$

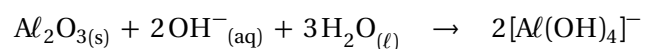
$$m(\text{Zn}) = \frac{1}{2} \left(\frac{m(\text{Au})}{M(\text{Au})} + \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} \right) \cdot M(\text{Zn})$$

$$m(\text{Zn}) = 17 \text{ g}$$

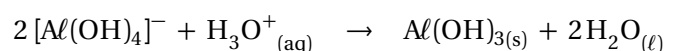
22.2 N° 5 p. 144 – De la bauxite à l'alumine

Le protocole proposé doit présenter les étapes suivantes :

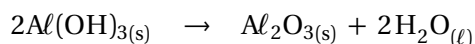
- attaque sous agitation du minerai broyé par la solution de soude concentrée, seule l'alumine réagit selon l'équation :



- filtration du mélange obtenu : le filtrat contient alors 2[Al(OH)₄]⁻ et Na⁺ ;
- acidification du filtrat : il se produit alors la réaction d'équation :



- filtration, lavage, essorage du solide blanc obtenu, puis chauffage à haute température pour déshydrater l'hydroxyde d'aluminium en alumine selon la réaction d'équation :



Comme seule l'alumine réagit avec l'hydroxyde de sodium selon la réaction d'équation :



il vient :

$$n(NaOH) = 2 n(Al_2O_3)$$

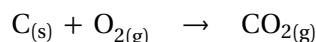
$$m(NaOH) = 2 \frac{m(Al_2O_3)}{M(Al_2O_3)} \cdot M(NaOH)$$

$$m(NaOH) = 457 \text{ kg}$$

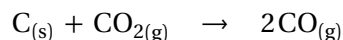
22.3 N° 6 P. 144 – Un haut-fourneau

Pour répondre à ce problème, il suffit d'écrire les équations et d'en faire le bilan complet.

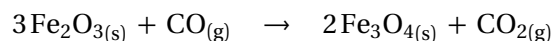
Combustion complète du carbone :



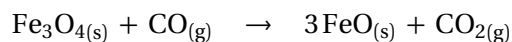
Réaction du dioxyde de carbone et du carbone :



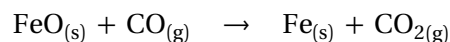
Réduction de l'hématite $Fe_2O_{3(s)}$ en magnétite $Fe_3O_{4(s)}$:



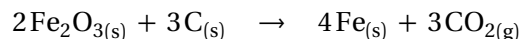
Réduction de la magnétite $Fe_3O_{4(s)}$ en wüstite $FeO_{(s)}$:



Réduction de la wüstite $FeO_{(s)}$ en fer $Fe_{(s)}$:



Globalement, l'ensemble des réactions mises en jeu dans le haut-fourneau utilise comme seuls réactifs le carbone C et l'hématite Fe_2O_3 , et admet comme seuls produits le dioxyde de carbone CO_2 et le fer métal Fe. Ainsi, la suite de ces cinq réactions se résume-t-elle à :



Il vient alors :

$$n(C) = \frac{3}{2} \cdot n(Fe_2O_3)$$

$$m(C) = \frac{3}{2} \cdot \frac{m(Fe_2O_3)}{M(Fe_2O_3)} \cdot M(C)$$

$$m(C) = 72 \text{ kg}$$

Exercices pour la séance n° 24 (jeudi 7 mai 2015)

23.1 N° 1 p. 178
Céramiques techniques

23.2 N° 2 p. 180
Des zéolithes pour les textiles

23.3 N° 3 p. 181
Les nanoparticules de TiO_2

Révisions en vue du DS n° 5 qui sera posé le jeudi 7 mai 2015 :

- Séance 18 — Corrosion & protection contre la corrosion ;
- Séance 19 — Électrolyse & PAC ;
- Séance 22 — Production & corrosion des métaux.