

1 La supraconductivité

À des températures très basses, certains métaux et alliages conduisent l'électricité avec une résistance nulle. Le courant peut parcourir ces supraconducteurs pendant des milliards d'années sans perdre la moindre énergie. Le couplage des électrons et leur mouvement commun, dépourvu des habituelles collisions qui sont la cause de la résistance électrique, font qu'ils approchent un état de mouvement perpétuel.

Document 1 : historique

Lorsque le mercure est refroidi à une température de quelques degrés au-dessus du zéro absolu, il conduit l'électricité sans la moindre résistance. C'est ce que découvrit en 1911 le physicien néerlandais Heike Onnes en plongeant du mercure dans de l'hélium liquide à 4,2 kelvins (soit 4,2 degrés au-dessus du zéro absolu). Exhibant une résistance nulle, ce morceau de mercure fut le premier matériau supraconducteur de l'histoire. Peu après, un comportement similaire fut observé dans d'autres métaux refroidis, dont le plomb et des composés comme le nitrure de niobium. Toute résistance disparaissait en dessous d'une température critique dont la valeur dépendait du matériau.

Mouvement perpétuel Une des conséquences de la résistance nulle est qu'un courant électrique peut parcourir un matériau supraconducteur pour toujours ; dans les laboratoires, certains courants circulent depuis des années et les physiciens estiment que ces courants pourraient circuler pendant des milliards d'années sans perdre d'énergie. Nous sommes là au point le plus proche du mouvement perpétuel jamais atteint par les scientifiques.

Pensée de groupe Les physiciens se demandèrent comment une transition d'une telle importance pouvait se produire à basse température. L'existence de températures critiques suggérait une transition de phase rapide, et les physiciens se penchèrent donc sur le comportement quantique des électrons dans un métal. La mécanique quantique donnait quelques pistes, et diverses idées furent avancées dans les années 1950. En 1957, les physiciens américains John Bardeen, Leon Cooper et John Schrieffer proposèrent une explication complète convaincante de la supraconductivité dans les métaux et les alliages simples, théorie appelée aujourd'hui BCS. L'idée était que la supraconductivité apparaissait du fait du comportement étrange qu'adoptent les électrons lorsqu'ils sont appariés.

Les paires d'électrons, appelés paires de Cooper, interagissent avec le réseau des atomes métalliques via des oscillations qui les lient. Un métal est un réseau de noyaux chargés positivement dans lequel une « mer » d'électron flotte librement. Lorsque le métal est très froid, et le réseau immobile, le passage d'un électron chargé négativement exerce une légère force d'attraction sur les noyaux positifs du réseau et les décale, comme une ondelette. Un autre

électron passant à proximité peut être attiré par cette région légèrement plus dense en charges positives et les deux électrons deviennent couplés. Le second suit le premier. Ceci se produit pour un grand nombre d'électrons dans le métal et de nombreuses paires d'électrons se lient et forment un motif d'onde en mouvement.

Un électron seul doit obéir au principe d'exclusion de Pauli, qui interdit à des particules aux fonctions d'onde asymétriques (les fermions) d'occuper un même état quantique. Ainsi, lorsqu'un grand nombre d'électrons se trouvent en un même point, ils doivent avoir des énergies différentes - c'est ce qui se produit habituellement dans un atome ou dans un métal. Mais lorsque des électrons sont appariés et se comportent comme une seule particule, ils ne suivent plus cette règle. Leur fonction d'onde globale devient symétrique et, ensemble, ils ne constituent plus un fermion mais un boson. Et, en tant que bosons, les paires d'électrons peuvent avoir la même énergie, ce qui a pour conséquence que l'ensemble des paires d'électrons possède une énergie globale légèrement inférieure à celle qu'auraient des électrons libres dans le même métal. Et c'est cette différence d'énergie qui induit la rapide transition de phase que l'on observe à basse température dans les propriétés du métal.

Lorsque l'énergie thermique du réseau est inférieure à cette différence d'énergie, on observe un flux continu de paires d'électrons couplées aux vibrations du réseau, caractéristique de la supraconductivité. Les oscillations du réseau alimentant les mouvements sur de grandes distances, la résistance au passage du courant est nulle - toutes les paires d'électrons se déplacent les unes par rapport aux autres. Évitant les collisions avec le réseau d'atomes, les paires d'électrons se conduisent comme un superfluide s'écoulant sans rencontrer d'obstacles. À des températures plus élevées, les paires de Cooper se rompent et perdent leurs propriétés bosoniques. Les électrons peuvent percuter les ions du réseau, qui sont maintenant plus chauds et qui vibrent individuellement, ce qui entraîne l'apparition d'une résistance électrique. La transition entre les deux états se produit rapidement lorsque les électrons passent d'un flux coordonné de bosons à des mouvements désordonnés de fermions et vice versa.

Des supraconducteurs chauds La technologie des supraconducteurs décolla dans les années 1980. En 1986, des chercheurs suisses découvrirent un nouveau type de maté-

riaux céramiques qui devenaient supraconducteurs à des températures relativement chaudes - les « supraconducteurs à haute température ». Leur premier alliage, constitué de lanthane, de baryum, de cuivre et d'oxygène (ce que l'on appelle les oxydes de cuivre ou cuprates), exhibait une transition de phase vers la supraconductivité à 30 kelvins. Un an plus tard, d'autres chercheurs concevaient un matériau qui devenait supraconducteur à 90 kelvins, une température supérieure à celle de l'azote liquide, très utilisé dans les laboratoires comme liquide réfrigérant. Avec des céramiques à base de pérovskite et des cuprates mercureux (enrichi au thallium), on arrive aujourd'hui à fabriquer des matériaux supraconducteurs ayant des températures critiques de 140 kelvins ou même plus à haute pression.

Ces céramiques étaient censées être isolantes, ce fut donc totalement inattendu et les physiciens sont toujours en quête d'une nouvelle théorie permettant d'expliquer la supraconductivité à haute température. Le développement de ces matériaux constitue aujourd'hui un domaine de la physique en évolution rapide, susceptible de révolutionner l'électronique.

Quelles sont les applications des supraconducteurs ? Ils permettent de fabriquer des électroaimants très puissants, comme ceux que l'on utilise dans les scanners IRM des hôpitaux ou dans les accélérateurs de particules. On pourra un jour les utiliser dans des transformateurs à haut rendement ou des trains à lévitation magnétique. Mais à cause des basses températures encore requises aujourd'hui pour leur fonctionnement, leurs applications demeurent limitées. D'où la quête de supraconducteurs à haute température, qui auraient, eux, des applications spectaculaires.

Document 2 : les superfluides

Les superfluides sont des fluides de viscosité nulle, qui peuvent de ce fait s'écouler dans un tube éternellement sans frottement. La superfluidité est connue depuis les années 1930. Un exemple est l'hélium-4 super-refroidi (masse atomique 4, fait de deux protons, deux neutrons et deux électrons). Les atomes d'hélium-4 sont des bosons, constitués de paires de fermions.

Les superfluides se comportent de manière très étrange lorsqu'on les place dans un contenant - ils peuvent monter le long des parois du contenant, en une couche de l'épaisseur d'un atome. On peut créer une fontaine en insérant un tube capillaire chauffé, car le superfluide ne peut soutenir un gradient de température (sa conductivité thermique est infinie) et la chaleur entraîne immédiatement un changement de pression. Si l'on fait tourner sur lui-même un seau contenant un superfluide, quelque chose d'étrange se produit : dénué de viscosité, le fluide ne se met d'abord pas en rotation, mais, si l'on tourne plus vite, au-delà d'un certain point critique, le superfluide commence soudain à tourner, à des vitesses bien définies - car sa vitesse de rotation est quantifiée.

Document 3 : les condensats de Bose-Einstein

À des températures très basses, des groupes de bosons peuvent se comporter de manière très étrange. Près du zéro absolu, de nombreux bosons peuvent occuper le même état quantique, rendant le comportement quantique visible à des échelles bien plus grandes. D'abord prédits par Albert Einstein en 1925, se basant sur les idées du physicien indien Satyendranath Bose, les condensats de Bose-Einstein ne furent pas observés avant 1995. Eric Cornell et Carl Wieman de l'université du Colorado et, un peu plus tard, Wolfgang Ketterle du MIT, observèrent ce comportement dans un gaz d'atomes de rubidium refroidis à 170 milliardièmes de kelvin. Dans un condensat, tous les atomes ont la même vitesse, brouillée uniquement par le principe d'incertitude. Les condensats se comportent comme des superfluides. Les bosons peuvent partager des états quantiques identiques. Einstein imagina que le fait de refroidir des bosons en dessous d'une température critique très basse les ferait tomber (se condenser) dans l'état quantique de plus basse énergie, ce qui produirait un nouvel état de la matière. Les condensats sont fragiles, et il est encore trop tôt pour des applications pratiques, mais ils ont beaucoup à nous apprendre sur la mécanique quantique.

a. Répondre aux questions 5 à 8 page 149 de votre livre.

Correction

5. La résistance électrique d'un matériau est liée aux chocs que les électrons subissent lors de leurs déplacements dans les matériaux conducteurs. Lorsque la température croît, la vitesse des électrons augmente. Le nombre de chocs des électrons par unité de temps augmente, ce qui accroît la résistance électrique du matériau.
6. a. Sur le graphe, on lit $T_C = 4,20 \text{ K}$, donc en degrés Celsius :

$$\theta_C = T_C - 273,15 = -268,95 \text{ }^\circ\text{C}$$

- b. Au début du xx^e siècle, H. Kamerlingh Onnes a pu atteindre une température de 0,9 K, soit $-272,15^\circ\text{C}$, en liquéfiant de l'hélium, en juillet 1908.
- c. Pour $T > T_C$, la résistance du mercure augmente avec la température. Pour $T < T_C$, la résistance du mercure est nulle, il est alors supraconducteur.
7. Les appareils de RMN et d'IRM ont besoin de très forts champs magnétiques pour fonctionner. En faisant circuler un courant intense dans une bobine supraconductrice, on peut générer de tels champs magnétiques. Le train japonais utilise l'effet Meissner afin de léviter au-dessus d'un rail de circulation et ainsi se déplacer à grande vitesse sans frottement sur le rail.

2.1 Situation problème

« Dès l'âge de pierre, colles et adhésifs sont utilisés pour des décorations et pour sceller des contenants. Ils sont constitués de matière animale ou végétale, comme la colle d'os et de caséine, ainsi que de goudron, de poix ou de cire.

De nos jours, il existe une multitude de colles de compositions chimiques différentes : cyanoacrylate, époxydique, vinylique, etc., chacune étant plus ou moins bien adaptée à l'assemblage de matériaux spécifiques (bois, métal, verre, plastique, etc.) et à un usage particulier (décoration, sollicitation mécanique, immersion dans un liquide, etc.). Ainsi, on n'utilisera pas la même colle pour recoller convenablement un vase brisé ou une semelle de chaussure. »

2.2 Analyse

Plusieurs mécanismes peuvent expliquer le phénomène d'adhésion :

L'adhésion mécanique La colle pénètre dans les aspérités du matériau, donnant lieu à plusieurs points d'ancrage mécanique après solidification. L'efficacité de cette adhésion dépend de la rugosité du matériau.

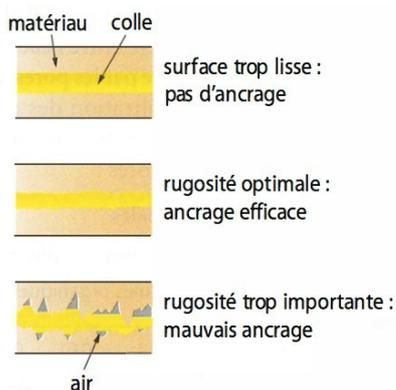


FIG. 1 – Influence de la rugosité sur l'adhésion.

L'adhésion chimique Il peut se former, à l'interface colle/matériaux, des liaisons covalentes ou de type ionique lors de réactions chimiques.

L'adhésion par diffusion Il y a inter diffusion entre les deux surfaces : cela suppose la solubilité mutuelle des matériaux en contact. Ainsi, si adhésif et matériaux à coller sont composés de polymères compatibles, les chaînes macromoléculaires de l'adhésif vont diffuser à l'interface du matériau selon un mécanisme appelé reptation.



FIG. 2 – Inter diffusion de polymères.

L'adhésion physique Dans tous les cas, l'adhésif crée des liaisons électrostatiques intermoléculaires de type interactions de Van der Waals avec le matériau. Elles sont traduites par l'aptitude de l'adhésif à mouiller le matériau : l'adhésif doit pouvoir s'étaler, occuper la plus grande surface possible sur le substrat. Cet étalement est évalué par l'angle de contact θ_c , défini sur ci-dessous.

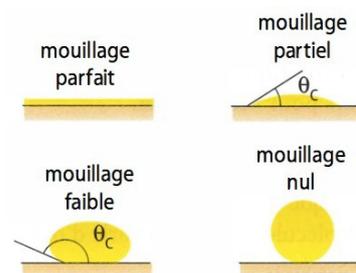


FIG. 3 – Différents cas de mouillage d'un liquide sur un matériau solide en fonction de l'angle de contact (ou angle de mouillage) θ_c .

2.3 Questions

- b.** Qu'est-ce qu'une liaison covalente ? ionique ? de van der Waals ?
Parmi ces liaisons, quelles sont les moins « solides » ?
Peut-on en conclure que l'adhésion physique a moins d'importance dans le collage que l'adhésion chimique ?
- c.** Pourquoi est-il souhaitable de poncer les matériaux avant assemblage ?
- d.** Qu'est-ce qu'un polymère ?
- e.** Pour avoir un bon mouillage, l'angle de contact doit-il être plutôt de 10° ou de 80° ?
- f.** Conclusion : existe-t-il des colles capables de coller tous les matériaux ?

3 Préparation d'une colle

3.1 Une colle à partir de lait

Rappel : un adhésif doit mouiller les surfaces en contact, se solidifier et pouvoir supporter les tensions.

Pour préparer notre colle, le *principe actif* choisi ici est la caséine. La caséine est la protéine principale du lait. Les ions hydroxyde réagissent avec la caséine pour former les ions caséinate. Dans l'eau, le caséinate de sodium est dans l'état *colloïdal* : des particules solides dispersées dans un liquide, ici l'eau.

Si ensuite on remplace les ions sodium par des ions calcium, l'état physique du caséinate de calcium est différent : le solvant (eau) est dispersé dans un réseau solide.

3.2 Extraction de la caséine du lait

Nota bene : la seconde partie de la manipulation « Préparation de la colle » peut être débutée avant la fin des manipulations de cette première partie.

- Chauffer du lait à 40°C. Placer 75 mL de ce lait chaud dans un grand bécher. Placer le tout sur un agitateur magnétique.
- À l'aide de l'éprouvette graduée, verser 3 mL d'acide acétique jusqu'à ce que le lait caille. Attention, précautions d'usage lors de la manipulation de l'acide !
- Vérifier alors le pH à l'aide du papier pH. Si le pH n'est en dessous de 4,6, ajouter encore de l'acide éthanoïque. Noter le résultat sur le compte-rendu.
- Filtrer la solution hétérogène sur un entonnoir simple muni d'un grand filtre. Récupérer le caillé dans un bécher.
- Ajouter alors 10 mL d'acétone au caillé. Agiter et essorer sur filtre büchner. Sécher sur papier absorbant.

3.3 Préparation de la colle

- Préparer deux petits morceaux carrés de carton de 2 cm de côtés environ.

- Dans un bécher, mélanger $m = 1,5$ g d'hydroxyde de calcium, $m' = 0,7$ g de carbonate de sodium et $m'' = 7$ g de caillé (formé principalement de caséine) obtenu lors des manipulations précédentes. Agiter jusqu'à obtention d'une pâte homogène, en ajoutant éventuellement de l'eau si besoin.

Remarque : on peut réaliser un mélange avec d'autres masses, l'essentiel est de respecter les proportions de chaque constituant !

- Réaliser un essai de collage avec les deux morceaux de carton. Joindre le résultat au compte-rendu.

Remarque : si le mélange n'a pas été réalisé correctement à la question précédente, il reste des grumeaux et la colle met du temps à sécher !

3.4 Questions

g. Chercher dans une encyclopédie des informations sur les notions suivantes : formulation, état colloïdal, chaux vive, chaux éteinte, caillé du lait, protéine du lait, colle. En déduire, pour chacune, une courte définition (niveau scientifique minimum « Seconde » s'il-vous plaît).

h. Écrire les formules chimiques de l'oxyde de calcium, de l'hydroxyde de calcium, du carbonate de calcium, et du carbonate de sodium.

i. Pourquoi trouve-t-on le nom de « chaux éteinte » pour l'hydroxyde de calcium ?

j. Le cahier des charges précise : « un adhésif doit mouiller les surfaces en contact, se solidifier... ». À l'aide des explications données en introduction, expliquer comment la caséine de calcium mouille les surfaces à coller, et comment on arrive à une solidification relativement rapide.

k. Donner la formule de la colle après séchage.

Réponses aux questions du TP – Préparation d'une colle

b. Qu'est-ce qu'une liaison covalente ? ionique ? de van der Waals ?
Parmi ces liaisons, quelles sont les moins « solides » ?
Peut-on en conclure que l'adhésion physique a moins d'importance dans le collage que l'adhésion chimique ?

Déjà fait.

c. Pourquoi est-il souhaitable de poncer les matériaux avant assemblage ?

Afin de réaliser le bon état de surface : ni trop rugueux, ni pas assez (voir la figure 1).

d. Qu'est-ce qu'un polymère ?

Une macromolécule formée par l'assemblage ou répétition d'une molécule de base, appelée monomère.

e. Pour avoir un bon mouillage, l'angle de contact doit-il être plutôt de 10° ou de 80° ?

Plutôt 10°.

f. Conclusion : existe-t-il des colles capables de coller tous les matériaux ?

Non !

g. Chercher dans une encyclopédie des informations sur les notions suivantes : formulation, état colloïdal, chaux vive, chaux éteinte, caillé du lait, protéine du lait, colle. En déduire, pour chaque, une courte définition (niveau scientifique minimum « Seconde » s'il-vous plaît).

Formulation Nature et proportions des différents ingrédients qui rentrent dans la composition d'un produit prêt à être commercialisé.

État colloïdal État de dispersion de la matière au sein d'un liquide, caractérisé par des granules de dimension moyenne comprise en 0,2 et 0,002 micron.

Chaux vive La chaux vive est la chaux sortie du four à chaux. Le principal constituant de la chaux vive est l'oxyde de calcium.

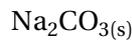
Chaux éteinte La chaux éteinte est obtenue par la réaction de la chaux vive avec de l'eau. Elle est constituée principalement d'hydroxyde de calcium.

Caillé du lait Le caillé est un produit solide issu du lait par précipitation de ses caséines sous l'effet d'une substance acide. C'est l'état premier de tout fromage. La partie liquide restante est le lactosérum ou « petit-lait ». La transformation du lait en caillé est appelée « coagulation » ou « caillage ». En laiterie, le caillage du lait est habituellement obtenu par ajout de présure. Mais tout acide, comme le jus de citron ou le vinaigre, est susceptible de l'entraîner.

Protéine du lait Les protéines du lait de vache sont composées à 80 % de caséine, une protéine susceptible de coaguler en milieu acide. C'est le matériau de base du vivant.

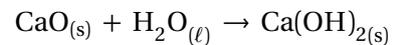
Colle Le mot « colle » est utilisé pour désigner les substances que l'on étend entre deux surfaces pour les faire adhérer l'une à l'autre.

h. Écrire les formules chimiques de l'oxyde de calcium, de l'hydroxyde de calcium, du carbonate de calcium, et du carbonate de sodium.



i. Pourquoi trouve-t-on le nom de « chaux éteinte » pour l'hydroxyde de calcium ?

La chaux vive correspond à la formule moléculaire $\text{CaO}_{(s)}$; cette espèce chimique est très réactive et « brûle » la peau si on la manipule sans gants. On « l'éteint » avec de l'eau pour former $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$, espèce chimique beaucoup moins réactive :



j. Le cahier des charges précise : « un adhésif doit mouiller les surfaces en contact, se solidifier... ». À l'aide des explications données en introduction, expliquer comment la caséine de calcium mouille les surfaces à coller, et comment on arrive à une solidification relativement rapide.

Dans le lait, les protéines sont de longues molécules. Par acidification, ces molécules sont dénaturées, un groupe acide s'accrochant à ces protéines. À cause de lui, les protéines s'accrochent entre elles et font des grumeaux : la caséine.

Le mélange préparé contient la caséine, l'hydroxyde de calcium et le carbonate de sodium. Les ions OH^- libérés par l'hydroxyde de calcium neutralisent l'acidification subie par les protéines, la caséine se transforme en caséinate. Le caséinate de sodium est en forme dispersée dans de l'eau liquide : les grumeaux redeviennent alors liquides, les parois sont donc mouillées. Les ions calcium remplacent les ions sodium ; dans le caséinate de calcium, les molécules d'eau sont progressivement piégées car les protéines sont très entremêlées : la colle se solidifie et devient collante.

k. Donner la formule de la colle après séchage.

