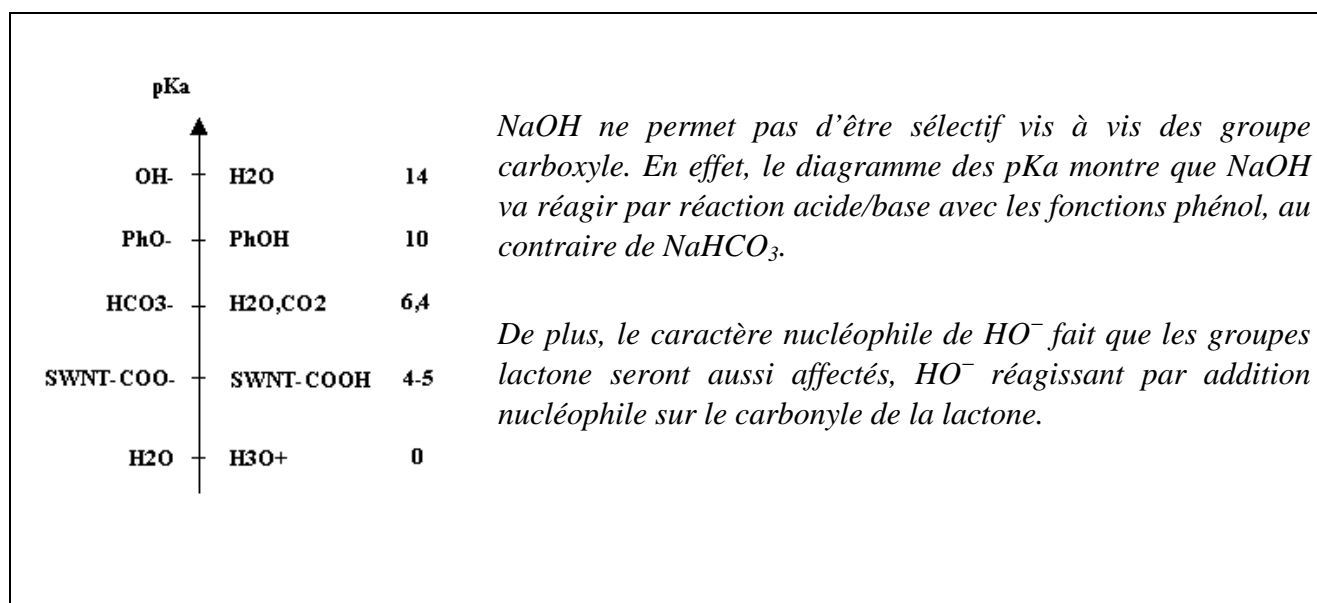




34^{ème} Olympiade Internationale de Chimie

Problème 2 : détermination du nombre de sites acides dans les nano-tubes mono-feuillet

1. Pourquoi utilise-t-on NaHCO_3 et non NaOH pour doser *sélectivement* les groupes carboxyle ?



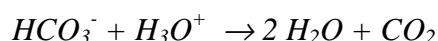
2. Selon vous, pourquoi est-il nécessaire de maintenir l'agitation pendant 48 heures ?

L'énoncé du problème indique que les nanotubes ne sont pas solubles dans le solvant utilisé (l'eau), que les groupes carboxyle soient protonés ou non. La réaction acide/base avec les ions hydrogénocarbonate est donc en milieu biphasique.

Les réactions en milieu biphasique étant beaucoup plus longues que les réactions en phase homogène, il est nécessaire d'avoir un temps de réaction beaucoup plus long que pour la réaction classique en solution d'un acide carboxylique avec HCO_3^- .

3. Selon vous, quel est l'intérêt de porter le mélange à ébullition pendant 20 minutes ? (aidez vous de l'équation bilan impliquant le réactif ajouté).

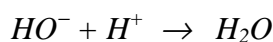
La réaction considérée est une réaction acide-base entre les ions hydrogène H_3O^+ (ou H^+_{aq}) apportés par l'acide chlorhydrique et les ions hydrogénocarbonate en excès présents dans le filtrat et les eaux de lavage. Son équation bilan est :



Le dioxyde de carbone CO_2 est un gaz acide qui va pouvoir venir fausser le titrage acide-base. Il est donc indispensable de l'éliminer. C'est pourquoi le mélange est porté à ébullition pendant 20 minutes, afin de dégazer la totalité du CO_2 formé.

4. Écrire l'équation bilan de la réaction de dosage et calculer la quantité de matière exprimée en mmol d'ions hydrogène présente au départ dans la solution titrée.

L'équation bilan de la réaction de dosage est la suivante :



À l'équivalence (on a versé un volume V_B de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_B), on a la relation :

$$n_{H^+} = n_{OH^-}$$

$$n_{H^+} = C_B V_B$$

$$n_{H^+} = 0,050 \times 2,9 \cdot 10^{-3}$$

$$n_{H^+} = 1,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{H^+} = 0,15 \text{ mmol}$$

5. En déduire la quantité de matière d'ions HCO_3^- (exprimée en mmol) qui a réagi avec les groupes carboxyle des nanotubes.

La quantité de matière recherchée est donnée par la relation :

$$n_{(\text{HCO}_3^- \text{ réagi})} = n_{(\text{HCO}_3^- \text{ initial})} - n_{(\text{HCO}_3^- \text{ excès})}$$

$n_{(\text{HCO}_3^- \text{ initial})}$ est donné par la relation : $n_{(\text{HCO}_3^- \text{ initial})} = C_R \cdot V_R$

$n_{(\text{HCO}_3^- \text{ excès})}$ correspond aux ions hydrogénocarbonate qui ont ensuite réagi avec l'acide chlorhydrique.

La quantité d'acide chlorhydrique ayant réagi est égale à :

$$n_{\text{H}^+ \text{ introduit}} - n_{\text{H}^+ \text{ excès}}$$

($n_{\text{H}^+ \text{ excès}}$ correspond à la valeur calculée à la question 4, notée n_{H^+} , et $n_{\text{H}^+ \text{ introduit}} = C_T \cdot V_T$).

On a donc finalement :

$$n_{(\text{HCO}_3^- \text{ réagi})} = C_R \cdot V_R - (C_T \cdot V_T - n_{\text{H}^+})$$

$$n_{(\text{HCO}_3^- \text{ réagi})} = 0,05 \times 50.10^{-3} - (0,05 \times 50.10^{-3} - 1,5.10^{-4})$$

$$n_{(\text{HCO}_3^- \text{ réagi})} = 1,5.10^{-4} \text{ mol}$$

$$\mathbf{n_{(\text{HCO}_3^- \text{ réagi})} = 0,15 \text{ mmol}}$$

6. En supposant, *en première approximation*, que les nanotubes sont constitués exclusivement de carbone, donner la fraction molaire de **groupes carboxyle** par **atome de carbone** dans le nanotube.

Si les nanotubes ne sont constitués que de carbone, la quantité d'atomes de carbone présents dans l'échantillon de départ ($m = 98,86$ mg) est donné par :

$$\begin{aligned}n_C &= m/M(C) \\n_C &= 98,86 \cdot 10^{-3} / 12 \\n_C &= 8,24 \text{ mmol}\end{aligned}$$

La quantité de groupe carboxyle présents dans l'échantillon de départ correspond à la quantité d'ions hydrogénocarbonate calculée à la question 5, soit $n_{\text{carboxyle}} = 0,12$ mmol.

La fraction molaire à calculer est donc :

$$\begin{aligned}x &= n_{\text{carboxyle}} / n_C \\x &= 0,12 / 8,24\end{aligned}$$

$$x = 1,8 \%$$

7. Par d'autres méthodes, on a calculé que la fraction molaire **totale** en défauts oxygénés (carboxyles, phénols, lactones) est de l'ordre de 2%. Que peut-on déduire du résultat précédent quant à la nature chimique des défauts oxygénés ?

Le résultat obtenu (1,8%) est très proche des 2% calculés pour la totalité des défauts oxygénés présents dans les nanotubes, étant donné les erreurs dues aux différentes manipulations.

On peut déduire de ces résultats que la grande majorité des défauts oxygénés dus à la méthode de purification consiste en des groupes carboxyle.

8. Quand on chauffe à 1000 K un échantillon de nanotube purifié par un traitement à l'acide nitrique, on observe au fil du temps par spectroscopie IR une diminution d'intensité de la bande située à 1709 cm^{-1} . Que cela signifie-t-il ?

La bande à 1709 cm^{-1} observée en spectroscopie IR met en évidence la présence de groupes carboxyle dans l'échantillon dus à la méthode de purification utilisée.

Le fait que l'intensité de cette bande diminue par chauffage signifie que une décarboxylation a lieu.

Ceci constitue donc une méthode pour éliminer les défauts introduits lors de la purification.