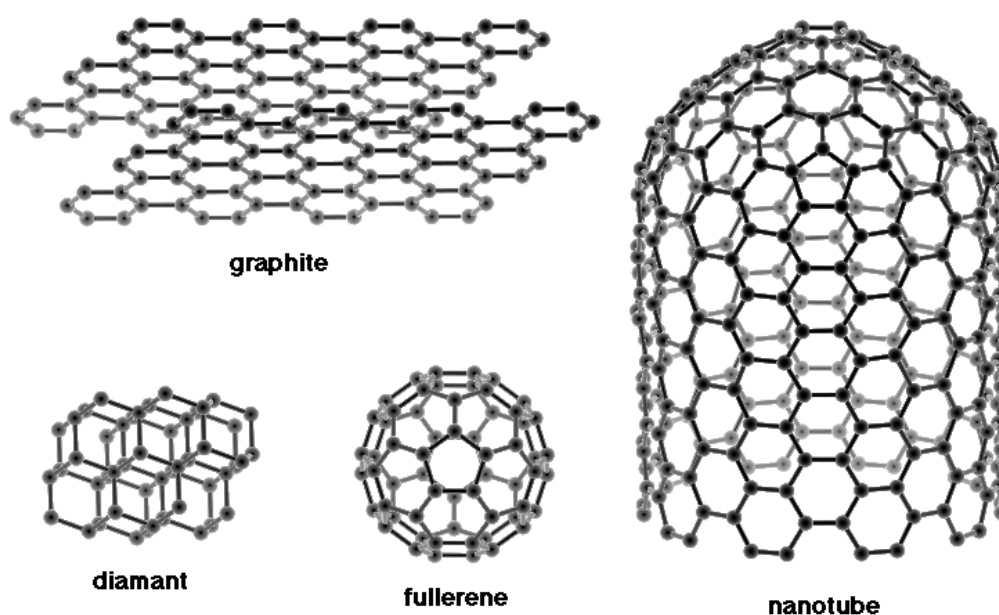


## Problème 2 : détermination du nombre de sites acides dans les nanotubes mono-feuillet

Les nanotubes de carbone monofeuillet (qu'on notera par la suite « **SWNT** » pour Single Walled Nanotube) ont attiré l'attention des chercheurs pour leurs propriétés électriques et mécaniques uniques. Les nanotubes, que l'on peut rapprocher des fullerènes, constituent une des formes allotropiques du carbone, après le graphite et le diamant. La découverte de cette nouvelle forme allotropique a valu le Prix Nobel à Smalley, Curl et Kroto en 1996.



Pour profiter pleinement de leurs propriétés, il est nécessaire de purifier les nanotubes, quelle que soit la méthode de synthèse employée (ils contiennent, entre autres, des fullerènes et du carbone amorphe). Une des méthodes de purification couramment employée est un traitement oxydant, utilisant comme réactif l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ). Cette méthode a aussi pour effet de retirer les « chapeaux » sphériques des nanotubes et d'introduire des défauts sous forme de groupes oxygénés (principalement des groupes carboxyle, mais aussi phénols, lactones, etc.).

Il est important de pouvoir déterminer la nature ainsi que la concentration de ces défauts, car ils influent énormément sur les propriétés physico-chimiques des nanotubes.

Le problème aborde principalement des points de chimie générale de PCSI, ainsi que de spectroscopie infra-rouge.

De nombreuses questions sont totalement indépendantes. Certaines ne font intervenir que des raisonnements purement qualitatifs.

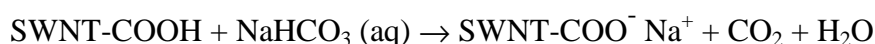
Il est fortement recommandé de bien prendre connaissance des différentes données situées en fin d'énoncé.

Toutes les réponses devront être justifiées.

Nous nous proposons d'étudier un moyen de déterminer la concentration de groupes carboxyle à l'aide d'un titrage acide/base. Ce titrage, utilisant  $\text{NaHCO}_3$  comme base, permet de doser sélectivement les acides carboxyliques, sans toucher notamment aux groupes phénol et lactone.

Le mode opératoire utilisé est le suivant : une suspension de 98,86 mg de SWNT est agitée dans 50,0 mL d'une solution aqueuse de  $\text{NaHCO}_3$  de concentration molaire  $c_R = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  sous atmosphère d'argon pendant 48 heures. Le mélange est alors filtré et le solide est lavé à l'eau distillée.

La réaction qui a lieu est la suivante (l'hydrogénocarbonate de sodium est introduit en excès) :



1. Pourquoi utilise-t-on  $\text{NaHCO}_3$  et non  $\text{NaOH}$  pour doser *sélectivement* les groupes carboxyle ?
2. Selon vous, pourquoi est-il nécessaire de maintenir l'agitation pendant 48 heures ?

Le filtrat et les eaux de lavage sont rassemblés, puis on ajoute 50,0 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) de concentration molaire  $c_T = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On porte le mélange à ébullition pendant 20 minutes.

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

On refroidit le mélange à température ambiante, puis on dose alors l'excès d'ions hydrogène (notés  $\text{H}^+ (\text{aq})$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $c_B = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (le dosage est suivi à l'aide d'un pH-mètre). À l'équivalence, on a ajouté 2,9 mL de la solution titrante.

4. Écrire l'équation bilan de la réaction de dosage et calculer la quantité de matière exprimée en mmol d'ions hydrogène présents au départ dans la solution titrée.
5. En déduire la quantité de matière d'ions  $\text{HCO}_3^-$  (exprimée en mmol) qui a réagi avec les groupes carboxyle des nanotubes.
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.

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 ?
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  $1709\text{ cm}^{-1}$ . Que cela signifie-t-il ?

---

Données : (toutes les valeurs ne sont pas obligatoirement utiles pour la résolution du problème)

- les nanotubes ne sont pas solubles dans l'eau (que les groupes carboxyle présents soient sous forme protonée ou non)
- $pK_A$  d'un couple phénol/phénolate : environ 10  
 $pK_A$  des couples (SWNT-COOH/SWNT-COO<sup>-</sup>) : environ 4-5  
 $pK_A$  du couple  $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$  : 6,4
- Masses atomiques :

$M(\text{C}) : 12,0\text{ g.mol}^{-1}$	$M(\text{Cl}) : 35,5\text{ g.mol}^{-1}$
$M(\text{O}) : 16,0\text{ g.mol}^{-1}$	$M(\text{Na}) : 23,0\text{ g.mol}^{-1}$
$M(\text{H}) : 1,0\text{ g.mol}^{-1}$	

---

Ce problème est basé sur deux publications :

- “Determination of the acidic sites of purified single-walled carbon nanotubes by acid-base titration”**, H. Hu et coll. *Chem. Phys. Lett.* **345**, 25-28 (2001)
- “Dissolution of full-length single-walled carbon nanotubes”**, J. Chen et coll. *J. Phys. Chem. B* **105**, 2525-2528 (2001)