

Séquence 3

Les matériaux

Sommaire

Objectifs de la séquence

1. Prérequis
2. Émulsions, tensioactifs, mousses, membranes
3. Colles et adhésifs
4. Conducteurs, semi-conducteurs, supraconducteurs, photovoltaïques, cristaux liquides
5. Nouveaux matériaux - Matériaux composites, céramiques, biocompatibles, nanostructurés, textiles innovants
6. Cycle de vie
7. Pour clore la séquence



Objectifs de la séquence

- ▶ Extraire et exploiter des éléments tirés de documents scientifiques sur le thème des matériaux.
- ▶ Analyser un problème scientifique.
- ▶ Construire des étapes de résolution d'un problème scientifique et les mettre en œuvre.
- ▶ Recueillir et exploiter des informations pour relier les propriétés physiques d'un matériau à sa structure microscopique.
- ▶ Manifester sa compréhension de textes documentaires.
- ▶ Savoir extraire d'un document les informations utiles.
- ▶ Savoir calculer, utiliser une formule.
- ▶ Travailler en autonomie.
- ▶ Mobiliser ses connaissances.
- ▶ Rechercher, extraire, organiser des informations utiles.
- ▶ Formuler des hypothèses.
- ▶ Reasonner, argumenter, démontrer.

Prérequis

A

Structure électronique des atomes, ions monoatomiques et molécules (niveau 2^{de})

En fonction de l'énergie qu'ils possèdent, les électrons d'un atome viennent se placer successivement sur les couches électroniques K, L, M... Sur la couche K, on peut placer au maximum 2 électrons. Sur la couche L, on peut placer au maximum : 8 électrons. Ensuite vient la couche M pour laquelle tout se passe comme si elle se saturait à 8 électrons comme la couche L.

Chaque élément est sous sa forme la plus stable lorsque sa dernière couche appelée couche électronique externe est saturée soit avec 2 électrons pour la couche K (règle du duet), soit avec 8 électrons pour les couches L ou M (règle de l'octet). Pour ceci un atome a deux solutions : soit établir des liaisons de covalence avec d'autres atomes, soit devenir un ion en perdant ou en gagnant des électrons. Deux atomes créent une liaison de covalence lorsqu'ils mettent en commun un doublet d'électrons. Le plus souvent, pour former le doublet de liaison appelé doublet liant, chaque atome apporte un électron de sa couche électronique externe. Ainsi les deux électrons sont mis en commun et participent au remplissage des couches électroniques des deux atomes de la liaison. En clair, cela rapporte un électron pour chacun des atomes. Ainsi chaque atome peut obéir soit à la règle du duet (pour l'hydrogène) soit à la règle de l'octet (pour tous les autres atomes) en formant autant de liaisons covalentes qu'il lui manquait d'électrons sur sa couche électronique externe.

Ces atomes (représentés par leur symbole) liés entre eux par des liaisons covalentes (représentées par des traits) forment alors une molécule qu'on peut représenter par une formule développée.

Test 1

Donner la structure électronique et la place dans la classification périodique des atomes suivants : azote ($Z = 7$), oxygène ($Z = 8$), sodium ($Z = 11$) et soufre ($Z = 16$).

Donner les ions monoatomiques stables correspondants.

Test 2

- ① Quelle est la structure électronique de l'hydrogène ($Z = 1$) et de l'oxygène ($Z = 8$) ?
- ② Combien de doublets électroniques l'atome d'oxygène peut-il mettre en commun avec des atomes d'hydrogène ?

3 Quelle est la formule développée de la molécule d'eau ?

B

Représentation des molécules organiques (de la 2^{de} à la 1^{re} S)

Dans une formule semi-développée, on n'indique pas les liaisons engageant un atome d'hydrogène. En effet, l'atome d'hydrogène n'ayant qu'un électron sur sa couche électronique externe, il ne formera toujours qu'une liaison simple avec son voisin.

Dans les formules topologiques, on n'écrit plus les symboles C et H du carbone et de l'hydrogène. Il faut donc savoir établir la correspondance entre une formule semi-développée et une formule topologique et inversement.

Test 3

Donner les formules semi-développées et les formules topologiques de tous les isomères ayant pour formule brute C_3H_6O .

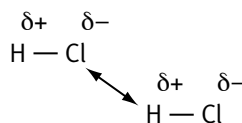
C

Électronégativité des atomes et interactions entre molécules (1^{re} S)

L'électronégativité d'un atome est la propriété de cet atome d'attirer à lui les électrons. Lorsqu'il est associé dans une molécule à un atome moins électronégatif que lui, les électrons de la liaison chimique (doublet liant) sont plus proches de lui que de l'autre atome. On dit que la liaison est polarisée. De ce fait, de nombreuses molécules présentent ainsi un côté légèrement positif et un côté légèrement négatif. On les appelle des molécules polaires. Ces charges électriques provoquent des interactions électrostatiques entre les différentes molécules constituant le corps.

Ces interactions sont appelées interactions de Van der Waals.

Entre des molécules non polaires composées d'atomes de même électronégativité, les interactions de Van der Waals sont plus faibles mais existent tout de même car les atomes sont composés de particules chargées électriquement (électrons et noyau) qui peuvent interagir avec des molécules proches.



À l'inverse, lorsque les interactions entre molécules concernent un atome d'hydrogène d'une molécule et un atome riche en électrons (N, O, Cl, F) d'une molécule voisine, elles sont très importantes et on parle alors de « liaison hydrogène ».

Même dans le cas de la liaison hydrogène, ces interactions entre molécules sont

beaucoup plus faibles que les liaisons covalentes à l'intérieur des molécules. On ne peut pas parler de liaison chimique.

Test 4 Quel type d'interactions intermoléculaires peut exister dans les corps suivants : glace, eau liquide, vapeur d'eau, éthanol liquide, heptane liquide.



La résistance électrique (collège)

Lorsqu'un corps est soumis à une tension électrique par l'action d'un générateur électrique (pile...), il peut laisser passer ou non le courant. Dans le premier cas, on appellera ce corps un conducteur ; dans l'autre cas un isolant.

Un conducteur laissera passer d'autant plus facilement le courant électrique que la tension électrique qui lui est imposée est importante. Pour certains conducteurs appelés conducteurs ohmiques, les deux grandeurs précédentes (tension et intensité) sont proportionnelles. Le coefficient de proportionnalité est une propriété importante du conducteur appelée la résistance électrique notée R exprimée en ohm (Ω). La relation de proportionnalité entre la tension U et l'intensité I est appelée la loi d'Ohm :

$$U = R \times I$$

Avec U en volt (V), I en ampère (A) et R en ohm (Ω).

Remarque

En chimie, on préfère utiliser la conductance G en siemens (S) pour caractériser le comportement d'un conducteur sous une tension électrique. Cette grandeur est l'inverse de la résistance.

Attention, résistance et conductance ne sont pas caractéristiques du matériau mais dépendent aussi des caractéristiques géométriques de l'objet conducteur : un fil de cuivre fin et long a une résistance électrique plus élevée qu'un fil de cuivre épais et court.

Pour caractériser les propriétés conductrices d'un matériau, on utilise la résistivité (en $\Omega \cdot m$) ou la conductivité (en $S \cdot m^{-1}$).

Test 5 Calculer la résistance R d'un conducteur ohmique traversé par un courant d'intensité $I = 5$ A et soumis à une tension $U = 220$ V.

Test 6 On note respectivement U la tension aux bornes d'un conducteur ohmique et I l'intensité du courant qui le traverse. On relève expérimentalement les valeurs suivantes des couples (U ; I) :

U (V)	1,75	2,70	3,65	4,50	5,40	6,25
I (mA)	10,0	15,1	20,0	25,2	30,0	35,0

- ❶ Schématiser un montage électrique permettant l'acquisition de ces valeurs.
- ❷ Tracer la caractéristique (U ; I) du dipôle en prenant pour échelle sur l'axe des abscisses 1 cm pour 5 mA et sur l'axe des ordonnées 1 cm pour 1 V.
- ❸ Calculer une valeur approchée de la résistance R du dipôle.



La température absolue

La température absolue a pour unité le kelvin (symbole : K).

On a la correspondance : $T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$.

Test 7

- ❶ À quelle température, en $^{\circ}C$, correspond le « zéro absolu » ?
- ❷ Compléter le tableau suivant :

$T (^{\circ}C)$		-10		25	
$T (K)$	0		273,15		373,15

2

Émulsions, tensioactifs, mousses, membranes

Objectifs d'apprentissage

- Manifester sa compréhension de textes documentaires.
- Savoir calculer, utiliser une formule.
- Recueillir et exploiter des informations pour relier les propriétés physiques d'un matériau à sa structure microscopique.
- Mobiliser ses connaissances.
- Rechercher, extraire, organiser des informations utiles.
- Formuler des hypothèses.
- Raisonner, argumenter, démontrer.

Avertissement

Toutes les notions abordées dans le cours ne sont pas à connaître. Par contre, vous devez être capable de réaliser les activités et les exercices.

A

Pour débiter

Activité 1 La recette de la mayonnaise



À partir du document suivant, et en utilisant une démarche expérimentale, énoncer un protocole permettant de vérifier les différents paramètres permettant de réussir une mayonnaise. Vous serez ensuite libre de tester ce protocole chez vous.

« En cherchant dans un livre de cuisine, on trouve la recette suivante pour bien réussir une mayonnaise :

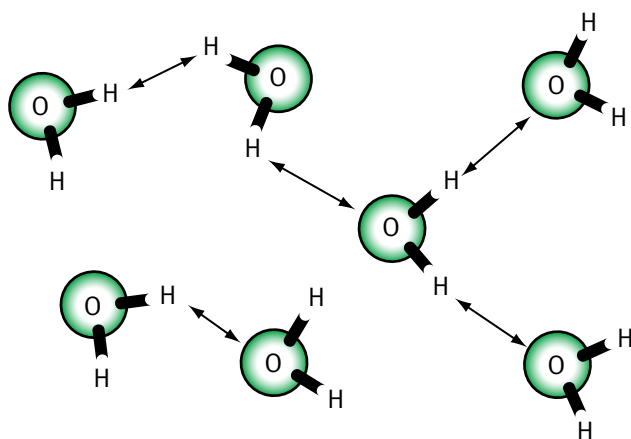
- Prendre un oeuf et de l'huile et les garder pendant une bonne heure à température ambiante (surtout ne pas utiliser un oeuf sortant du réfrigérateur).
- Isoler le jaune d'oeuf du blanc et le placer dans un bol.
- Ajouter au jaune d'oeuf, une cuillère à café de moutarde, une pincée de sel et une pincée de poivre moulu.
- Bien mélanger à l'aide d'un fouet ou à défaut avec une fourchette.
- Commencer à verser l'huile tout en continuant à fouetter avec un mouvement rotatif (il est important de toujours tourner dans le même sens) ; le mélange doit durcir tout en restant bien homogène.
- Ajouter une cuillère à café de vinaigre ou de jus de citron quand vous aurez versé suffisamment d'huile, tout en continuant de fouetter le mélange ».



Pour apprendre

1. Les émulsions

a. Qu'est-ce qu'une émulsion ?



Verser dans un verre un peu d'eau et ajouter ensuite un peu d'huile. Il est facile de voir que les deux liquides ne se mélangent pas et qu'ils forment deux phases distinctes : l'eau, incolore, constitue la phase inférieure et l'huile, jaune, constitue la phase supérieure de ce mélange hétérogène.

Mélangeons énergiquement le contenu du verre en l'agitant avec une cuillère à café ; on constate que des gouttes d'huile pénètrent dans l'eau et que des gouttes

d'eau pénètrent dans l'huile. On a ainsi obtenu une émulsion ; mais si on laisse reposer le contenu du verre quelques instants, l'huile et l'eau se séparent et on retrouve nos deux phases bien distinctes.

On peut dire que l'huile et l'eau forment une émulsion instable.

Pourquoi l'huile et l'eau ne veulent-elles pas cohabiter dans une même phase ? Pour le comprendre, il faut analyser la nature chimique de ces deux substances. On a représenté ci-dessus des molécules d'eau et les flèches symbolisent les liaisons particulières qui se créent entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène.

Vous avez appris que, dans une molécule, les atomes se lient en mettant en commun des doublets d'électrons.

Quand l'eau se trouve à l'état liquide, les molécules d'eau sont au contact les unes des autres. L'atome d'oxygène d'une molécule a alors tendance à attirer l'atome d'hydrogène d'une autre molécule et à créer ainsi des liaisons hydrogène (symbolisées par des flèches sur le dessin) car ce type de liaison n'existe qu'entre l'atome d'hydrogène et des atomes qui ont tendance à attirer les électrons comme l'atome d'oxygène.

Définition

Une émulsion est une dispersion de gouttelettes d'un liquide dans un autre liquide, non miscible avec le premier.

Les corps, qui possèdent des molécules assez petites renfermant des atomes qui ont tendance à attirer les électrons pour former aussi des liaisons hydrogène, seront solubles dans l'eau : par exemple, l'éthanol ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$) est très soluble dans l'eau. Par contre, les corps qui possèdent de très grosses molécules ne seront pas solubles dans l'eau : c'est le cas des huiles et de tous les corps gras.

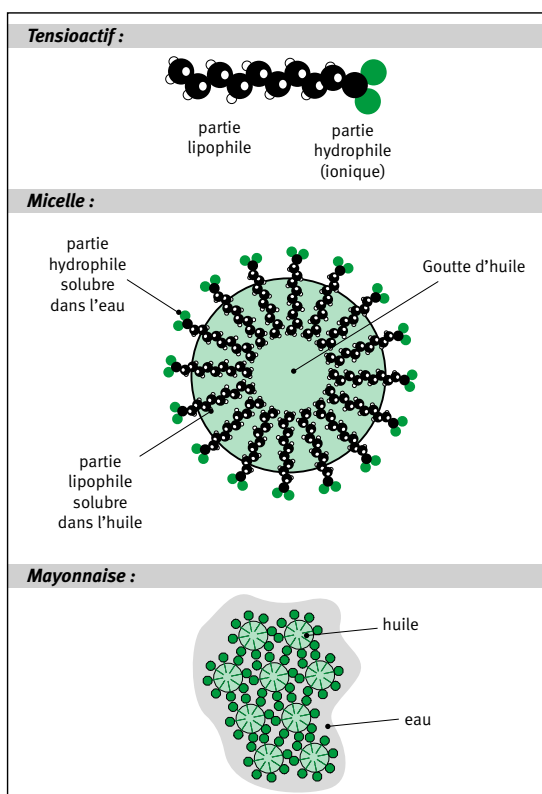
Par exemple, la mayonnaise est une émulsion de gouttelettes d'huile dans l'eau.

b. Comment expliquer que l'huile et l'eau donnent une émulsion stable dans la mayonnaise ?

Nous avons dit que lorsqu'on prépare une vinaigrette, par exemple, on peut obtenir un mélange momentané des deux liquides ce que l'on a appelé une émulsion, mais si on laisse reposer la vinaigrette assez longtemps, le vinaigre (phase aqueuse) et l'huile (phase organique) se séparent. On dit que la vinaigrette constitue une émulsion instable.

Dans la mayonnaise, on mélange également des lipides et de l'eau : on réalise donc une émulsion mais, même après 24 heures, le mélange persiste. On dit que la mayonnaise constitue une émulsion stable.

Le jaune d'oeuf est un mélange de lipides et d'eau, mais il renferme aussi une autre espèce chimique que l'on désigne sous le nom de *lécithine* qui est aussi, comme les huiles végétales, un triester du glycérol ($\text{RCO-O-CH}_2(\text{OCOR})\text{-O-COR'}$) mais constitué de deux acides gras (R-CO-OH) et d'un troisième acide (R'-CO-OH) de nature très différente. De ce fait, une *lécithine* se présente de la manière suivante : une tête hydrophile (R'-CO-OH) et 2 queues hydrophobes (R-CO-OH).



Il faut noter que la moutarde contient aussi des *lécithines* et c'est pour cela qu'il faut introduire une quantité suffisante de moutarde au départ, si l'on veut réussir la mayonnaise.

Grâce à leur double nature, tête hydrophile et queue hydrophobe, les *lécithines* sont des molécules tensioactives qui vont pouvoir réunir deux substances qui en général refusent de rester mélangées : l'eau et les lipides.

Comment fonctionne une espèce tensioactive ?

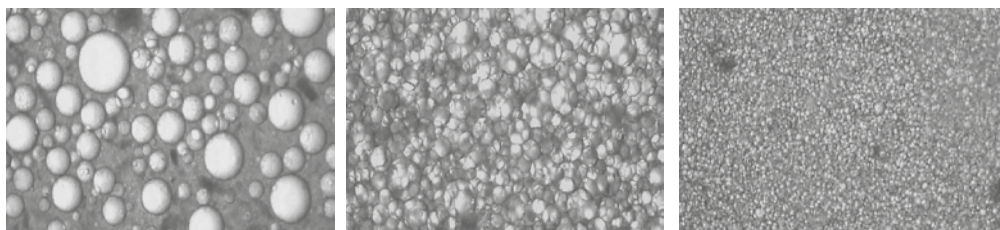
Les queues hydrophobes sont lipophiles, c'est à dire qu'elles aiment les lipides. Elles vont s'accrocher à plusieurs sur une gouttelette d'huile pour former un petit agrégat, comme le montre le schéma ci-contre, que l'on appelle une micelle. Les têtes hydrophiles sont lipophobes c'est à dire qu'elles vont s'éloigner le plus possible de la gouttelette d'huile, mais au contraire elles vont s'accrocher aux molécules d'eau. Grâce aux micelles,

les gouttelettes d'huile sont donc solidement liées aux molécules d'eau qui les entourent. Une fois formées, les micelles se dispersent dans l'eau car les têtes des lécithines portent une charge électrique; toutes les micelles apparaissent donc comme des entités qui portent toutes des charges de même signe et, en conséquence, elles se repoussent.

Activité 2 Mayonnaise au microscope



Voici 3 observations d'une mayonnaise au bout de respectivement 1, 3 et 5 minutes de battement au fouet.



- ❶ À quoi correspondent les bulles ?
- ❷ En comparant les 3 photos, en déduire le rôle du fouet.

c. D'autres émulsions

Comme la mayonnaise, la plupart des émulsions sont constituées de gouttelettes d'un liquide dispersées dans un autre liquide. Ce mélange de deux liquides non miscibles ne sera classé dans la catégorie des émulsions que s'il est stable, c'est-à-dire si les deux liquides ne se séparent pas « rapidement » pour redonner deux phases distinctes.

Dans le cas des émulsions liquide-liquide, il convient de distinguer les émulsions huile/eau (H/E) dans lesquelles les micelles sont des gouttelettes d'huile entourées par des molécules d'eau, des émulsions eau/huile (E/H) où les micelles sont des gouttelettes d'eau en suspension dans l'huile. Ainsi le lait est une émulsion H/E, alors que le beurre est une émulsion E/H.

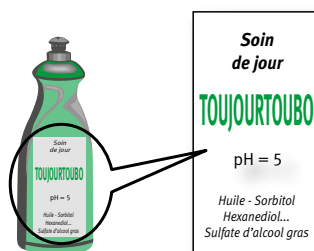
Il existe aussi des émulsions liquide/gaz où les bulles gazeuses sont entourées de liquide. Dans la crème Chantilly, deux émulsions sont réunies : une émulsion liquide-liquide et une émulsion liquide-gaz.

Activité 3 Crème de jour



L'étiquette d'une crème de jour est reproduite partiellement ci-contre :

- ❶ Est-ce une émulsion E/H ou H/E ?
- ❷ Schématiser une micelle.



2. Les tensioactifs

a. Définition et propriétés

Les tensioactifs, que l'on appelle aussi agents de surface (le terme anglais étant « surfactants »), sont des substances solubles dans l'eau et ayant la propriété de se concentrer, de s'agréger, aux interfaces entre l'eau et d'autres substances peu solubles dans l'eau, les corps gras notamment. On les rencontre dans de nombreux domaines, comme les huiles moteur, les produits pharmaceutiques, les savons ou les détergents.

Ces molécules présentent au moins deux parties d'affinité différente :

- l'une est **hydrophile** (affinité pour l'eau),
- l'autre est **lipophile** (affinité pour les graisses).

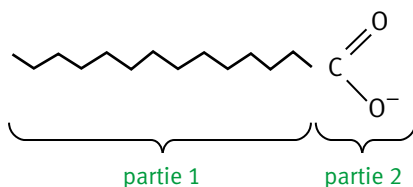
De telles substances sont dites amphiphiles (du grec amphi, « des deux côtés », et « philos », ami).

La partie lipophile est généralement constituée d'une chaîne carbonée assez longue, et qui doit être linéaire (donc non ramifiée) pour être biodégradable.

La partie hydrophile est une extrémité généralement ionique.



Activité 4 Un tensioactif utilisé en cosmétique peut être schématisé par



- 1 Identifier la partie hydrophile et la partie lipophile de cet ion.
- 2 Écrire la formule semi-développée de cet ion.
- 3 La partie hydrophile est lipophile, la partie lipophile est hydrophobe : quelles sont les significations de « lipophile » et « hydrophobe » ?

b. Classification

1. Tensioactif anionique



La partie hydrophile possède une charge négative (anion).

- Les savons : sels d'acides gras : $\text{RCOO}^-, \text{Na}^+$ (R : longue chaîne en C12 à C18 le plus souvent) provenant de la saponification des triglycérides (triesters de glycérol et d'acides gras) des huiles végétales.

Exemple Palmitate de sodium : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COO}^-, \text{Na}^+$

Remarque

Les savons à ion sodium sont plutôt durs (on les trouve dans les savonnettes), ceux à ion potassium sont plus mous (employés dans les mousses à raser ou comme émulsionnant dans les crèmes).

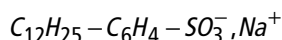
- Les alkylsulfates : $\text{R} - \text{O} - \text{SO}_3^-$, R étant une longue chaîne carbonée : on les appelle aussi syndets (détergents synthétiques).

Exemple Le dodécyl sulfate d'ammonium ou lauryl sulfate d'ammonium:

$\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{O} - \text{SO}_3^-, \text{NH}_4^+$ présent dans les dentifrices, shampoings, produits pour le bain et la douche...

- Les sulfonates : $\text{R} - \text{SO}_3^-, \text{Na}^+$ (R : longue chaîne carbonée) sont peu employés en cosmétologie.

Exemple Le dodécyl benzène sulfonate présent dans de nombreux détergents (Teepol®, ...) :



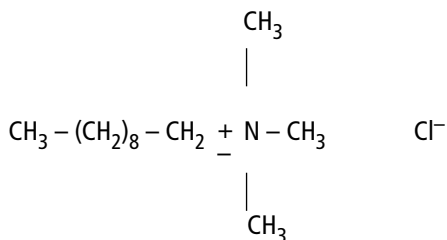
2. Tensioactif cationique



La partie hydrophile possède une charge positive (cation).

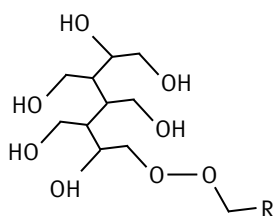
- Les sels d'ammonium quaternaire : $\text{RR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}^+$, allergisants et assez irritants pour les yeux et la peau, ils sont peu employés en cosmétologie où ils sont alors associés à d'autres composés pour atténuer ces effets. Ils ont cependant des propriétés bactéricides intéressantes. Leurs propriétés démêlantes font qu'ils entrent dans la formulation de nombreux après-shampoings.

Exemple Le bromure de cétyltriméthylammonium (Cétrimide®) : $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3, \text{Br}^-$
ou le chlorure de triméthyldécylammonium



Il est utilisé dans les après-shampoings, les antipelliculaires, certaines teintures et des déodorants.

3. Tensioactif non-ionique



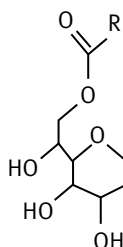
(R = "CH₃ — (CH₂)₉ — CH₂ — ...")

La partie hydrophile est neutre mais fortement polaire. Ces produits sont biologiquement sans risques. On les retrouve dans la formulation de nombreux shampoings pour leurs pouvoirs détergents et moussants et dans les émulsions.

- Les sorbates ou esters de sorbitol et d'acides gras.

Exemple : monolaurate de sorbitol.

monostéarate de sorbitanne



(R = "— CH₂ — (— CH₂)₁₅ — CH₃")

- Les esters de sorbitanne (sorbitanne : C₆H₁₂O₅) et d'acides gras.

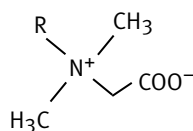
Exemple : Monostéarate de sorbitanne.

4. Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères

Ils possèdent deux groupements de charges opposées. Suivant le pH, ils sont sous forme cationique ou sous forme anionique. Ce sont d'excellents détergents. Non irritants, ils entrent dans la composition de nombreux shampoings doux, produits pour peau sensible, démaquillants pour les yeux, lotions et gels dermatologiques...

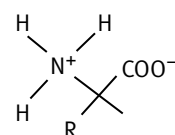
- Les dérivés de bétaines :

dérivés de bétaines



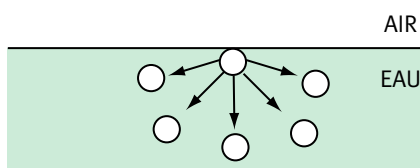
- Les acides aminés et leurs dérivés qui sont très utilisés comme co-tensioactifs pour stabiliser les microémulsions en cosmétologie.

acides aminés



c. Propriétés

1. Tension superficielle



Dans les liquides, les molécules sont en interactions entre elles (forces de Van der Waals).

Au sein du liquide, la résultante des forces appliquées à une molécule est nulle.

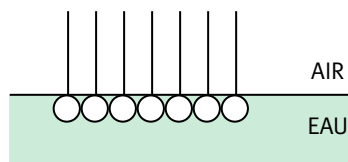
Au voisinage de la surface, par contre, apparaît une dissymétrie : la résultante des forces appliquées à une molécule n'est plus nulle et s'exerce vers l'intérieur. La tendance de la surface du liquide est donc de se restreindre.

Pour étirer la surface du liquide, il faut donc appliquer une force et donc fournir de l'énergie. On appelle tension superficielle A , l'énergie W qu'il faut fournir par unité de surface S pour étirer celle-ci, ou la force F par unité de longueur x pour étirer celle-ci.

$$A = \frac{W}{S} = \frac{F}{x}$$

A s'exprime en $J.m^{-2}$ ou en $N.m^{-1}$

L'ajout d'un produit tensioactif diminue considérablement la tension superficielle de l'eau par la disposition que les molécules prennent dans le liquide :



C'est cette disposition qui est à la base des pouvoirs **mouillant, moussant et émulsionnant**.

Expérience Remplir un cristalliseur d'eau. Saupoudrer la surface de l'eau de poivre noir moulu. Observer.

- Tremper son doigt dans du liquide vaisselle et toucher la surface de l'eau. Observer.

Observations



- Le poivre se répartit uniformément à la surface, répartition conservée même lors de l'ajout de l'éthanol.

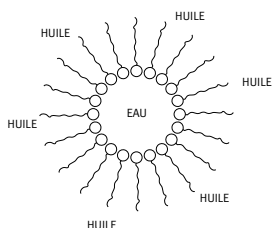


- Lors de l'ajout du liquide vaisselle, le poivre est repoussé de l'autre côté du cristalliseur comme si ce liquide vaisselle prenait sa place et il a tendance à couler.

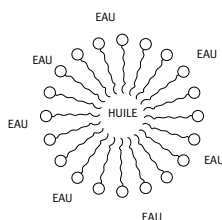
Activité 5 Le liquide vaisselle contient un tensioactif. En utilisant la structure simplifiée de celui-ci. Expliquer à l'aide d'un schéma l'expérience précédente.



Micelle à cœur aqueux



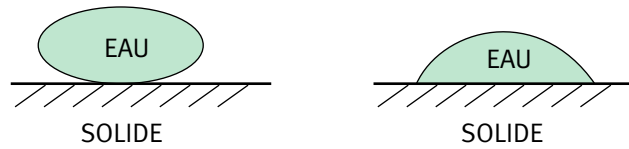
Micelle à cœur lipidique



Toutefois, à partir d'une certaine concentration en tensioactif, appelée concentration micellaire critique (cmc), la surface du liquide étant saturée de molécules tensioactives, celles-ci se regroupent entre elles dans le liquide en formant des micelles voire des vésicules comme les liposomes, les niosomes ou les nanocapsules qui vont « piéger » les molécules ou particules.

C'est la formation de micelles qui est à la base des pouvoirs de **détergence**.

2. Pouvoir mouillant



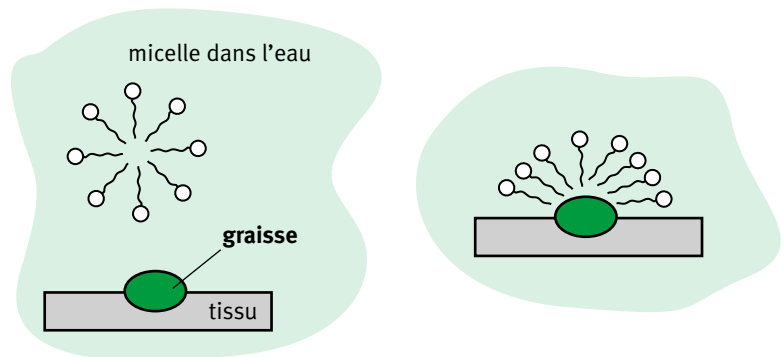
Eau seule : A élevée ► la cohésion du liquide l’emporte sur les interactions avec le solide ► le liquide s’étale peu

Eau + tensioactif : la tension superficielle a baissé ► moins de cohésion ► le liquide s’étale ► mouillage meilleur

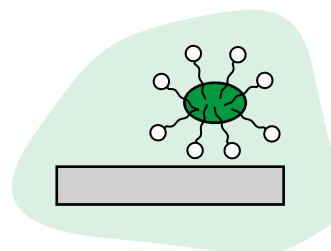
3. Pouvoir détergent

1^{re} étape : structure en micelle

2^e étape : attaque par la partie lipophile

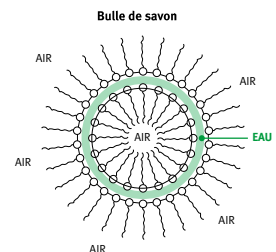


3^e étape : la graisse est emportée par l’eau de lavage

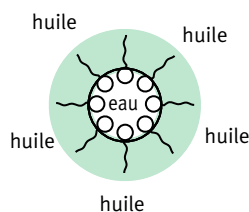
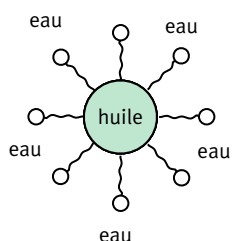


4. Pouvoir moussant

Les molécules tensioactives renforcent la mince pellicule d’eau qui forme les bulles.



5. Pouvoir émulsionnant



Une émulsion est un système constitué par un liquide se trouvant dispersé sous la forme de fines gouttelettes dans un autre liquide, les 2 liquides étant non miscibles.

On peut avoir des gouttelettes d'huile dans l'eau ou d'eau dans l'huile.

Activité 6



Expérience

Observations

- Dans le bécher contenant de l'eau : les brins de laine flottent et il ne se passe plus rien.
- Dans le bécher contenant de l'eau additionnée de liquide vaisselle : les brins de laine coulent et au bout de quelques instants, des gouttes d'huile remontent progressivement vers la surface.

Expliquer les observations de cette expérience à partir des informations contenues dans le cours.

Historiquement la première application des tensioactifs a été le lavage, après la découverte du savon ; depuis l'antiquité on savait le fabriquer à partir des graisses animales ou végétales que l'on chauffait avec de la cendre (le plus ancien mode opératoire de fabrication du savon a été trouvé dans les ruines de Sumer, sur une tablette d'argile, datée de 2500 avant Jésus-Christ). On procédait ainsi empiriquement à la saponification des triesters du glycérol par les bases contenues dans la cendre et on obtenait d'une façon rudimentaire des savons qui sont des sels de sodium ou de potassium des acides gras constituant les graisses. Un savon est un tensioactif anionique de formule $R\text{-COO}^-$.

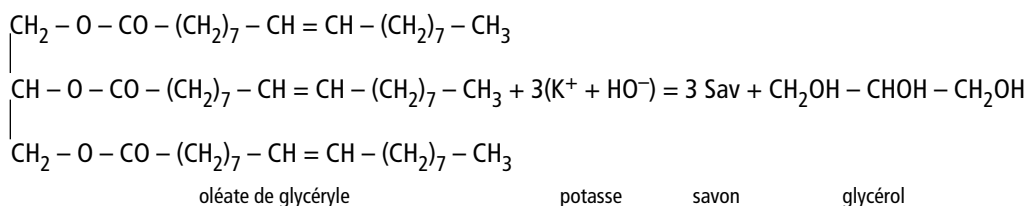
Exemple

L'octadécanoate de sodium, couramment nommé stéarate de sodium $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COO}^-, \text{Na}^+$

Activité 7



L'équation de la réaction de synthèse d'un savon est :



- ❶ Écrire une formule semi-développée du savon noté Sav dans l'équation.
- ❷ Sachant que l'hydroxyde de potassium a été introduit en excès, calculer la quantité de matière maximale de savon n_{Sav} que l'on peut obtenir lors de la saponification de 864 kg de cette huile végétale.
- ❸ Calculer la masse maximale de savon m_{Sav} susceptible d'être obtenue.
- ❹ La masse de savon réellement obtenue est $m_r = 864$ kg. Quel est le rendement de l'expérience ?

Données : masses molaires atomiques M (en g.mol^{-1})

C : 12,0

H : 1,0

O : 16,0

3. Les mousses

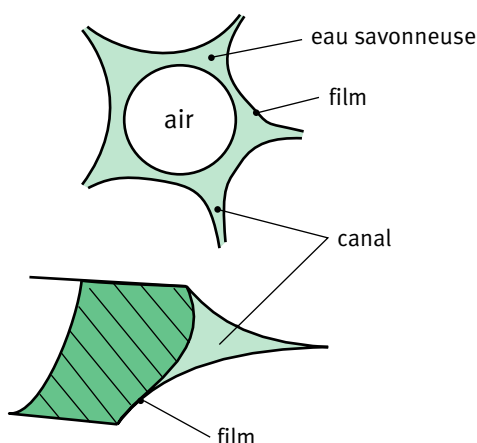
Lorsque les enfants prennent un bain, ils adorent jouer dans la mousse : celle-ci est constituée essentiellement d'une multitude de bulles séparées les unes des autres par des parois de film mince d'eau savonneuse.

Comment une mousse stable peut-elle être obtenue ? Au contraire, comment éviter sa formation ? Ces questions sont capitales dans certaines applications. On demande par exemple à une crème à raser de bien mousser, ou à une lessive de lave-linge de ne pas trop en produire.

La stabilité d'une mousse dépend fortement de celle des parois qui sépare les bulles.

a. Constitution d'une mousse

Une mousse est un milieu complexe constitué :



– d'un gaz dispersé dans un liquide : on parle de « mousse liquide ». C'est le cas de la mousse à raser, la mousse du shampoing ou la mousse de la bière.

– d'un gaz dispersé dans un solide : on parle de « mousse solide ». C'est le cas des mousses de polyuréthane, utilisées pour fabriquer des sièges, ou encore les mousses métalliques utilisées dans l'industrie automobile afin de diminuer le poids des véhicules.

Il y a très peu de matière liquide ou solide dans une mousse, mais beaucoup de gaz (souvent de l'air ou du gaz carbonique), ce qui lui confère une faible densité.

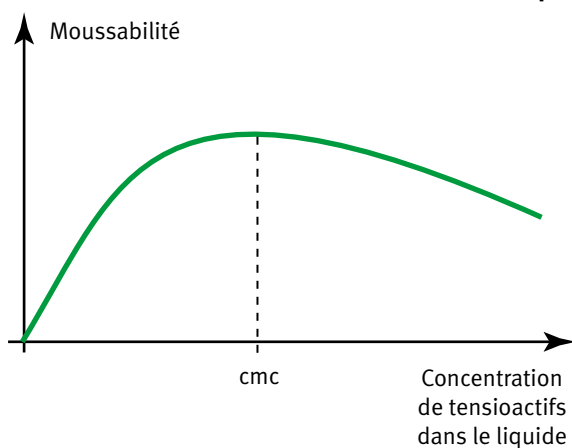
b. Les mousses liquides

Une mousse liquide est constituée de bulles séparées par des films. Une mousse est considérée, dans la majorité des modèles, comme un milieu poreux, constitué d'un réseau de canaux : le liquide circule dans ces canaux, autour des bulles.

1. Comment obtenir une mousse liquide ?

Plusieurs méthodes sont possibles pour disperser un gaz dans un liquide : on peut insuffler le gaz dans le liquide, le fabriquer in situ ou battre le liquide en présence de gaz (battre les blancs d'œuf « en neige » !), ou encore mélanger un gaz et un liquide en leur faisant traverser un matériau poreux. Dans tous les cas, on ne peut obtenir de mousse dans un liquide pur. En effet, la formation de la mousse et sa durée de vie reposent entièrement sur la présence de certains composés en très faible quantité, dont les principaux sont des tensioactifs. Ces derniers peuvent être naturels ou synthétiques. Ils sont naturellement présents dans le champagne, la bière, le lait, les œufs, ou au contraire, mélangés préalablement au liquide dans un but précis.

2. Quel est le rôle des composés tensioactifs ?



Ils sont essentiels à la formation et à la stabilisation des films de liquide formés entre les bulles de gaz. Une mousse est constituée de bulles de gaz en contact avec un liquide : on parle plutôt d'interface liquide/gaz. La formation de la mousse augmente nécessairement l'interface liquide/gaz, autrement dit la surface du liquide. Or cette dernière ne peut s'étendre indéfiniment, de même qu'un ressort ne peut être étiré indéfiniment. Cela est dû à l'existence de forces électrostatiques qui s'exercent entre les molécules du liquide et qui lui

confère une tension superficielle ou tension de surface. Plus cette dernière est élevée, plus il est difficile d'étendre la surface du liquide. La tension superficielle de l'eau pure est de l'ordre de 72 milliNewton par mètre (mN/m). Si l'on ajoute un agent susceptible de diminuer la tension superficielle, la surface de l'eau peut s'étirer et ainsi « accueillir » des bulles : la mousse pourra se former. À titre d'exemple, l'ajout d'un composé tensioactif dans l'eau fait chuter la tension superficielle à 40 voire 30 mN/m. Les tensioactifs des lessives permettent de laver les salissures mais il n'y a pas de lien direct entre l'efficacité de lavage et le pouvoir moussant : le rassoul, terre argileuse utilisée au Maghreb pour laver les cheveux, est un excellent nettoyant qui ne mousse pas. Ce qui n'empêche pas d'apprécier la mousse d'un shampoing uniquement parce qu'elle est agréable !

Plongées dans l'eau, ces molécules s'orientent spontanément à l'interface entre air et eau, la partie polaire étant tournée vers l'eau. Le phénomène d'adsorption aux interfaces liquide/air est une propriété fondamentale des composés tensioactifs. Si l'on augmente la quantité de tensioactif, les molécules saturent l'interface eau/air en formant une monocouche de quelques nanomètres d'épaisseur. À l'interface, l'eau est donc remplacée par des molécules tensioactives. En conséquence, les interactions électrostatiques responsables de la tension superficielle changent : la tension superficielle chute et le pouvoir moussant devient maximal. Il est remarquable qu'une couche d'épaisseur aussi fine suffise

à modifier de manière aussi sensible les propriétés de l'interface. La formation des couches monomoléculaires, qui dépend des propriétés d'adsorption des composés tensioactifs aux interfaces liquides/gaz, est primordiale pour la formation d'une mousse. De telles couches ne pourraient se former s'il n'y avait pas d'affinité entre une des extrémités de la molécule tensioactive et l'eau. On ne peut donc former de mousse dans un solvant autre qu'un solvant polaire tel que l'eau.

Le maximum de moussabilité est atteint pour une concentration critique de tensioactif dite « concentration micellaire critique » (cmc) : c'est la concentration à partir de laquelle les molécules tensioactives restées immergées du fait de leur solubilité dans l'eau, se regroupent en amas structurés (micelles) afin de minimiser le contact des chaînes apolaires avec les molécules d'eau environnantes.

3. Les tensioactifs jouent un rôle primordial dans la formation des mousses. Qu'en est-il de la durée de vie des mousses ?

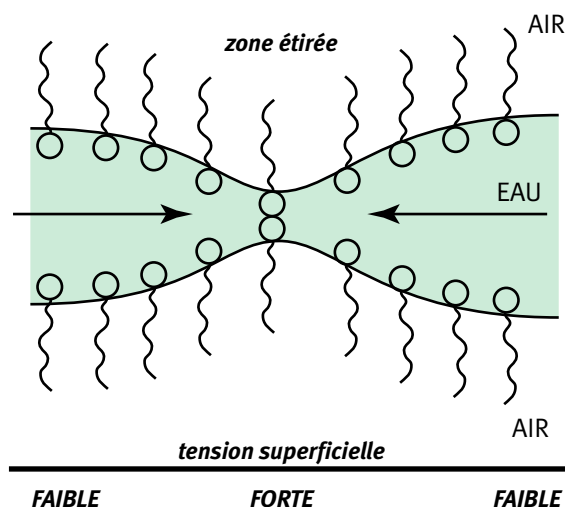
Il faut séparer les notions de formation des mousses et celles de leur stabilité. Une mousse peut se former facilement (cela se mesure par la quantité de mousse formée) et disparaître en quelques instants. La durée de vie d'une mousse peut être très variable : de quelques minutes à quelques heures ou bien jusqu'à quelques jours selon le mode de fabrication et les additifs utilisés (formulation).

Ainsi l'ajout d'un composé co-tensioactif comme le 1-dodécanol en très faible quantité (un pour mille de la quantité de tensioactif utilisé) permet d'augmenter la durée de vie d'une mousse de quelques minutes à plus de 10 heures. Ici on considère que ce composé bien moins soluble dans l'eau que le tensioactif lui-même se place spontanément et entièrement à l'interface air/eau, où il joue le rôle d'un tensioactif agissant de manière significative sur la diminution de la tension superficielle. Un additif peut également contribuer à la stabilité de la mousse en augmentant la viscosité de l'interface. Tout se joue à l'interface liquide/gaz, là où les quantités de matière en jeu sont très faibles. Il n'est donc pas étonnant que quelques modifications de concentrations ou quelques impuretés puissent modifier la formation et la stabilité d'une mousse. C'est cette sensibilité aux faibles perturbations dans les propriétés des interfaces qui complique considérablement leur étude. Les mousses de bière illustrent bien cette complexité engendrée par la diversité et la synergie des ingrédients « moussants ». Certaines présentent une mousse fine et humide, alors que d'autres ont une mousse « sèche » constituée de « grosses » bulles de gaz (quelques millimètres de diamètre).

4. Quels sont les mécanismes qui concourent à la stabilisation d'une mousse ?

Ils sont variés et liés à la dynamique des mousses. Le rôle des tensioactifs mais aussi d'autres substances est là encore déterminant. En diminuant la tension superficielle, le tensioactif favorise la formation de bulles dans le liquide. Mais il préside aussi à l'accumulation des bulles. A peine formées, les bulles montent généralement à la surface du liquide et s'entassent les unes sur les autres.

Effet "GIBBS-MARANGONI"



Au cours de ce processus, les films liquides qui se forment entre les bulles sont sujets à de forts étirements. Il est indispensable qu'ils résistent à la rupture sinon l'accumulation des bulles, autrement dit la mousse, ne se formera pas. Lors du rapprochement de deux bulles, le film liquide qui les sépare s'amincit en même temps que les interfaces liquide/gaz s'étirent. L'étirement des interfaces entraîne une diminution de la concentration de tensioactif aux interfaces. Il en résulte une augmentation de la tension superficielle dans la zone étirée et du même coup une différence de tension superficielle par rapport aux zones voisines. Ce « gradient » de tension superficielle est à l'origine d'une force dirigée

des zones de basse tension vers les zones de haute tension. Ce phénomène est bien connu de ceux qui font encore la vaisselle à la main : lorsque l'on verse une goutte de produit vaisselle (tensioactif) dans de l'eau où flottent des gouttes d'huile, une force dirigée de la zone de faible tension (là où se trouve le tensioactif) vers la zone de haute tension déplace les gouttes d'huile. Dans le cas de la mousse, la force due au gradient de tension superficielle entraîne le liquide des zones épaisses du film vers les zones plus minces. Cet effet, appelé effet de « Gibbs-Marangoni », s'oppose donc à l'étirement des films entre les bulles. Il a tendance à « stopper » l'étirement en conférant aux films étirés une certaine élasticité qui favorise la formation et la stabilisation de la mousse.

Lorsque ce mécanisme n'existe pas, il n'y a pas de mousse. C'est le cas des eaux gazeuses où les bulles de CO_2 se cassent dès qu'elles arrivent à la surface de l'eau. Une fois formée, la mousse évolue et finit par disparaître. Plusieurs phénomènes sont en jeu. Il y a notamment le drainage et la diffusion gazeuse entre les bulles, des phénomènes qu'il est nécessaire d'entraver si l'on souhaite stabiliser la mousse. L'évolution des mousses de bière est une belle illustration de ces deux phénomènes. Certaines mousses dites « sèches » sont initialement humides mais évoluent rapidement sous l'effet du drainage qui provoque leur assèchement et le tassement des bulles. Le drainage est le résultat de la gravité qui a tendance à tirer vers le bas le liquide contenu dans les films. Le drainage est plus rapide lorsque les bulles de gaz sont grosses car elles sont plus facilement déformables. Elles perdent leur sphéricité et deviennent polyédriques. En revanche, les petites bulles de gaz des mousses de bière « humides » restent plus longtemps sphériques, et cela leur permet de retenir plus longtemps le liquide de la mousse.

La diffusion gazeuse entre les bulles concourt à précipiter les mousses vers leur destin fatal. Elle intervient principalement lorsque le drainage s'affaiblit. La diffusion est liée aux différences de pression entre les bulles. La pression dans les petites bulles est plus élevée que dans les grosses (loi de Laplace). De ce fait,

les petites disparaissent en perdant leur gaz au profit des grandes : le nombre de bulles diminue et leur taille moyenne augmente. L'effet du drainage s'accroît alors : les films deviennent de plus en plus minces et les bulles finissent par éclater. On peut donc améliorer la stabilisation d'une mousse en limitant le drainage ou en bloquant le passage du gaz d'une bulle à l'autre. Pour diminuer le drainage, on augmente la viscosité du liquide et la viscosité de l'interface en ajoutant des protéines au liquide par exemple. C'est le cas de bon nombre de mousses alimentaires qui contiennent des protéines telles que l'albumine ou la gélatine ou bien encore le carboxy-méthyl-cellulose qui est une substance synthétique. Quant à la perméabilité au gaz, elle peut être diminuée en ajoutant des ingrédients qui permettent aux tensioactifs de s'organiser en bicouche plutôt qu'en monocouche.

Activité 8



Les mousses - Comparaison des mousses de différentes bières sans alcool

En 2002, l'Allemand Arnd Leike reçut le prix IgNobel, décerné à des publications scientifiques qui prêtent à rire. Patiemment, il avait mesuré le rétrécissement au cours du temps de la mousse de trois bières différentes – dont sa favorite, précisait-il – et en avait conclu qu'elles suivaient une décroissance exponentielle, avec un temps caractéristique qui variait de 2 à 5 minutes selon les marques.

Prenons trois bières qui suivent une loi de décroissance exponentielle du type

$$h(t) = (h_0 - h_f) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} + h_f$$

Avec $h(t)$: la hauteur de mousse de la bière en cm à l'instant t .

h_0 : la hauteur initiale (et maximale) de la mousse en cm.

h_f : la hauteur finale de la mousse en cm.

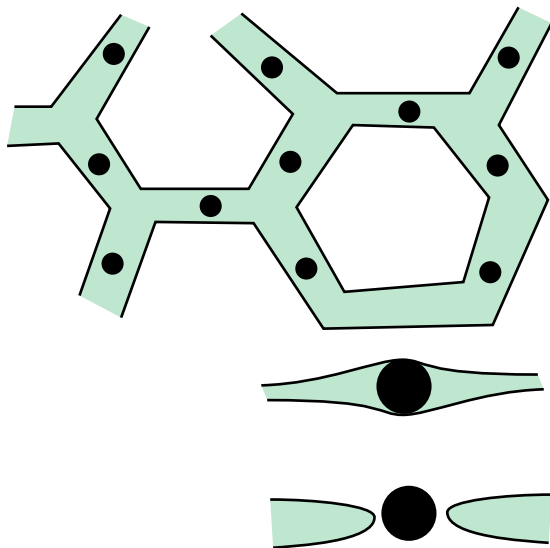
τ : le temps caractéristique en secondes.

Sachant que la hauteur de mousse optimale est de 8 millimètres, trouver pour chacune des trois bières testées, la durée t_d à partir de laquelle la dégustation de la bière peut se faire dans les meilleures conditions :

	Bière A	Bière B	Bière A
h_0 (cm)	8	6	4
h_f (cm)	0,1	0,1	1
τ (s)	120	180	180
t_d (s)			

5. Et parfois, on ne recherche pas à stabiliser une mousse...

Si l'on fabrique des peintures à l'eau ou de la pâte à papier par exemple, le moussage est un handicap. De même pour les lessives. Une lessive doit mousser pour satisfaire le consommateur, mais si la mousse devient trop abondante dans la machine à laver, il y a un risque de débordement.



Et puis la mousse ne doit pas persister longtemps sinon elle finit avec l'eau de lavage dans les cours d'eau, polluant et dénaturant le paysage. C'est la raison pour laquelle certains alkylsulfonates de sodium furent interdits dans les lessives à partir de 1965. Ils étaient responsables d'amas de mousses stables à la surface des rivières. Pour contrôler la formation des mousses ou leur destruction (démoussage), on a recours à des agents anti-mousse qui agissent sur la formation et la durée de vie de la mousse. Depuis une cinquantaine d'années, on utilise l'alcool cétylique dans les bains de textiles, mais la compréhension des mécanismes en jeu n'est que partielle. Les anti-mousses sont constitués de particules hydrophobes dispersées dans une huile ou dans des polymères siliconés.

C'est le cas des silicones. Leur rôle consiste à faire des « trous » (s'intercaler) dans les films liquides de la mousse. Pour cela, ils sont aidés par le phénomène de drainage qui amincit les films jusqu'à ce que l'épaisseur du film devienne aussi petite que celle des particules hydrophobes. Il se produit alors le phénomène de démouillage. Tout ingrédient favorisant le démouillage déstabilise une mousse liquide.

« Reproduction d'un extrait de l'article « Les secrets des mousses, une interview de Claude Treiner » de Marielle Vergès publié dans la revue Découverte de novembre 2005, numéro 332, p. 24-31, avec l'aimable autorisation d'Universcience. »

c. Les mousses solides

Une mousse solide provient d'une mousse liquide, par solidification de ce liquide. Celle-ci peut être obtenue de différentes manières :

- solidification (par exemple au cours d'une trempe thermique),
- polymérisation,
- gélification.

Lorsque les films liquides séparant les bulles de la mousse liquide survivent à la solidification, on parle de **mousse fermée**, car chaque bulle est encore fermée. Dans le cas contraire, on parle de **mousse ouverte**.

Le **pain** est un exemple de mousse solide : la pâte s'est solidifiée lors de la cuisson. La mie de la plupart des pains est une mousse ouverte, et sèche assez vite car l'air circule en son sein.

La mie de certains pains est cependant une mousse fermée : ces pains sèchent beaucoup moins vite, même une fois entamés.

Des mousses synthétiques sont très répandues, comme les éponges utilisées pour le nettoyage. Ces mousses de synthèse sont, en général, des polymères, tels :

- le polypropylène expansé,
- la mousse de polyuréthane,
- la mousse isolante d'urée-formaldéhyde,
- le polystyrène : expansé, ou extrudé.

4. Les membranes

Document 1 Définition

Du latin « membrana » : peau qui recouvre les os.

Par extension, une membrane en matériau est une paroi permettant d'isoler deux milieux mais pouvant aussi laisser passer certaines substances ou informations.

Document 2 Traitement de l'eau par technique membranaire

Tout le monde connaît les techniques de séparation de mélanges hétérogènes à base de filtration permettant par exemple d'obtenir des eaux limpides à partir d'eau boueuses. De nouvelles techniques, très performantes ont vu récemment le jour. Ces techniques dites de séparation par membranes constituent une mini-révolution dans le domaine du traitement de l'eau. Leur principe consiste non plus à éliminer chimiquement les micropolluants mais à les extraire physiquement. Elles présentent en effet le très gros avantage de n'utiliser aucun réactif chimique, sauf pour leur entretien. Très fiables, elles permettent de traiter des eaux très polluées et de produire une eau très pure, sans goût désagréable ni mauvaises odeurs, et de qualité constante, quelles que soient les variations de qualité de l'eau à traiter. Elles commencent depuis peu à être utilisées à grande échelle au niveau industriel. Le seul inconvénient de ces nouveaux traitements est leur coût élevé.

L'ultrafiltration s'effectue en retenant certaines particules mais en faisant traverser l'eau à travers une membrane dite semi-perméable sous une pression de 0,2 à 2 bars au dessus de la pression atmosphérique. Deux paramètres caractérisent une membrane d'ultrafiltration :

- la perméabilité : c'est le débit d'ultrafiltrat qui est fourni par 1 m² de membrane. L'unité est le l/m²/h,
- le seuil de coupure (cut-off) qui indique la taille à partir de laquelle les molécules seront entièrement retenues. Le seuil de coupure est une masse moléculaire (ex: seuil = 15 000) signifie que toutes les molécules dont la masse moléculaire est supérieure à 15 000 g.mol⁻¹ seront retenues à 100%).

Le principe de la nanofiltration est très semblable à celui de l'ultrafiltration mais nécessite une pression de travail de 10 à 20 bars et une membrane offrant une porosité (diamètre moyen des pores) dix fois plus faible.

A l'extrême, pour désaliniser l'eau de mer à l'aide d'une membrane d'osmose inverse, il faut forcer l'eau de la solution saumâtre (concentration en sels élevée) à aller dans la solution douce (concentration en sels basse). Ainsi, la saumure devient plus concentrée. Pour provoquer cette diffusion contraire à la loi physique de l'osmose (d'où le nom d'osmose inverse), il faut appliquer une pression d'opération d'environ 60 bars pour obtenir de l'eau pure à partir d'eau de mer.

Document 3 Matériaux des membranes utilisés dans les techniques de filtration

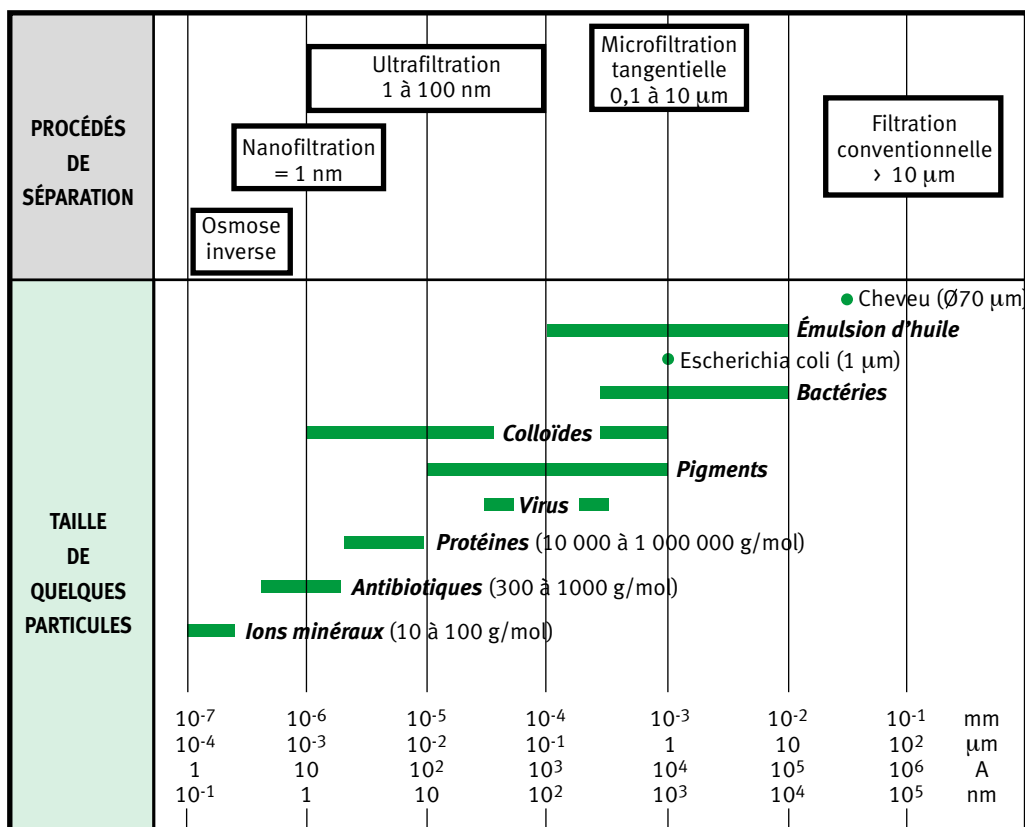
Au 18^e siècle, l'abbé Jean Antoine Nollet avait observé qu'une membrane constituée d'une vessie de porc laissait passer un flux d'eau douce pour diluer une solution saline séparée de celle-ci par la membrane; ce fut probablement la première observation du phénomène d'osmose.

Depuis, la technique a bien évolué et la venue des matières synthétiques sur le marché a permis de réaliser des membranes semi-perméables de manière industrielle. Leur structure asymétrique est constituée d'un support macroporeux (pour la tenue mécanique) et d'une peau ou couche superficielle de plus faible porosité. Le but est d'assurer une bonne sélectivité des particules retenues avec une faible résistance au transfert du solvant tout en ayant une bonne tenue mécanique. Les matériaux synthétiques à la base des membranes sont souvent des polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfone ...). Les membranes inorganiques sont plus résistantes à l'action des solvants organiques, aux pH extrêmes en milieu aqueux ainsi qu'aux hautes températures mais elles sont également plus coûteuses :

- ▶ Membranes organiques fabriquées à partir de polymères organiques tels que l'acétate de cellulose, de polyamides, ...
- ▶ Membranes minérales constituées de matériaux tels que les matières céramiques, le métal fritté et le verre. Ces matériaux résistent bien aux hautes températures et aux agressions chimiques. Parmi elles, la zircone de formule ZrO_2 est par exemple très résistante aux attaques de réactifs acides, a une porosité moyenne d'une quarantaine de nm et possède une charge négative de surface au-dessus de pH8.
- ▶ Membranes composites caractérisées par la structure asymétrique d'une peau très fine et constituées de plusieurs couches différenciées par leur nature physico-chimique (organique, organo-minérale ou minérale).

Le choix d'une membrane se fait tout d'abord par rapport à la séparation à réaliser : de façon générale la taille des pores est généralement 2 fois plus petite que l'espèce la plus petite à retenir (pour assurer une bonne rétention tout en limitant le colmatage en profondeur de la membrane). Le matériau doit être choisi afin de limiter les affinités avec les espèces du fluide à traiter (pour limiter les phénomènes d'adsorption). Il faut enfin satisfaire les contraintes du fluide (pH, température) et du domaine d'utilisation (stérilisation, agrément ...) et que le coût soit compatible avec la valeur ajoutée du produit.

Document 4 Situation des techniques de séparation par membranes en fonction de la taille retenues (Maurel 1993).



Maurel, A. (1993), *Techniques séparatives à membranes Considérations théoriques*, Techniques de l'ingénieur.

Activité 9 Extraire et exploiter des informations pour résoudre un problème scientifique.



- À l'aide d'une membrane de 10 m², on désire séparer des molécules de médicaments antibiotiques de masse molaire 1000 g.mol⁻¹ d'une solution aqueuse vers pH 6 avec un débit de 2 m³ par jour. Explicitez le plus précisément possible les conditions opératoires en vous aidant des documents fournis.
- Expliquez comment une membrane d'ultrafiltration en zircone peut être utilisée à des pH légèrement basiques pour la décontamination des eaux potables contenant des ions de métaux lourds tels que le plomb, (Pb²⁺), le chrome (Cr³⁺), et l'arsenic (As³⁺) ayant des dimensions de l'ordre de 100 pm. Cette membrane doit être traitée régulièrement à l'aide d'une solution acide pour éliminer les ions métalliques et ensuite régénérer la membrane à l'aide d'une solution basique.



Pour conclure

1. Résumé du chapitre

Une émulsion est une dispersion de gouttelettes d'un liquide dans un autre liquide, non miscible avec le premier. Par exemple, la mayonnaise est une émulsion de gouttelettes d'huile dans l'eau.

Les tensioactifs, que l'on appelle aussi agents de surface (le terme anglais étant « surfactants »), sont des substances solubles dans l'eau et ayant la propriété de se concentrer, de s'agréger, aux interfaces entre l'eau et d'autres substances peu solubles dans l'eau, les corps gras notamment. On les rencontre dans de nombreux domaines, comme les huiles moteur, les produits pharmaceutiques, les savons ou les détergents.

Ces molécules présentent au moins deux parties d'affinité différente :

- l'une est hydrophile (affinité pour l'eau),
- l'autre est lipophile (affinité pour les graisses).

De telles substances sont dites amphiphiles (du grec amphi , « des deux côtés », et « philos », ami).

La partie lipophile est généralement constituée d'une chaîne carbonée assez longue, et qui doit être linéaire (donc non ramifiée) pour être biodégradable.

La partie hydrophile est une extrémité généralement ionique.

Une mousse est un milieu complexe constitué :

- d'un gaz dispersé dans un liquide : on parle de « mousse liquide ». C'est le cas de la mousse à raser, la mousse du shampoing ou la mousse de la bière.
- d'un gaz dispersé dans un solide : on parle de « mousse solide ». C'est le cas des mousses de polyuréthane, utilisées pour fabriquer des sièges, ou encore les mousses métalliques utilisées dans l'industrie automobile afin de diminuer le poids des véhicules.

Une membrane est une « peau » qui peut être perméable, semi-perméable, ou étanche. Les applications sont diverses et variées.

2. Exercices d'apprentissage

Exercice 1 Type-Bac Analyse de documents

Dans un livre de techniques culinaires on trouve un chapitre intitulé « **LES SAUCES ÉMULSIONNÉES** ».

On y distingue plusieurs catégories :

1. Sauces émulsionnées instables froides.
2. Sauces émulsionnées stables froides.
3. Sauces émulsionnées instables chaudes.
4. Sauces émulsionnées stables chaudes.



1^{re} partie

Une émulsion est le mélange homogène et stable de deux phases non miscibles.

Lorsque le mélange des deux phases est réalisé simplement par un battage mécanique suffisamment énergique, l'émulsion semble se réaliser un moment, puis, elle se sépare au bout de quelques temps.

Pour stabiliser l'émulsion, il faut incorporer un « émulsionnant » qui crée un lien entre les deux phases, pour qu'elles ne puissent plus se repousser.

Lorsque les sauces émulsionnées « tournent », dans la plupart des cas il s'agit d'une insuffisance de la phase aqueuse. Bien souvent, les sauces émulsionnées « tournées » se « remontent » avec un peu d'eau.

Bien souvent, les sauces émulsionnées « tournées » se « remontent » avec un peu d'eau.

Questions

- 1 Quel est le solvant (constituant principal) de chacune des deux phases non miscibles ?
- 2 Quel est, physiquement, le résultat d'un « battage mécanique énergique » ?
- 3 Quelles sont les caractéristiques de la structure des « émulsionnants » évoqués dans le texte ?
- 4 Quelle est le nom scientifique donné habituellement aux « émulsionnants » ?
- 5 Détailler, par un schéma, leur mode d'action.

2^e partie

Dans le tableau ci-dessous, on détaille les denrées nécessaires à la préparations de quelques sauces.(les quantités proposées correspondent aux besoins des professionnels de la restauration).

Sauce vinaigrette	Sauce beurre fondu (réserver à 45/50°C)	Sauce hollandaise (réserver dans un endroit tiède, 50°C maximum)	Sauce tartare
Huile (1L)	Beurre (1kg)	Oeufs (16 jaunes)	Huile (1L)
Vinaigre (0,3L)	Eau (0,1L)	Eau froide (0,1L)	Œufs (6 jaunes)
Moutarde (facultatif)	Jus de citron	Beurre (1 kg)	Moutarde
Sel, poivre	Sel, piment	Citron (1 pièce)	Vinaigre(0,5 dL)
		Sel, poivre	Sel, poivre
			Câpres, cornichons
			Persil, cerfeuil, estragon (hachés)

- ① Reconnaître, à partir des informations du tableau, la catégorie à laquelle appartient chacune de ces sauces et, pour les « sauces émulsionnées stables », retrouver parmi les denrées quel est « l'émulsifiant » principal.

Sauce vinaigrette	Sauce beurre fondu	Sauce hollandaise	Sauce tartare

- ② Les émulsions peuvent être de deux sortes (% massiques) :

- H/E (huile dans l'eau) : 5 à 40 % de phase huileuse dans 95 à 60% d'eau.
- E/H (eau dans l'huile) : 30 à 95 % d'huile dans laquelle est dispersé 70 à 5% d'eau.

À l'aide d'un schéma, montrer la disposition de l' « émulsifiant » dans chacune des situations :

<i>Emulsion H/E (huile dans l'eau)</i>	<i>Emulsion E/H(eau dans l'huile)</i>

- ③ Pour chacune des sauces émulsionnées identifiées, dire s'il s'agit, à votre avis, d'une H/E ou d'une E/H et argumenter la réponse proposée.

Sauce vinaigrette	Sauce beurre fondu	Sauce hollandaise	Sauce tartare

Exercice 2 TP à déguster

Le « chocolat chantilly »

Qu'est-ce qu'une crème Chantilly ?

C'est une « mousse », obtenue en fouettant de la crème dans un récipient froid : le mouvement du fouet introduit des bulles d'air ; ces bulles sont stabilisées par les protéines et la solidification de la matière grasse, cette matière grasse qui était présente dans la crème, émulsionnée dans une phase aqueuse...

Et une émulsion de chocolat ?

Opération préliminaire : préparer un système physico-chimique analogue à la crème, à base de chocolat : des gouttelettes de beurre de cacao (la matière grasse du chocolat) dans de l'eau, stabilisées par un tensioactif (on choisit ici la gélatine)

Recette : Préparation de l'émulsion chocolat/gélatine/eau

(d'après une recette de Hervé This).

- Faire chauffer 10 cl (100 mL) d'eau (parfumée éventuellement).
- Ajouter une demi feuille de gélatine puis 125 g de chocolat : la sauce doit être liquide (pas trop) et onctueuse.

De l'émulsion à la mousse...

Travail de la sauce :

- Retirer la casserole du feu et refroidir le mélange en le plaçant dans un bain de glace.
- Fouetter pendant que la sauce refroidit

Des bulles d'air apparaissent en surface mais ne sont pas durables.

Lorsque la préparation a suffisamment refroidi, elle gonfle et blanchit légèrement.

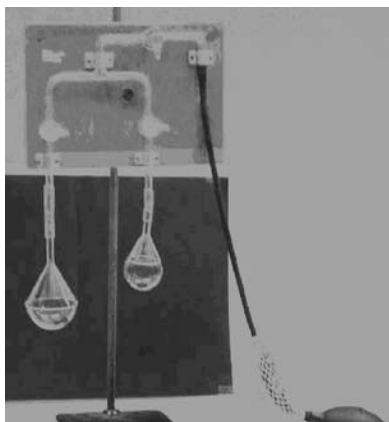
Augmenter la vitesse de battage pendant quelques secondes

Ça y est, c'est fini, sortir la préparation de la glace et servir.

Exercice 3 TYPE-BAC Analyse de documents

Une bulle est formée d'une membrane comportant deux surfaces (interne et externe) supposées de même rayon R , chacune d'elles étant le siège d'une tension superficielle. Les forces de pression qui ont globalement tendance à faire dilater la bulle, doivent donc compenser les forces de tension superficielle sur les deux interfaces.

Chaque traversée de surface amène une variation de pression égale à $\frac{2\gamma}{R}$, γ étant la tension superficielle de l'eau savonneuse.



- 1 Schématiser la membrane de la bulle.
- 2 Quelle est la surpression entre l'intérieur de la bulle et l'extérieur ?
- 3 Compléter : la surpression intérieure est d'autant plus que le rayon de la bulle est
- 4 On réalise le montage suivant :
On relie deux bulles de diamètre différent. Que se passe-t-il lorsqu'on ouvre les robinets ?

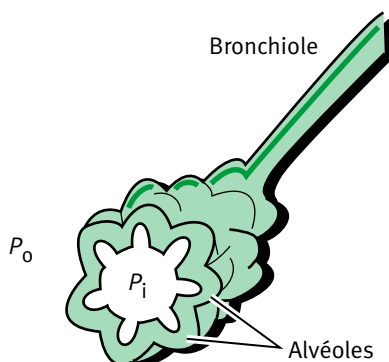
5 Application en biologie : la respiration chez les êtres vivants

La surface des poumons est augmentée par la présence des alvéoles.

La dilatation des poumons requiert un travail considérable car la tension superficielle qui colle les membranes alvéolaires est élevée.

Pour faciliter la ventilation, des surfactants réduisent la tension superficielle à la surface interne des alvéoles.

La présence de ces surfactants réduit le travail nécessaire à la dilatation des poumons : lorsque l'alvéole se dilate, la concentration des



surfactants par unité de surface diminue, la tension superficielle augmente. La résistance à la dilatation augmente et protège les alvéoles contre l'éclatement.

On suppose l'alvéole sphérique, de rayon r .

p_0 est la pression du liquide de la cavité pleurale.

p_i est la pression à l'intérieur de l'alvéole.

On a alors : $(p_i - p_0) \cdot r = 2 \cdot \gamma$

Indiquer ce qui se passe lors de l'expiration, puis lors de l'inspiration. En déduire l'influence sur la tension superficielle A .

Exercice 4 Membranes pour vêtements Le Gore-Tex



<http://www.gore-tex.fr/>

Grâce à une recherche documentaire sur le Gore-Tex, répondre aux questions suivantes :

- 1 Quels sont les inventeurs ?
- 2 Quelle est la composition du matériau ?
- 3 Comment ce matériau peut-il être imperméable à la pluie mais perméable à la transpiration ?

Exercice 5 TYPE-BAC PROBLEME SCIENTIFIQUE Expérience de Franklin

En 1774, Benjamin Franklin (1706-1790) versa une cuillerée d'huile d'olive (environ 4 cm^3) sur la surface d'un lac ridée par une très légère brise. Il constata que l'huile s'étalait et rendait lisse une surface très grande (environ 2000 m^2) comparativement à la quantité d'huile utilisée.

Lord Rayleigh (1842-1919) répéta l'expérience à une échelle plus petite et en déduisit l'épaisseur du film d'huile. Il montra que cette épaisseur, correspondait à la longueur d'une molécule.

On peut supposer que la pellicule d'huile formée à la surface de l'eau est constituée par une seule épaisseur de molécules d'huile, dressées verticalement les unes contre les autres.

Ces molécules sont tensio-actives : elles comportent une tête hydrophile (qui aime l'eau) et une chaîne hydrophobe (qui n'aime pas l'eau).

L'épaisseur de la couche correspond donc à la longueur de la molécule.

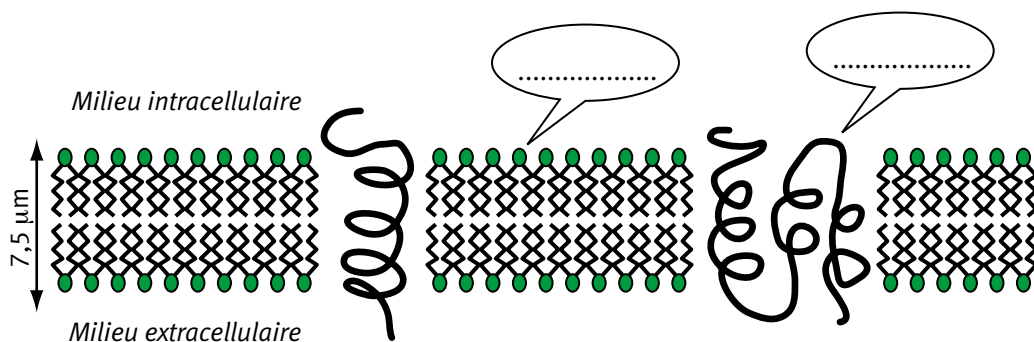
Evaluer la longueur d'une molécule. Détailler la démarche adoptée, en utilisant un ou plusieurs schémas explicatifs.

Exercice 6 TYPE-BAC PROBLEME SCIENTIFIQUE

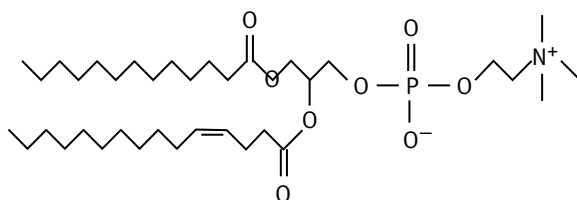
Document 1 Composition de la membrane plasmique

La membrane plasmique forme une pellicule continue de 6 à 9 nm d'épaisseur (en moyenne 7) délimitant le contenu de la cellule (cytoplasme) du milieu extracellulaire. Elle est principalement constituée de phospholipides qui assurent la cohésion et les propriétés générales de la membrane mais contient également des protéines qui assurent la transmission de certaines informations et le passage d'ions et de molécules à travers la membrane. A ces deux constituants principaux, il faut rajouter le cholestérol qui forme un film étanche supplémentaire disposé entre les phospholipides membranaires. Il bloque toutes les molécules hydrophiles qui pourraient accidentellement s'insinuer dans le film lipidique. Les composés de cette membrane sont en perpétuel mouvement et renouvellement. Pratiquement, les petites molécules passeront facilement tandis que les plus grosses molécules seront soit bloquées à la surface, soit acheminées à travers la membrane en passant par diffusion simple (molécules apolaires) à travers les deux couches de phospholipides, soit transportées par l'intermédiaire des protéines pour éviter le contact avec les chaînes hydrophobes des phospholipides. Pour certains ions (Na^+ , K^+), non seulement la traversée de la membrane est difficile mais il est nécessaire de fournir une énergie pour les transporter vers l'intérieur de la cellule où la concentration est plus importante qu'à l'extérieur. Cette action est rendue possible par l'action de certaines enzymes qui fonctionnent comme des pompes à ions en utilisant de l'énergie extérieure.

Document 2 Modèle simplifié de la membrane plasmique



Document 3 Exemple de phospholipide :



Questions

- 1 Compléter le schéma du document 2.
- 2 Préciser les parties hydrophile et lipophile du phospholipide sur le document 3.
- 3 Expliquer comment une molécule polaire comme le glucose de formule $C_6H_{12}O_6$ peut traverser la membrane plasmique.

Problème scientifique :

- 4 Dans l'industrie pharmaceutique, on utilise des vésicules artificielles délimitées par des membranes constituée de phospholipides (liposome).

En utilisant les connaissances contenues dans les documents, proposer un schéma de liposome utilisable pour transporter et protéger des principes actifs de médicaments dissous en solution aqueuse lors de leur transport à travers le corps humain (milieu aqueux). Comment pourrait-on transporter des molécules lipophiles (crème grasse par exemple) à l'aide du même liposome ?

3

Colles et adhésifs

Objectifs d'apprentissage

- ▶ Savoir différencier colle et adhésif.
- ▶ Connaître les conditions d'un bon collage.
- ▶ Savoir extraire des informations d'un texte scientifique.
- ▶ Manifester sa compréhension de textes documentaires.
- ▶ Savoir calculer, utiliser une formule.
- ▶ Recueillir et exploiter des informations pour relier les propriétés physiques d'un matériau à sa structure microscopique.
- ▶ Mobiliser ses connaissances.
- ▶ Rechercher, organiser des informations utiles.
- ▶ Formuler des hypothèses.
- ▶ Raisonner, argumenter, démontrer.

Avertissement

Toutes les notions abordées dans le cours ne sont pas à connaître. Par contre, vous devez être capable de réaliser les activités et les exercices.

A

Pour débiter

Activité 10 Divers types de colles au magasin



Dans un magasin de bricolage, chercher différents types de colles.
Proposer une classification en fonction de leur composition.
Noter certaines de leurs applications.

Activité 11 Propriétés des matériaux polymères



Lire le texte suivant, puis répondre aux questions. « Rechercher » nécessite la consultation d'autres sources : livres, manuels, presse spécialisée, internet...

« Un matériau polymère est un assemblage de longues molécules (macromolécules) qui présentent un motif (groupe d'atomes) qui se répète un grand nombre de fois. Il a été fabriqué par une réaction chimique de polymérisation entre des molécules identiques ou des molécules de deux natures différentes. On peut représenter des polymères de la manière suivante :

...-A-A-A-... ou encore $(A)_n$

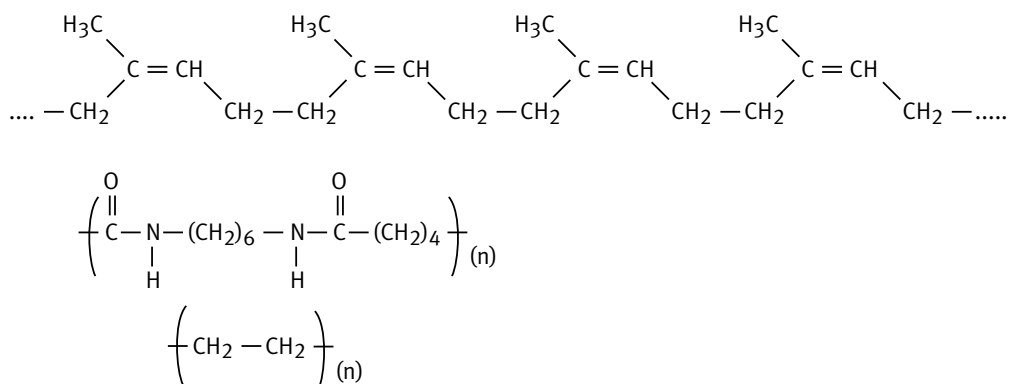
ici A représente un groupe d'atomes liés entre eux (motif)

Le nombre de motifs n est variable d'une chaîne à l'autre au sein du matériau, c'est pourquoi un polymère n'a pas de masse molaire, ni de température de fusion uniques car elles dépendent de la longueur des chaînes. Certains polymères ne fondent pas (polymères thermodurcissables) mais d'autres matériaux polymères se ramollissent peu à peu lorsque la température croît : cette propriété est la thermoplasticité qui permet de donner au matériau les formes désirées. Elle dépend de la longueur des chaînes de polymère, de la nature des chaînes elles-mêmes et enfin de la façon dont les chaînes s'assemblent entre elles.

- Plus les chaînes sont longues, plus elles sont emmêlées. Elles forment des pelotes et s'écoulent plus lentement. Le polymère est moins thermoplastique et a une température de fusion plus élevée. Il est aussi plus solide car déchirer un tel matériau revient à rompre les liaisons covalentes entre les atomes dans les chaînes de macromolécules car les molécules sont trop emmêlées pour se séparer. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les liaisons intermoléculaires qui maintiennent ensemble les chaînes courtes.
- Les groupes caractéristiques présents dans les chaînes de polymère agissent aussi sur la valeur des forces intermoléculaires qui elles mêmes influent sur la solidité du matériau polymère. Par exemple, le nylon est un polyamide qui peut établir des liaisons hydrogène. La cohésion entre les chaînes moléculaires est donc plus forte que dans le polyéthylène où seules des forces de Van der Waals agissent.
- La façon dont les chaînes du polymère s'organisent au sein du matériau affecte également la résistance de celui-ci. Des empilement plus compacts maximisent les contacts intermoléculaires et augmentent la cohésion de l'ensemble. Si les chaînes sont linéaires elles peuvent s'aligner les unes à côtés des autres jusqu'à former des zones cristallines, rigides et dures où l'interaction entre les chaînes est maximale. Les chaînes de polymère ramifiées ne peuvent pas se rapprocher ainsi. »

- ❶ Quelles liaisons assurent la cohésion au sein des macromolécules ? Entre les macromolécules ?
- ❷ Quelles propriétés du polymère changent quand la cohésion entre les chaînes moléculaires augmente ?
- ❸ Quels paramètres influent sur la cohésion entre les molécules du polymère ?
- ❹ On donne ci-après des représentations de molécules de 3 polymères :
 - Le polyéthylène est un hydrocarbure à chaîne droite.
 - Le nylon 6-6 possède des groupes caractéristiques.
 - Le caoutchouc formé à partir du 2-méthylbuta-1,3-diène est un hydrocarbure à chaîne ramifiée.

Attribuer à chaque polymère sa molécule que vous représenterez à l'aide d'une formule topologique.



- 5 Entourer le groupe caractéristique dans la formule du nylon. Quels atomes de ce groupe participent aux liaisons hydrogène ?
- 6 Le caoutchouc est thermoplastique et peu élastique. Pour devenir un élastomère il doit être vulcanisé. Rechercher sur internet ou dans une encyclopédie en quoi consiste la vulcanisation et quelles sont les conséquences sur la structure du polymère et ses propriétés.
- 7 Certains polymères ne sont pas constitués de molécules organiques, comme le silicone. Rechercher sur internet ou dans une encyclopédie la structure microscopique du silicone. Quelles propriétés le silicone présente-t-il ?

B

Pour apprendre

1. Définitions

Lorsqu'on veut fixer deux surfaces l'une par rapport à l'autre, on place entre elles une substance liquide ou pâteuse, en couche mince, qui en « séchant » forme un lien généralement très solide et définitif.

Les colles sont caractérisées par le fait qu'elles se solidifient après application, tandis que les adhésifs sont des matériaux solides mous qui n'évoluent pas une fois appliqués. Dans les deux cas, il s'agit d'un matériau intercalaire qui assure

un contact intime avec la surface de chacun des deux matériaux que l'on souhaite faire adhérer en dépit de leur rugosité de surface. Pour cela, les colles sont liquides tandis que les adhésifs se déforment.

Dans la littérature, on donne parfois, à cette substance, le nom d'adhésif si elle est synthétique et de colle si elle est naturelle.

Dans le cours qui suit nous utiliserons exclusivement le terme d'adhésif, étant entendu que ce qui sera écrit sera aussi valable pour les colles.

Remarque

- Il existe des cas où on ne souhaite pas que le collage soit définitif (« post-it » par exemple) mais au contraire qu'il permette la séparation facile des surfaces et une adhérence renouvelée à chaque contact.
- Il existe des cas où le collage peut se faire directement entre les deux surfaces sans qu'on ait besoin de mettre d'interface c'est-à-dire d'adhésif : c'est le cas des collages moléculaires.

Activité 12

Quelle est la différence entre adhésion et adhérence ?



2. Mécanisme du collage - Conditions d'un bon collage

a. Mécanisme du collage

Activité 13

Lorsqu'on souhaite tracter une voiture en panne au moyen d'un autre véhicule, détailler tout ce qu'il faut faire.



b. La chimie du collage

- L'adhésif doit se fixer solidement sur les surfaces :

Comme les vernis, peintures, teintures et encres qui doivent « s'accrocher » au support, les molécules d'adhésif doivent former avec les molécules du support des liaisons fortes (covalentes ou ioniques); elles peuvent aussi former des liaisons de plus faible énergie (liaisons hydrogène par exemple) qui, si elles sont seules à s'exercer, doivent être en plus grand nombre pour permettre une fixation suffisante.

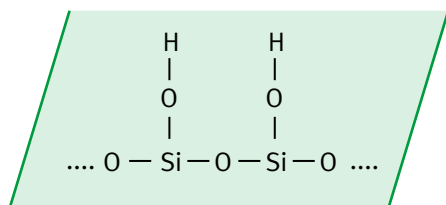
- L'adhésif doit se rigidifier :

Tous les adhésifs sont des polymères.

Certains ont déjà leur structure et sont dans un solvant approprié (eau ou solvant organique) : ils deviennent rigides par évaporation du solvant. D'autres sont à l'état de monomère et ils deviennent rigides en se polymérisant.

Pour d'autres encore, qui se présentent en deux parties, ce n'est qu'en mélangeant ces deux parties que la polymérisation a lieu.

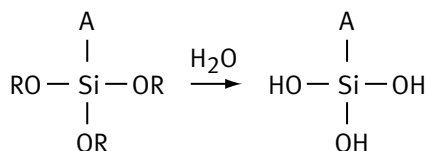
Exemple Un exemple de collage à liaison covalente :



Lorsqu'on colle deux plaques de verre par des adhésifs à base de silanols par exemple, des liaisons Si-O-Si se forment. L'énergie d'adhérence est grande : c'est un collage efficace.

On représente ainsi la plaque de verre.

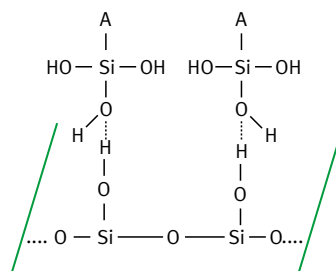
L'adhésif en présence d'humidité donne un silanol :



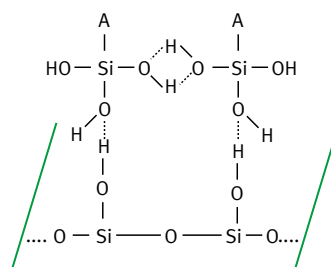
A pouvant être un groupe hydroxyle, amine ou autre.

Le collage se déroule comme suit :

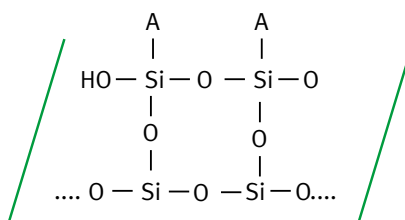
- Le verre adsorbe l'adhésif : des liaisons hydrogène s'établissent entre le verre et l'adhésif.
- Des liaisons hydrogène s'établissent à l'intérieur de l'adhésif.



- Une polymérisation par condensation se produit (élimination de molécules d'eau) et des liaisons covalentes s'établissent :



Une deuxième surface de verre située au dessus (dans ce schéma) serait traitée dans des conditions identiques. Une réticulation à base de liaisons Si-O-Si assure la cohésion de l'ensemble d'où la solidité recherchée.



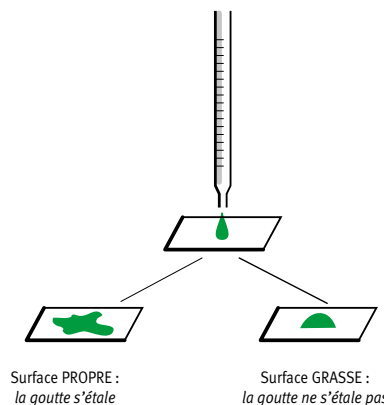
c. Considérations physiques lors d'un collage

- Il est capital que les liaisons entre adhésif et support soient résistantes, encore faut-il qu'elles puissent s'établir c'est-à-dire qu'il y ait un bon contact entre l'adhésif et les surfaces à coller.

L'adhésif doit pouvoir s'étaler sur le support, on dit qu'il doit pouvoir mouiller la surface sur laquelle on l'applique; cela met en jeu une notion de physique : la tension superficielle.

Versons une goutte d'eau sur une surface lisse; on peut observer deux phénomènes différents selon l'état de propreté de la surface :

La présence d'un film gras, de poussières ou de salissures diverses,



augmente la tension superficielle et empêche la goutte d'eau de s'étaler; au contraire un tensio-actif diminue la tension superficielle et permet cet étalement, on dit que le liquide mouille mieux la surface.

Pour améliorer le contact entre adhésif et support on a donc intérêt à avoir un support propre et notamment dégraissé.

- Les micro-cavités présentes à la surface du support seront aussi un facteur favorable au collage; elles doivent pouvoir recevoir l'adhésif (qui doit être suffisamment fluide) et seront des points d'ancrage de l'adhésif sur le support. Parfois on passe un agent abrasif à la surface des supports lisses pour multiplier ces micro-cavités :



d. Les conditions d'un bon collage

En rassemblant ce qui vient d'être dit on résume les conditions d'un bon collage :

- Il convient d'adapter la nature chimique de l'adhésif à celle du support pour qu'il s'établisse des liaisons chimiques si possible de forte énergie.
- Il convient de nettoyer parfaitement les surfaces à coller pour agir sur la tension superficielle (en la diminuant) et pour permettre à l'adhésif de s'étaler sur le support.
- Les micro-cavités des surfaces à coller sont intéressantes comme points d'ancrage de l'adhésif; on peut donc au besoin les créer avec un agent abrasif.

3. Le collage moléculaire

C'est une technique qui est apparue dans les années 1980 en microélectronique. Elle permet par exemple de coller deux plaques de silicium ou deux plaques de silicium oxydées en surface, sans faire appel à un produit spécifique intermédiaire.

On rapproche le plus possible les deux plaques c'est-à-dire qu'on les rend suffisamment lisses pour que les atomes de l'une soient à une distance de l'ordre de quelques nanomètres des atomes de l'autre; les forces attractives entre les deux structures sont alors assez élevées pour provoquer l'adhérence moléculaire; ce sont des forces de Van der Waals qui, on le sait, sont d'autant plus importantes que la distance entre les surfaces est faible. Dans beaucoup d'applications ces collages moléculaires sont réalisés à température et pression ordinaires après un nettoyage chimique des surfaces.

Si on veut renforcer les énergies de collage (c'est-à-dire rendre le collage plus résistant) on peut mettre en œuvre un traitement thermique; plus les températures seront hautes et plus les énergies de collage seront importantes. Au-delà d'une certaine température (qui dépend de la nature hydrophile ou hydrophobe de la surface et du nettoyage de celle-ci), la majorité des liaisons entre les deux surfaces sera des liaisons covalentes.

Deux exemples

- Le collage de deux plaques de silicium dont les surfaces sont hydrophobes pourra par exemple être suivi d'un traitement thermique à 600°C. Il en résultera des liaisons covalentes Si-Si
- Le collage de deux plaques de silicium oxydées dont les surfaces sont hydrophiles mettra en jeu à 150°C des liaisons hydrogènes (avec les monocouches moléculaires d'eau adsorbée à leur surface) plus « résistantes » que les forces de Van der Waals. Chauffées vers 700°C il se formera des liaisons Si-O-Si covalentes.

La création de structures SOI (Silicium sur isolant) pour la réalisation de circuits intégrés, s'appuie largement sur le collage par adhérence moléculaire.

4. Coller une matière anti-adhésive

Le téflon (ou PTFE) est thermostable (fusion à 327°C) et lorsqu'il constitue le revêtement anti-adhésif d'un ustensile de cuisine le fabricant conseille une utilisation de l'ustensile jusqu'à environ 250°C ; il est chimiquement inerte et anti-adhésif donc ayant un coefficient de frottement très faible, ce qui s'explique, chimiquement parlant, par le fait que sa longue barrière d'atomes de fluor l'isole et qu'il refuse toute alliance avec l'extérieur.

Pour fixer le téflon sur un métal on peut envisager deux méthodes :

- **Première méthode** : un sablage de la surface métallique qui la rend rugueuse ; une première couche de téflon s'agrippe grâce aux aspérités ; une deuxième couche de téflon rend la surface propre à la cuisson, sans matière grasse et sans accrocher.
- **Deuxième méthode** : une première couche d'un polymère P adhère au métal ; on applique une deuxième couche d'un polymère qui a autant d'affinité que possible avec le polymère P et le téflon ; enfin on applique une troisième couche faite de téflon.

5. Des matières qui ne peuvent pas se coller

Les produits actuels permettent des collages de deux matières éventuellement très différentes l'une de l'autre. Comme colles polyvalentes et d'une grande efficacité on peut citer sans doute les cyano-acryliques et les « époxy ».

Pourtant, polyéthylène, polypropylène, particulièrement inertes, refusent de fixer les colles même réputées les plus performantes, sauf par addition d'un activateur spécifique.



Pour conclure

1. Résumé

Lorsqu'on veut fixer deux surfaces l'une par rapport à l'autre, on place entre elles une substance liquide ou pâteuse, en couche mince, qui en « séchant » forme un lien généralement très solide et définitif.

Les colles sont caractérisées par le fait qu'elles se solidifient après application, tandis que les adhésifs sont des matériaux solides mous qui n'évoluent pas une fois appliqués. Dans les deux cas, il s'agit d'un matériau intercalaire qui assure un contact intime avec la surface de chacun des deux matériaux que l'on souhaite faire adhérer en dépit de leur rugosité de surface. Pour cela, les colles sont liquides tandis que les adhésifs se déforment.

Comme il y a de plus en plus de matériaux nouveaux que l'on souhaite coller entre eux, il existe un nombre très importants de colles dans les magasins de bricolage : on peut aujourd'hui presque tout coller...alors même que la théorie de l'adhésion n'est pas encore complètement aboutie !

2. Exercices d'apprentissage

Exercice 7 Fabrication d'une colle

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

Ces substances se déclinent en une immense diversité et sont présentes dans la quasi-totalité des applications technologiques et industrielles. Cela en fait un produit économiquement incontournable du monde industriel.

À première vue, diriez-vous qu'une colle est une substance chimique naturelle ou artificielle ?

Document support (expérience réalisable)

Matériel Lait écrémé, vinaigre (acide acétique), bicarbonate de soude en poudre (hydrogénocarbonate de sodium), plaque chauffante, dispositif de filtration, verrerie de laboratoire.

Manipulation

- ▶ Verser environ 100 mL de lait écrémé dans un bécher pouvant être chauffé.
- ▶ Ajouter environ 15 mL de vinaigre blanc et agiter à l'aide d'une spatule.
- ▶ Chauffer modérément, sans cesser de remuer le mélange qui ne doit pas bouillir.
- ▶ Observer le mélange avec attention et interrompre le chauffage dès que de petites particules apparaissent à la surface du mélange. Poursuivre l'agitation pendant une dizaine de minutes.

- Filtrer le mélange alors obtenu en éliminant le maximum de liquide.
- Placer le solide obtenu dans un bécher propre. Ajouter tout en remuant environ 10 mL d'eau et environ 1g d'hydrogénocarbonate de sodium.
- Ajouter goutte-à-goutte de l'eau à la pissette tout en agitant jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène et légèrement visqueux.

Exploitation L'étiquette du lait de vache utilisé indique qu'il contient 3,2% de protéine, essentiellement de la caséine.

Lorsque le pH du lait est compris entre ses valeurs habituelles - 6,3 et 6,6 - les protéines sont dispersées dans le liquide et forment une solution homogène.

Si la valeur du pH diminue par ajout d'un acide, les macromolécules de protéines se regroupent et se lient entre elles pour former un solide insoluble.

valeurs nutritionnelles		
valeurs nutritionnelles moyennes pour	100ml	1 bol 250ml
valeur énergétique	136 kJ (soit 33 kcal)	340 kJ (soit 82 kcal)
Protéines	3,2g	7,9g
Glucides	4,8g	12g
dont sucres	4,8g	12g
Lipides	<0,1g	<0,25g
dont acides gras saturés	traces	traces
Fibres alimentaires	0g	0g
Sodium	0,05g	0,13g
équivalent en sel	0,13g	0,32g

Étiquette d'un lait écrémé

Ceci se produit lorsque la valeur du pH du lait atteint 4,6.

- a. Le lait est un mélange homogène. Expliquer ce que cela signifie ?
b. Le lait a-t-il une formule chimique ?
- a. Le lait est-il acide ou basique ?
b. Dans cette manipulation quel est l'intérêt d'ajouter du vinaigre (acide acétique) au lait ?
c. L'hydrogénocarbonate de sodium est une espèce chimique basique. Pourquoi en ajoute-t-on au solide obtenu après filtration ?
d. Quel est l'intérêt du chauffage dans cette manipulation ?
- La présence de protéines peut être mise en évidence par le test dit « du biuret » : une solution bleue de sulfate de cuivre en présence de soude devient violette si elle contient des protéines :

Proposer un protocole qui permettrait de déterminer si la substance obtenue contient des protéines.
- La substance obtenue est appelé « colle ».

Proposer un ou plusieurs tests qui permettraient de confirmer qu'il s'agit bien d'une colle.



Conclusion

- Diriez-vous que la colle obtenue est naturelle ou artificielle ?

Exercice 8 La poêle Tefal® et le PTFE (Teflon®)

À votre avis, comment fabriquer une poêle Tefal® (révolutionnaire car aucun aliment n'y adhère)... si rien n'adhère au Teflon® ?

Exercice 9 Histoire des colles

Associer, à une époque, les matériaux/adhésifs/applications

Epoque	Matériaux/Adhésifs/Applications
Néolithique	Les laques et adhésifs servaient pour peindre et traiter la soie.
3000 av. J.-C.	Fonte du soufre et puis refroidissement très rapide de façon à en obtenir la phase élastique. Les lames de couteaux, les flèches et les fers de lance étaient collés à leurs manches en bois au moyen de ce "hot-melt".
2000 av. J.-C.	Amélioration significative des propriétés des polymères naturels en les modifiant (invention de la vulcanisation du caoutchouc naturel suivie de celle du premier adhésif semi-synthétique : la nitrocellulose ou "celluloid").
Dédale	Premiers adhésifs thermofusibles à base de phénol-formaldéhyde (Bakélite), puis d'esters de cellulose pour le collage du bois.
Chine antique	Invention de l'imprimerie : relance l'intérêt pour les colles et entraîne l'amélioration des adhésifs animaux et végétaux (gomme arabique, sève d'acacia, latex des plantes à caoutchouc, ...).
1100 av. J.-C.	Fabrication et utilisation d'agents adhésifs à base de substances naturelles.
16 ^e siècle	Fixation avec du bitume des pointes en os aux tiges des flèches.
Vers 1850	Les Egyptiens fabriquaient des adhésifs végétaux et animaux.
1910	Inventeur des adhésifs ou colles : le blanc d'oeuf était utilisé comme adhésif pour les dorures des livres, les résines et jus végétaux pour le collage du bois.

Exercice 10 Type-bac Analyse de documents

Les phénomènes de tension superficielle jouent un rôle essentiel dans les phénomènes d'adhésion. Pour qu'il y ait une bonne adhésion, il est important que la colle s'étale bien.

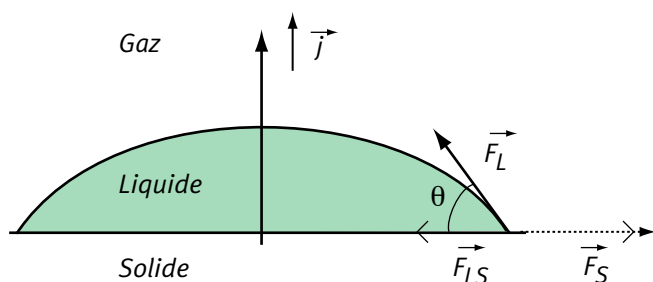
Document 1 Le mouillage concerne le contact d'un liquide en général avec un solide. La tension superficielle d'un liquide (γ_L) caractérise l'aptitude qu'a la surface d'un liquide à prendre la plus petite valeur possible dans un milieu donné (ici l'air). Elle est due aux forces de cohésion interne entre les molécules du liquide qu'il faut vaincre pour augmenter cette surface. Elle correspond à un travail (ou une énergie) par unité de surface délimitant le liquide et l'air ou encore une force par unité de longueur. Cette force $\vec{F}_L$ est tangente à la surface séparant le liquide et l'air.

Mais il existe aussi une tension interfaciale entre un liquide et un solide (par exemple l'eau et le verre, ou entre deux liquides par exemple l'huile et l'eau ou entre le verre et l'air (tension superficielle du verre).

Il y a donc trois tensions superficielles correspondant à trois interfaces :

- l'interface liquide/air (γ_L) sur laquelle s'applique la force $\vec{F}_L$.
- l'interface solide/air (γ_S) sur laquelle s'applique la force $\vec{F}_S$.
- l'interface liquide/solide (γ_{LS}) sur laquelle s'applique la force $\vec{F}_{LS}$.

La combinaison des trois tensions interfaciales : tension superficielle de l'eau, tension superficielle du verre et tension interfaciale eau/verre permet de comprendre les différentes qualités de mouillage : mouillage total, mouillage partiel, démouillage.



À l'équilibre, la première loi de Newton appliquée au point de contact des trois interfaces dans le référentiel terrestre supposé galiléen donne après projection sur l'axe horizontal :

$$F_S = F_L \cdot \cos \theta + F_{LS}$$

Soit par unité de longueur : $\gamma_S = \gamma_L \cdot \cos \theta + \gamma_{LS}$

On distingue plusieurs cas (dans le cas de petites gouttes) :

$\gamma_S > \gamma_L + \gamma_{SL}$: Mouillage total, le liquide s'étale sans former de goutte.

$\gamma_S > \gamma_{SL} > \gamma_S - \gamma_L$: Mouillage partiel, la goutte a une forme de calotte sphérique mais est plus petite qu'une demi-sphère.

$\gamma_{SL} = \gamma_S$: La goutte a la forme d'une demi-sphère.

$\gamma_S + \gamma_L > \gamma_{SL} > \gamma_S$: Démouillage partiel, la goutte a une forme de calotte sphérique mais est plus grande qu'une demi-sphère.

$\gamma_{SL} > \gamma_S + \gamma_L$: Démouillage total, la goutte a la forme d'une sphère parfaite.

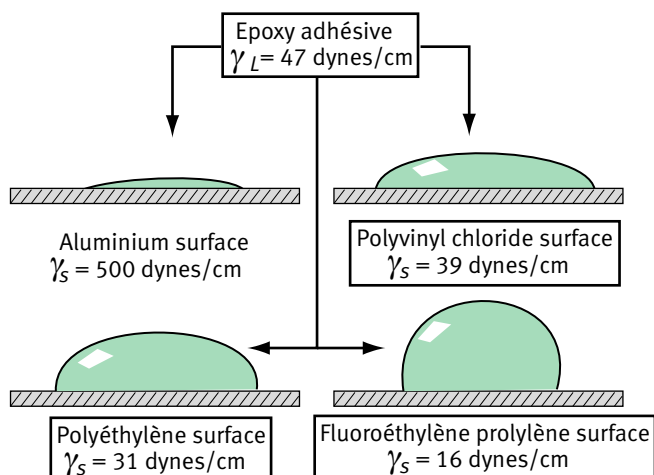
Document 2 Voici quelques exemples de valeurs de tensions superficielles en relation avec de la colle époxy.

Les colles époxy ne seront donc pas très efficaces sur des surfaces de polyéthylène.

On peut alors utiliser des colles qui vont réagir chimiquement avec les polymères. C'est aussi pour cette raison qu'il faut bien nettoyer les surfaces et notamment les dégraisser avant de mettre la colle.

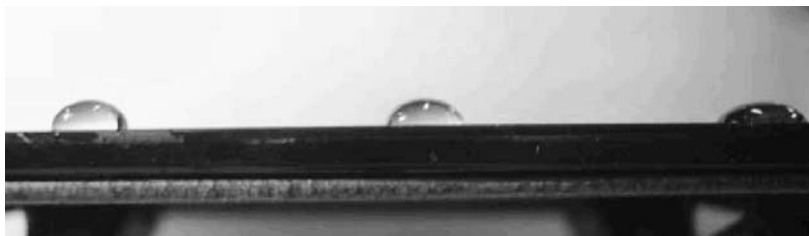
De nombreuses colles polymérisent au cours du séchage, mais, au début, la colle est liquide et assure déjà une certaine cohésion.

$$(1 \text{ dyne} = 10^{-5} \text{ N})$$

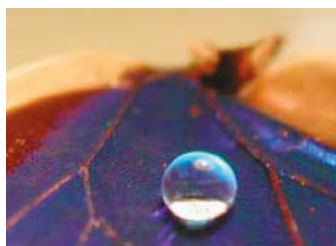


Document 3 Comment changer la qualité du mouillage ? On peut traiter **chimiquement** la surface en la recouvrant d'un mince film.

Au centre la lame de verre n'est pas traitée. A gauche elle est graissée, à droite elle a été frottée avec de la pulpe de pomme de terre.



Applications : traitement hydrophobe (anti-pluie) de l'extérieur des pare-brise et traitement hydrophile (anti-buée) de l'intérieur des pare-brise.

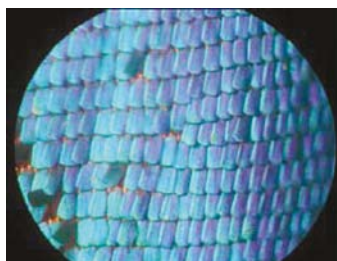


Goutte d'eau posée
sur une aile de papillon

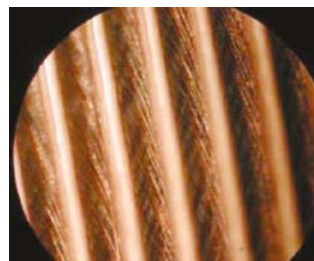


Goutte d'eau posée
sur une plume de canard

On peut aussi jouer sur la rugosité de la surface, à l'image de la texturation d'une aile de papillon ou d'une plume de canard :



Texturation de l'aile de papillon



Texturation de la plume de canard

Dans cette idée, en texturant une surface lisse, on augmente la surface de contact avec une goutte de liquide : ce liquide mouille alors mieux, et s'étale davantage.

Problèmes à résoudre à partir des documents ci-dessus :

- 1 Montrer par une analyse dimensionnelle que la tension superficielle peut être exprimée soit comme un travail par unité de surface soit comme une force par unité de longueur.
- 2 Faire une synthèse des conditions pour réaliser un bon collage.
- 3 Une surface solide lisse (longueur L et largeur e) qui a une tension superficielle de 50 N/m est peu mouillée par un solvant dont la tension superficielle vaut 100 N/m .

En attaquant la surface parallèlement à la longueur L , on arrive à creuser des piqures supposées carrées de $10 \mu\text{m}$ de profondeur et de $10 \mu\text{m}$ de largeur, tous les $100 \mu\text{m}$. A partir de ce moment, le liquide mouille mieux la surface.

Expliquer le phénomène sachant que l'énergie de l'interface solide-liquide est de 20 N/m . On fera l'analyse sur une plaque rectangulaire de $L = 50\text{cm}$ par $e = 10\text{cm}$.

Exercice 11 Type-bac Analyse de documents

Oups ! J'ai cassé le bracelet de ma montre ...

David vient de casser le bracelet en caoutchouc de sa montre. Il se demande pourquoi il n'est pas réparable simplement par pression des deux morceaux séparés.

Il décide alors d'entreprendre des recherches sur le sujet. Un article de journal attire son attention...

... et il cherche à en savoir plus.

Document A

En 1909, le chimiste Fritz Hofmann parvenait à produire une substance élastique posant ainsi la première pierre de l'édifice des caoutchoucs synthétiques. Un siècle plus tard, des chercheurs français ont mis au point une nouvelle matière élastique qui se répare d'elle-même sans être collante.

Cette découverte s'inscrit dans les champs de la chimie verte et du développement durable car cette matière peut-être synthétisée à partir d'acides gras d'origine végétale. En cas de déchirure, les réseaux supramoléculaires composés de petites molécules assemblées peuvent se reformer d'eux-mêmes comme par magie pour que l'objet retrouve sa forme et son élasticité initiale. Les inventeurs, Ludwik Leibler et ses collègues du laboratoire Matière molle et chimie du CNRS expliquent dans la revue *Nature* que le « processus de rupture et de réparation peut être répété plusieurs fois ».

L'entreprise chimique française Arkema (ex-pôle chimie de Total), qui mène avec le laboratoire des recherches conjointes dans le domaine de la chimie des matériaux supramoléculaires, envisage la fabrication et la commercialisation prochaine de « toutes sortes d'articles qui après s'être cassés ou fissurés, pourraient être réutilisés grâce à l'autocicatrisation. » Imaginons les nombreux produits auto cicatrisants : vêtements, semelle de chaussure, jouets d'enfants, pneus ou pièces de moteurs qui se réparent sans avoir à passer chez le garagiste...

Document B

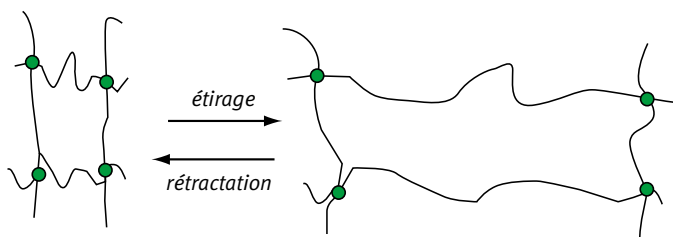
Le caoutchouc « classique »

Le caoutchouc naturel est constitué de longues chaînes de polymères de l'isoprène. Il est élastique, mais résiste mal aux écarts de température.

En 1839, Goodyear introduit une petite quantité de soufre et chauffe le caoutchouc naturel : ses propriétés sont alors considérablement améliorées aux températures basses et élevées. L'industrie du caoutchouc est révolutionnée par cette opération : la vulcanisation.

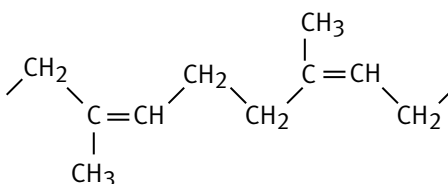
Les atomes de soufre établissent un pont très ferme entre deux chaînes différentes de polymères : les polymères sont donc greffés les uns aux autres. Si les ponts ne sont pas trop fréquents, les chaînes peuvent se déformer. Quand on tire sur le caoutchouc, le réseau de « points d'attache » se distend dans le sens de l'étirage.

Les polymères sont des macromolécules formées à partir de l'enchaînement d'un motif simple, le monomère.



Document C

Formule du caoutchouc « classique » polymère de l'isoprène



Document D

Le caoutchouc « magique »

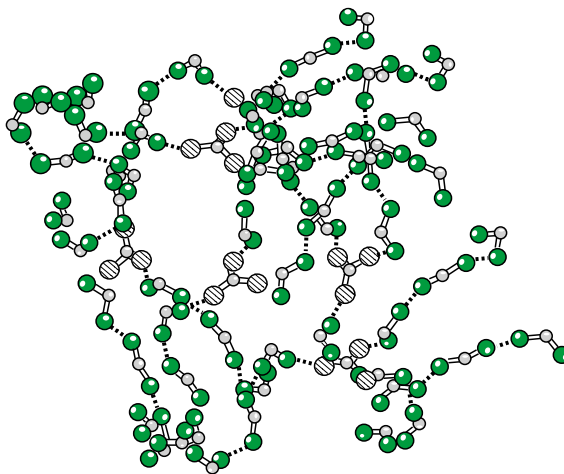
Le caoutchouc auto-cicatrisant possède toutes les vertus des élastomères standards comme le caoutchouc naturel, en particulier le même pouvoir d'élongation. Il est en effet constitué de longues molécules qui lui confèrent son élasticité.

Mais il a un avantage considérable : la faculté d'autoréparation. Dans un caoutchouc auto-cicatrisant, les briques de base du matériau (longues molécules) ne sont pas soudées entre elles, mais jointes par des liaisons hydrogène parfaitement réversibles qui permettent l'auto-cicatrisation. Le principe est tout droit issu de la chimie supramoléculaire, qui a valu au chimiste Jean-Marie Lehn le prix Nobel de chimie en 1987 et qui vise à construire des édifices moléculaires en reliant des molécules par des liaisons faibles.

D'après *CNRS Le Journal*.

Document E

Structure du caoutchouc magique



Remarque : les « boules » ne symbolisent pas des atomes mais des groupes d'atomes complexes qui contiennent des groupements NH « donneurs d'hydrogène » et des groupements CO « accepteurs d'hydrogène ».

© Laboratoire « Matière Molle et Chimie »

Un caoutchouc « vert »

Les ingrédients de cet élastique « magique » sont des plus simples. Le caoutchouc de synthèse est obtenu notamment à partir d'acides gras tels que ceux que l'on trouve dans les huiles végétales (pin, tournesol, maïs, colza), des réactifs non toxiques et renouvelables, à raison d'au moins 70%.

Questions

- ❶ Quelle propriété révolutionnaire possède le caoutchouc cité dans le document A ?
- ❷ Quel titre donneriez-vous à cet article ?
- ❸ Quel type de liaison est responsable de la cohésion du caoutchouc « classique » ?
- ❹ À partir du document C, dire si les doubles liaisons sont en position conjuguée dans la chaîne carbonée. Justifier.
- ❺ Quel type de liaison est responsable de la cohésion du caoutchouc « magique » ? L'identifier sur le schéma du document E.
- ❻ Pourquoi cette liaison est-elle qualifiée de liaison faible ?
- ❼ Comment s'explique l'autoréparation du matériau ?

4

Conducteurs, semi-conducteurs, supraconducteurs, photovoltaïques, cristaux liquides

Objectifs d'apprentissage

- ▶ Manifester sa compréhension de textes documentaires.
- ▶ Savoir extraire d'un document les informations utiles.
- ▶ Savoir calculer, utiliser une formule.
- ▶ Recueillir et exploiter des informations pour relier les propriétés physiques d'un matériau à sa structure microscopique.
- ▶ Mobiliser ses connaissances
- ▶ Formuler des hypothèses
- ▶ Raisonner, argumenter, démontrer

Avertissement

Toutes les notions abordées dans le cours ne sont pas à connaître. Par contre, vous devez être capable de réaliser les activités et les exercices.

A

Pour débiter

Activité 14



Après avoir lu ces textes, répondez aux questions.

Document 1

Avancée technologiques et propriétés électriques des matériaux .

« Des avancées technologiques ont été permises par l'utilisation de matériaux dont les propriétés en présence d'un champ électrique ou magnétique sont particulières :

▶ une nouvelle génération de transports

Le Maglev (en anglais Magnetic levitation train) est un train expérimental qui est testé au Japon depuis 1990. Une ligne de 19 km a été construite à Yamanashi pour ces tests. Depuis le 3 avril 1997, des essais sont régulièrement pratiqués et, le 14 avril 1999, le Maglev a atteint une vitesse de 552 km/h avec une consommation d'énergie peu importante.

▶ les affichages à cristaux liquides

En 1888, l'autrichien Friedrich Reinitzer et son collègue Lehmann qui étudiaient les cristaux de benzoate de cholestérol, extraits de calculs biliaires, ont découvert

qu'ils possédaient l'aspect caractéristique des cristaux lorsqu'on les observe sous lumière polarisée mais qu'ils coulaient comme des liquides. De là est né le nom de « cristal liquide » en 1900. Aujourd'hui, ils trouvent leur principale application dans les afficheurs à cristaux liquides, et dans les écrans LCD. »

Document 2 Des conducteurs sans résistance

« La résistance d'un fil métallique, comme par exemple le filament d'une lampe à incandescence, augmente avec la température. À très basse température, cette résistance diminue, et en dessous d'une température dite « critique », la résistance électrique de certains matériaux devient nulle. Le matériau est alors un supraconducteur. Pour le mercure par exemple, la supraconductivité apparaît à la température extrêmement basse de $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$. En 1998, les physiciens ont mis au point des matériaux supraconducteurs à la température de $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$, facilement réalisable dans l'azote liquide. L'intérêt d'un matériau supraconducteur réside dans le fait que des courants électriques très intenses peuvent y circuler, sans échauffement, donc sans perte d'énergie.

Ces courants électriques circulant dans des supraconducteurs créent des champs magnétiques très forts indispensables dans certaines applications :

- les appareils d'analyse IRM d'Imagerie par Résonance Magnétique, ou scanners;
- les projets de trains ou de métro à sustentation magnétique. »

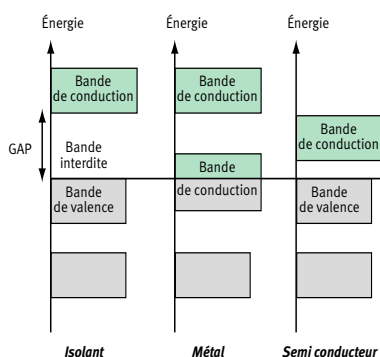
- ❶ Qu'est-ce que la supraconductivité ?
- ❷ Quel est l'intérêt principal des matériaux supraconducteurs ?
- ❸ Donner un exemple précis d'application de la supraconductivité cité dans le document 1.



Pour apprendre

1. Les conducteurs - Les semi-conducteurs

a. Principe de conduction dans un matériau



Les atomes sont constitués de noyaux et d'électrons qui gravitent autour.

Pour qu'un matériau conduise l'électricité, il faut que des électrons soient capables de se déplacer.

Les électrons possèdent une certaine quantité d'énergie qui est quantifiée.

Il existe donc des niveaux d'énergie auxquels appartiennent les électrons.

Ces niveaux d'énergies se découpent ainsi :

La bande de valence : (ayant 2 électrons) les électrons qui s'y trouvent participent aux liaisons entre les atomes.

La bande de conduction : les électrons qui s'y trouvent sont mobiles et peuvent bouger d'un atome à l'autre si on leur applique un champ approprié, ils participent donc à la conduction électrique ; c'est le déplacement de ces électrons qui est responsable du courant électrique.

La bande interdite ou **gap** : la gamme d'énergie auxquelles les électrons n'ont pas accès (il n'y a pas de niveau d'énergie dans cette gamme).

Le niveau de Fermi correspond à l'énergie limite qui sépare, au zéro absolu, les niveaux occupés des niveaux vides. Cette énergie est caractéristique du matériau.

Dans un métal, le gap est nul ; il y a continuité entre les bandes de valence et celles de conduction, il y a donc toujours des électrons susceptibles de conduire le courant.

Dans un isolant, la dernière bande de valence est pleine, et le gap est énorme : il n'y a donc aucune chance d'exciter un électron pour qu'il passe dans la bande de conduction (l'énergie requise est trop importante et ferait fondre le matériau avant qu'il ne commence à conduire).

Pour les semi-conducteurs, à température absolue nulle ($=0$ kelvin) ce sont des isolants : bandes de valence pleines, et bandes de conduction vides. Mais un apport d'énergie faible (thermique ou lumineuse) suffit à faire passer des électrons dans la bande de conduction car le gap est très faible (de l'ordre de l'eV) : le matériau devient ainsi conducteur.

b. Les semi-conducteurs

1 – Semi-conducteurs intrinsèques

Un semi conducteur est constitué par un réseau cristallin de matériau très pur. On utilise soit des éléments du tableau périodique possédant chacun 4 électrons sur la couche externe, soit des combinaisons de matériaux qui possèdent 3 et 5 électrons sur la couche externe. Les atomes sont liés entre eux par des liaisons covalentes. Ces liaisons sont robustes, ce qui fait que pour arracher des électrons des atomes, il faut fournir une énergie assez importante (environ 1eV, contre 0,1 eV pour les conducteurs et 5eV pour les isolants).

Les trois principaux semi-conducteurs utilisés en électronique sont :

- ▶ Le silicium (Si) : c'est le matériau le plus utilisé actuellement pour la fabrication des composants électroniques.
- ▶ Le germanium (Ge) : il est délaissé (trop sensible en température : courants de fuite importants, température de fonctionnement limitée).
- ▶ L'arseniure de gallium (AsGa) : il est très utilisé dans la fabrication de composants opto-électroniques, et permet aussi de fabriquer des composants plus rapides que ceux en silicium ; ces applications sont cependant relativement rares.

Les semi-conducteurs ont une résistivité électrique ρ intermédiaire entre celle des métaux ($\rho = 1,7 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ à $20^\circ C$ pour le cuivre à l'état recuit) et celle des isolants (la résistivité de l'alumine Al_2O_3 est supérieure à $10^{14} \Omega \cdot m$ à $20^\circ C$). Typiquement, la résistivité des semi-conducteurs est de l'ordre de 10^{-5} à $10^6 \Omega \cdot m$.

Activité 15 Matériau inconnu



Dans un tiroir, on trouve un cylindre de longueur L et de diamètre d .

Document 1 $R = \rho \cdot \frac{L}{S}$ R est la résistance électrique du matériau (en Ω), ρ sa résistivité (en $\Omega \cdot m$) et S la section du cylindre.

Document 2 Loi d'Ohm : $U = R \cdot I$ U est la tension (en V) aux bornes du matériau, de résistance électrique R (en Ω), et parcouru par un courant électrique d'intensité I (en A).

Document 3 $L = 5 \text{ cm}$ $d = 1 \text{ cm}$ (d est le diamètre du cylindre)

Document 4 Lors d'une mesure effectuée à 300K, on obtient : $U = 15 \text{ V}$ $I = 10 \mu A$
A 300K, le matériau utilisé est-il plutôt un isolant, un semi-conducteur ou un bon conducteur ?

L'agitation thermique fait que certains électrons quittent leur liaison et deviennent des électrons libres. Ils créent alors un trou qui ne demande qu'à être rebouché par un autre électron libre, surtout si on applique un champ électrique sur le cristal : électrons et trous se déplacent en sens inverse, engendrant ainsi un courant électrique.

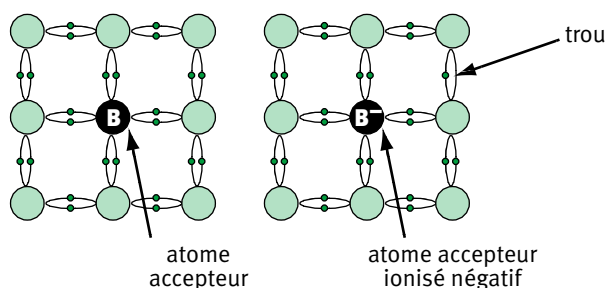
Contrairement à ce qui se passe dans les conducteurs, la résistivité des semi-conducteurs diminue quand la température augmente : en effet, plus la température est élevée, plus le nombre de trous et d'électrons libres augmente, et plus le courant produit est intense quand on branche un générateur sur le cristal.

2 – Semi-conducteurs extrinsèques

Les semi conducteurs intrinsèques n'ont pas une grande utilité en tant que tels ; ils servent de base aux semi conducteurs dopés : on y rajoute des impuretés pour modifier leur comportement. Il existe deux types de semi conducteurs extrinsèques :

► Le semi-conducteur de type P (Positif)

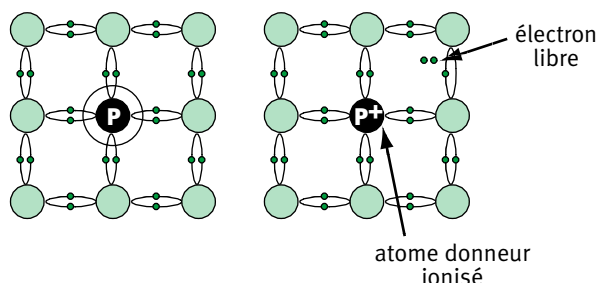
On dope le cristal intrinsèque avec un élément possédant un nombre inférieur d'électrons de valence (sur la couche externe) : on peut doper du silicium (4 électrons de valence) avec du Bore, de l'indium, du Gallium ou de l'Aluminium qui possèdent 3 électrons de valence (atome accepteur).



Ces atomes vont prendre la place d'atomes de silicium dans le cristal. Comme ils possèdent 1 électron de valence en moins, il va se créer des trous dans le semi-conducteur. Les trous deviennent porteurs de charges mobiles majoritaires : le semi conducteur est de type P. Il subsistera quelques électrons libres dans le cristal (porteurs minoritaires).

Les trous ainsi créés vont être susceptibles d'être bouchés par des électrons présents dans le cristal (par exemple, des électrons issus de paires électron-trou générés par l'agitation thermique).

► Le semi-conducteur de type N (Négatif)



Le principe est le même que pour le semi conducteur de type P, sauf qu'on dope le cristal avec des éléments ayant un électron de valence de plus (atomes donneurs) : le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, qui possèdent 5 électrons de valence pourront doper le silicium par exemple. 4 électrons vont faire des liaisons covalentes avec les atomes de silicium environnants, et

le 5^e sera un électron libre; tous ces électrons libres seront les porteurs majoritaires. Il existera encore quelques trous, mais en très faible quantité.

Les électrons libres seront pratiquement aussi mobiles que dans le cas des conducteurs (liaisons métalliques).

À noter que dans ce cas, l'atome donneur devient ion positif, mais ceci ne crée pas un porteur trou comme dans le cas du silicium P, car cette charge positive ne peut pas se déplacer dans le cristal.

À noter que dans les deux cas (types N et P), **le cristal reste globalement électriquement neutre**, car le noyau des atomes donneurs comporte un proton de plus que l'atome du cristal intrinsèque, et un de moins dans le cas des atomes accepteurs. Le dopage permet d'avoir beaucoup plus de porteurs d'une espèce donnée que de l'autre, et il a apporté une fragilité supplémentaire dans les liaisons atomiques : l'énergie nécessaire pour arracher un porteur majoritaire d'un atome est d'environ 0,1eV : il y aura plus de charges participant à la circulation du courant que dans un cristal intrinsèque.

3 – Conduction

En pratique, seuls les électrons se déplacent. Au niveau mobilité des charges, on voit que pour le silicium N, les charges mobiles sont les électrons libres, dont l'énergie de liaison se situe dans la bande de conduction (il faut très peu d'énergie pour les arracher de leur atome donneur) : ils vont donc être très mobiles.

Pour le silicium P, le déplacement de trous se fera en fait par déplacement d'électrons qui seront obligés de venir des autres liaisons covalentes (génération de paires électron-trou), donc de la bande de valence (il faut fournir une énergie relativement élevée pour créer ces paires de porteurs) : ils vont être beaucoup moins mobiles que les électrons libres du silicium N, ce qui explique que la conductivité du silicium P soit plus faible que celle du N.

La conduction est le résultat de trois termes :

- ▶ Conduction par champ électrique : un champ externe va fournir suffisamment d'énergie aux électrons libres (N) ou au trous (P) (en fait, les électrons de valence voisins du trou) pour qu'ils se déplacent. On a une conduction dans un barreau de silicium monocristal (N ou P). La conduction est meilleure dans le N à cause de ce qui a été dit précédemment.
- ▶ Conduction par diffusion (déplacement) des porteurs : elle n'existe pas dans un cristal homogène. Ce phénomène est dû à l'hétérogénéité du matériau (jonction, dopage non homogène) : il y a une hétérogénéité dans la concentration des charges qui se déplacent pour se répartir de façon plus homogène dans le cristal à la manière des gaz.
- ▶ Conduction par création/recombinaison de charges. Ceci concerne les charges libres minoritaires, qui peuvent être créées de diverses manières : émission photonique, avalanche, passage de la barrière de potentiel d'une jonction. Ces charges en excès se recombinent avec les porteurs majoritaires selon une loi exponentielle de constante de temps égale à la durée de vie des porteurs.

4 – Applications

Les applications des semi-conducteurs sont très variées. Elles concernent pour une grande partie le domaine de l'électronique (transistors, diodes, circuits intégrés) puisque ces matériaux offrent la possibilité de contrôler, par divers moyens, la conductivité électrique.

D'autres applications très nombreuses sont liées aux propriétés optiques spécifiques des semi-conducteurs : détecteurs (cellules photo-électriques, photodiodes, photographie, détecteurs CCD), émetteurs (diodes électroluminescentes, laser à injection, écrans fluorescents ou phosphorescents), modulateurs de lumière pour les télécommunications, cellules photovoltaïques pour convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique.

Les semi-conducteurs sont également utilisés comme source de micro-ondes, thermistances, chauffage ou refroidissement thermoélectrique.

2. Cellule photovoltaïque

a. Historique

L'effet photovoltaïque a été découvert par Antoine Becquerel en 1839, Einstein expliqua ce phénomène en 1912 (et obtint le prix Nobel de physique sur ses travaux en 1921). En 1954, trois chercheurs américains (Chapin, Pearson et Price) des laboratoires BELL mirent au point la première cellule photovoltaïque au silicium avec un rendement de 4%. D'abord une curiosité de laboratoire, les cellules photovoltaïques virent leur première application pour obtenir de l'énergie électrique pour un satellite (Vanguard en 1958). Une première maison alimentée par des cellules photovoltaïques fut construite par l'université de Delaware aux États-Unis en 1973. En 1983, l'australien Hans Tholstrup construisit le « Quiet Achiever », première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourant une distance de 4 000 km en Australie.

b. Principe de la cellule photovoltaïque

La cellule photovoltaïque est composée d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la transforme directement en courant électrique. Le principe de fonctionnement de cette cellule fait appel aux propriétés du rayonnement et celles des semi-conducteurs.

L'effet photovoltaïque constitue la conversion directe de l'énergie du rayonnement solaire en énergie électrique. Le terme photovoltaïque vient du grec « phos, photos » qui désigne la lumière et de « voltaïque », mot dérivé du physicien italien Alessandro VOLTA, connu pour ses travaux sur l'électricité.

En effet lorsqu'un matériau est exposé à la lumière du soleil, les atomes exposés au rayonnement sont « bombardés » par les photons constituant la lumière; sous l'action de ce bombardement, les électrons des couches électroniques supérieures (électrons des couches de valence) ont tendance à être « arrachés/décrochés » : si l'électron revient à son état initial, l'agitation de l'électron se traduit par un échauffement du matériau. L'énergie cinétique du photon est transformée en énergie thermique. Par contre, dans les cellules photovoltaïques, une partie des électrons ne revient pas à son état initial. Les électrons « décrochés » créent une tension électrique continue faible. Une partie de l'énergie cinétique des photons est ainsi directement transformée en énergie électrique : c'est l'effet photovoltaïque.

Dans notre cas il faut donc que l'énergie lumineuse soit supérieure à l'énergie nécessaire pour franchir le gap. Dans ce cas, l'électron se retrouve dans la bande de conduction.

Les photons absorbés dont l'énergie est supérieure à l'énergie du gap vont libérer un électron négatif, laissant un « trou » positif derrière lui.

Activité 16



Classifiez-vous une cellule photovoltaïque (ou photopile) comme un récepteur ou comme un générateur ?

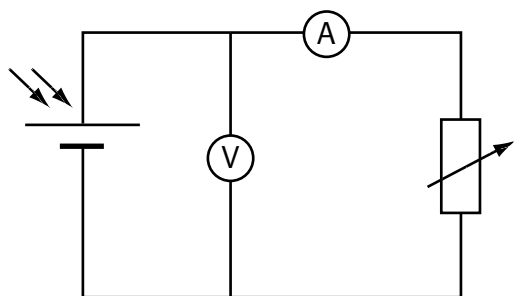
c. Etude expérimentale d'un système photovoltaïque

Document 1 Cellule et panneau photovoltaïque

La cellule individuelle, unité de base d'un système photovoltaïque, ne produit qu'une très faible puissance électrique, typiquement de l'ordre du watt au maximum avec une tension de moins d'un volt. Pour produire plus de puissance, les cellules sont assemblées pour former un module (ou panneau). Les connections en série de plusieurs cellules augmentent la tension pour un même courant, tandis que la mise en parallèle accroît le courant en conservant la tension. La plupart des modules commercialisés sont composés de 36 cellules en silicium cristallin, connectées en série pour des applications en 12 V. La puissance électrique fournie ($P=U.I$) est proportionnelle à la surface du module.

Document 2 Protocole de travaux pratiques

Réaliser le circuit schématisé ci-après.



Placer une lampe halogène à environ 20 cm en face du système photovoltaïque, elle ne doit pas être déplacée pendant la série de mesures.

Noter préalablement la valeur de l'éclairement E en lux en positionnant la cellule photosensible d'un luxmètre à la place du panneau.

Mesurer la tension électrique U et l'intensité du courant électrique I en commençant par une première mesure à vide (R est débranchée), puis en faisant varier R de $1,0\text{ k}\Omega$ à $0\text{ k}\Omega$.

Tracer la caractéristique intensité-tension $I=f(U)$ pour cet éclairement E .

En éloignant la lampe du panneau, on diminue son éclairement ; choisir un éloignement permettant d'obtenir un nouvel éclairement E' environ égal à $E/2$ et refaire les mêmes mesures. Tracer la caractéristique intensité-tension $I=f(U)$ pour cet éclairement E' .

Calculer les puissances électriques P pour un éclairement E et tracer la courbe $P=f(U)$.

Mesurer la surface du système photovoltaïque.

Données : $1\text{ lux} = 1\text{ lumen par mètre carré}$

$1\text{ watt} = 93\text{ lumen}$ pour un rayonnement proche de celui du rayonnement solaire.

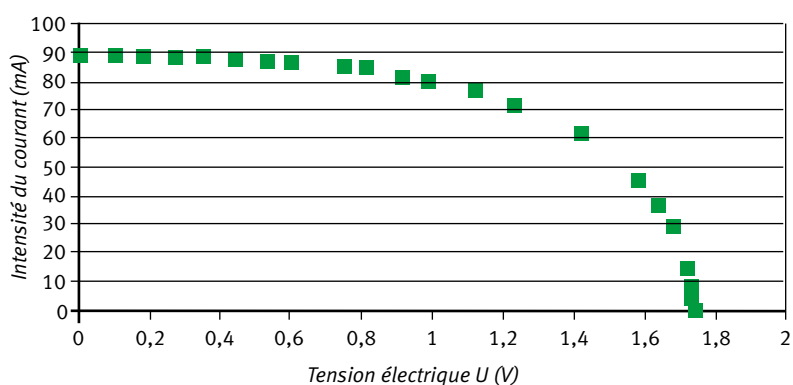
On considérera que la lampe utilisée a un spectre de rayonnements proche de celui du soleil.

Document 3 Résultats du TP

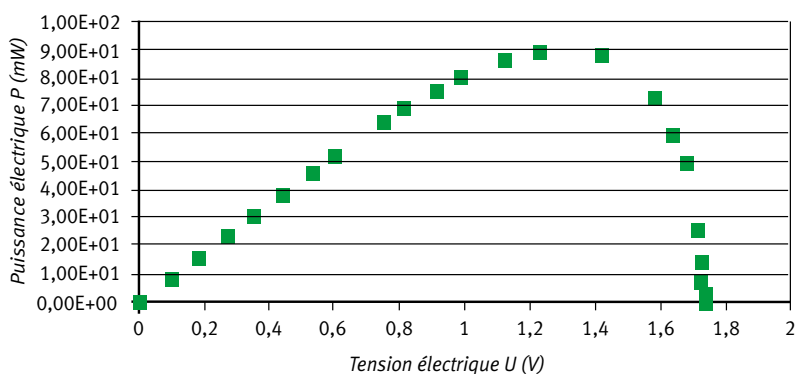
Dimensions du système photovoltaïque : $3,5\text{ cm} \times 4\text{ cm}$.

Résultats pour $E = 40\,000\text{ lux}$.

Caractéristique tension-intensité pour un éclairement E

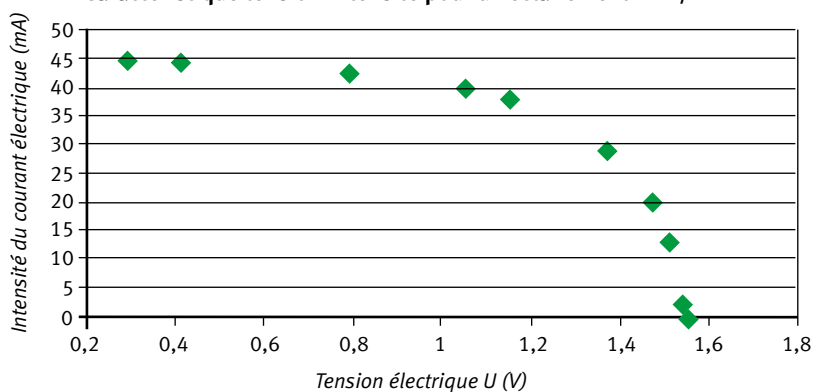


Puissance électrique pour un éclairement E



Résultats pour $E' = E/2 = 20\,000$ lux

Caractéristique tension-intensité pour un éclairement $E' = E/2$



Document 4 Rendement d'un système photovoltaïque

Un générateur de tension constante est un dipôle capable d'imposer une tension constante. Il permet de faire varier le courant jusqu'à une certaine valeur de l'intensité.

Un générateur de courant constant est un dipôle capable d'imposer une intensité constante. Il permet de faire varier la tension électrique jusqu'à une certaine valeur de tension.

Le système photovoltaïque peut fonctionner en générateur de tension dans un premier domaine et en générateur de courant dans un second domaine mais sa puissance électrique et son rendement sont maximum à la limite entre ces deux domaines. Dans le second domaine, il est possible d'utiliser un système photovoltaïque pour mesurer le flux lumineux car le courant de court-circuit est proportionnel au flux lumineux reçu.

Enfin, les modules solaires, exposés au soleil, voient ainsi la température de leur cellule atteindre des valeurs de 65 à 70°C, ce qui amène une baisse de tension de l'ordre de 3 à 4 Volts sur 12 V! L'augmentation de température apporte également une augmentation de l'intensité, mais celle-ci est très faible et ne compense pas, loin s'en faut, la perte de puissance due à la chute de tension.

Activité 17 Questions sur les documents



Analyse de documents :

- 1 De combien de cellules photovoltaïques est constitué le système photovoltaïque utilisé . Préciser le type d'association (série ou dérivation) ?
- 2 À l'aide des courbes tracées dans le document 3, vérifier et expliquer les deux affirmations soulignées dans le document 4. Quel paramètre expérimental pouvant intervenir sur les mesures électriques n'a pas été pris en compte dans le protocole de travaux pratiques du document n°2.

Problème scientifique :

- 3 Déterminer le rendement r du système photovoltaïque défini comme le rapport de la puissance électrique maximale P_M fournie sur la puissance lumineuse P_L reçue.

3. Les supraconducteurs

a. Définition

La supraconductivité est la propriété que possèdent certains matériaux de conduire le courant électrique sans résistance à condition que leur température soit inférieure à une certaine valeur appelée **température critique** (T_c). Ils s'opposent également à tout champ magnétique externe. Ce phénomène est aujourd'hui un enjeu international de première importance. De nombreux laboratoires sont en compétition à travers le monde pour découvrir des matériaux supraconducteurs à température ambiante. Depuis 10 ans, le phénomène n'est plus confiné aux températures très basses et l'on manque d'une théorie expliquant ces nouvelles performances.

b. historique

Tout commença en 1911 par une découverte fortuite. Gilles HOLST, un élève du laboratoire du physicien hollandais Kamerlingh ONNES, travaillant sur l'étude de la résistivité du mercure à la température de liquéfaction de l'hélium, découvrit qu'elle s'annulait en dessous de 4,15 K. Ce même laboratoire accumulait les succès : trois années auparavant, on y avait réussi la première liquéfaction de l'hélium, atteignant alors la plus basse des températures connues : 4,2 K (soit $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$).

On étudia tous les corps simples, et notamment les métaux qui se présentaient comme les meilleurs candidats supraconducteurs. Malheureusement, on s'aperçut que tous n'étaient pas supraconducteurs ; plus étonnant encore, les meilleurs métaux (cuivre, or, argent) ne présentaient aucune trace de supraconductivité !

Rapidement, une liste des éléments susceptibles d'être supraconducteurs fut établie. Le niobium possédant la plus haute température critique ($T_c = 9,2\text{ K}$), on chercha à obtenir des alliages à base de niobium. Aussi, parmi les composants « classiques » aux plus hautes températures, on trouve souvent des alliages contenant cet élément. Le nitrure de niobium (NbN) avec 17,3 K et le composé intermétallique Nb₃Ge avec 23,3 K (il détint le record jusqu'en 1986) en sont de très bons exemples. En avril 1986, le record était battu. En effet, deux chercheurs d'IBM à Zurich, Johannes BEDNORZ et Alex MÜLLER, finirent par découvrir un nouveau composé à base de baryum, lanthane, cuivre et oxygène (que l'on notera Ba-La-Cu-O), un oxyde, qui devenait supraconducteur en dessous de 34 K !

Mais ce n'était qu'un début : 9 mois après, un composé à base de Y-Ba-Cu-O avec 92 K, puis en 1988 un autre à base de Tl-Sr-Ca-Cu-O avec quelque 125 K furent découverts. Le monde scientifique exultait !

La barrière de la température de liquéfaction de l'azote (77 K, $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) était largement dépassée.

Une nouvelle vague de recherche frénétique s'emparait du monde scientifique. Tous les espoirs de voir un supraconducteur à température ambiante se réveillaient : les oxydes supraconducteurs se révélaient de très bons candidats avec de hautes températures critiques. Mais de nouveaux problèmes se présentaient. Dans la forme céramique la plus facile à préparer, ces oxydes supraconducteurs à « haute » température voyaient leurs capacités supraconductrices bridées par un courant critique I_c décevant. Le gain en température ne se traduisait pas vraiment par un gain en performances...

Aujourd'hui, la « course aux températures critiques » s'essouffle quelque peu au profit d'un souci de compréhension des phénomènes physiques au niveau atomique. Le record de température critique atteint aujourd'hui 164 K

(-109°C) avec des composés au mercure sous hautes pressions ; un facteur 7 a été gagné en 10 ans et on ne désespère pas d'obtenir des supraconducteurs à la température ambiante.

Remarque

Le comportement particulier en présence d'un champ magnétique (diamagnétisme) d'un supraconducteur peut être mis en évidence par une expérience spectaculaire.



Le comportement particulier en présence d'un champ magnétique (diamagnétisme) d'un supraconducteur peut être mis en évidence par une expérience spectaculaire. Si un petit aimant est placé au-dessus d'un supraconducteur, on observe qu'il est en « *lévitation* » au-dessus du supraconducteur. L'intense diamagnétisme du supraconducteur repousse l'aimant, lui permettant ainsi de rester en suspension dans l'air.

c. Mais qu'est-ce qui fait l'intérêt des supraconducteurs ?

Les conducteurs classiques, le cuivre par exemple, couramment utilisés aujourd'hui remplissent parfaitement leurs fonctions. Mais ils s'échauffent (pertes par effet Joule), et ce phénomène de pertes est incontournable. Cet échauffement peut même dans certains cas causer la perte pure et simple du conducteur, c'est le « fusible ». De plus, les circuits magnétiques classiques ont deux principales limitations : l'induction magnétique créée est limitée (2 teslas), et leurs poids et encombrement sont plutôt contraignants. Une autre grandeur importante se trouve aussi limitée dans les machines électriques classiques : le couple, lequel est directement lié à la densité linéique de courant. Or cette dernière se trouve fortement limitée par les pertes par effet Joule. On voit tout de suite l'intérêt des machines supraconductrices et les enjeux qu'elles représentent. Bien que l'industrie électrique ne soit pas prête à adopter cette nouvelle technologie des supraconducteurs qui constitue pour elle un grand changement, il existe déjà plusieurs applications de la supraconductivité. La supraconductivité se retrouve dans plusieurs domaines, entre autres dans de nombreux domaines de recherche, en **fusion nucléaire** par exemple, en **imagerie médicale par résonance magnétique**, dans le **stockage d'énergie électrique** (les anneaux de stockage), dans les **transports** (trains à lévitation magnétique mais aussi propulsion magnétohydrodynamique).

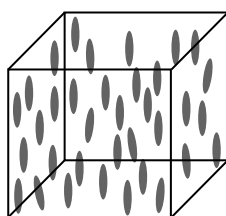
Ces applications constituent des applications à grande échelle, car on entre dans le domaine industriel, avec toutes les conséquences économiques que cela implique.

La supraconductivité a encore de beaux jours devant elle, tant l'intérêt des chercheurs pour ce type de matériau ne cesse de croître. Aucune théorie satisfaisante n'existe à l'heure actuelle et les matériaux céramiques nous réservent encore de nombreuses surprises. Ainsi la découverte récente de propriétés supraconductrices dans un matériau de formulation simple MgB_2 , dont les caractéristiques physiques et chimiques constituent un nouveau défi dans la compréhension de ce phénomène très étrange mais combien envoûtant, relance l'intérêt des chercheurs et des industriels.

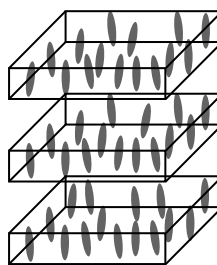
4. Cristaux liquides

Habituellement, dans un cristal, les molécules n'ont ni la liberté de se déplacer ni celle de tourner sur elles-mêmes (sauf dans les cristaux dits « plastiques »). Leurs degrés de liberté de translation et de rotation sont gelés. En revanche, dans un liquide ordinaire, les molécules sont libres de tous leurs mouvements. C'est à la fin du XIX^e siècle que l'on découvrit certains liquides qui cristallisaient

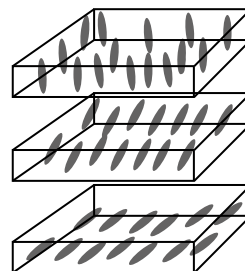
en passant par plusieurs états intermédiaires bien définis. Leurs molécules ne perdent leurs différentes libertés qu'en plusieurs étapes successives. Ces états intermédiaires sont des cristaux liquides de différentes sortes, que Georges Friedel a classés en 1922 dans son célèbre article sur « les états mésomorphes de la matière ». On en connaît aujourd'hui plusieurs dizaines de types différents, appelés « smectiques », « nématiques », « cholestériques » ... et correspondant à différentes symétries possibles, mais il pourrait y en avoir beaucoup d'autres (figures suivantes).



Les nématiques



Les smectiques



Les cholestériques

Les cristaux liquides les plus simples sont constitués de molécules en forme de bâtonnets ou de disques. Ces molécules peuvent s'aligner spontanément (structures nématiques ou cholestériques). Dans certains cas elles peuvent aussi ordonner leurs positions selon une direction de l'espace (structures smectiques).

Beaucoup de ces cristaux liquides sont constitués de molécules en forme de bâtonnets allongés. Leurs applications utilisent la sensibilité de leur arrangement à la présence de parois et à l'application d'un champ électrique. En l'absence de paroi ou de champ extérieur, toutes les directions de l'espace seraient équivalentes et cela ne coûterait aucune énergie de changer en bloc l'orientation des molécules. Des traitements appropriés des parois permettent d'orienter les molécules de façon uniforme dans les cas les plus simples, torsadée dans la plupart des applications commerciales. Pour l'affichage, on joue alors sur l'antagonisme entre l'effet des parois et celui d'un champ électrique. Au delà d'un certain seuil, le champ fait basculer l'orientation des molécules, et si l'on regarde ce cristal liquide à travers un polariseur, il change d'aspect.

Activité 18



Il existe de nombreuses phases pour les cristaux liquides que l'on peut répertorier dans 3 grandes « familles » : smectique, nématique et cholestérique. Associer, à une famille, une proposition à l'aide des documents du cours.

Proposition 1 : c'est la plus employée pour les applications en électronique. Elle est caractérisée par l'absence d'ordre de position. Seul un ordre d'orientation est présent et une direction moyenne est définie.

Proposition 2 : elle rejoint la phase nématique mais en plus, son vecteur directeur possède une orientation périodique hélicoïdale ce qui est très intéressant pour les applications en électronique.

Proposition 3 : elle possède un ordre de position à une seule dimension, le matériau étant stratifié en couches pouvant glisser les unes par rapport aux autres. Dans chacune des couches, les molécules possèdent la même orientation.

Malgré ses évidents succès, un tel procédé d'affichage souffre d'un double défaut : d'une part, la réponse du cristal liquide est lente, d'autre part, le seuil n'est pas aussi précis qu'on le souhaiterait. C'est un problème sérieux pour les moniteurs d'ordinateurs ou la télévision de haute définition car l'affichage doit y être rapide. La lenteur est liée au fait que la restauration de la direction initiale, après coupure du champ électrique, s'effectue par déplacement des particules partant des surfaces. L'obtention de temps rapides nécessite donc l'utilisation de films d'épaisseur de l'ordre du micromètre ou en-dessous, mais ceci coûte très cher si les écrans sont grands. En pratique, les deux problèmes sont résolus en mettant un transistor derrière chaque pixel : le seuil et la rapidité sont donnés par le transistor. Des solutions alternatives se dessinent avec l'utilisation de cristaux liquides ferroélectriques ou anti-ferroélectriques, c'est-à-dire où des charges électriques sont disposées de manière ordonnée. Les réponses sont plus rapides, mais la nécessité d'utiliser des systèmes d'épaisseur de l'ordre du micromètre demeure. La difficulté réside dans la maîtrise des surfaces, dont la technologie et la compréhension fondamentale progressent. La majeure partie des applications des cristaux liquides concerne l'électronique mais, en incluant des cristaux liquides dans un film polymère, on envisage aussi de fabriquer des écrans souples, dont la taille pourrait être assez grande pour l'affichage dans les lieux publics, ou qui pourraient permettre la production de vitres ou parois à transmission variable. Ce domaine exige une connaissance interdisciplinaire des polymères et des cristaux liquides, et tout est loin d'être élucidé. On souhaite ainsi comprendre l'effet du désordre des parois sur la texture du cristal liquide, par exemple des élastomères cristaux liquides. Certaines associations de deux types de monomères, appelées «co-polymères», présentent parfois des propriétés très originales que théoriciens et chimistes de synthèse tentent de prévoir. Enfin, à l'interface avec la biologie, l'étude d'objets biologiques tels que les filaments du cytosquelette en présence de protéines sera très utile pour fournir des points de repère à la biologie cellulaire. Inversement, la synthèse de cristaux liquides capables d'effectuer une fonction particulière, pourra s'inspirer de la biologie et fournira de nombreux sujets de réflexion à la physique.



Pour conclure

Résumé du chapitre

Les atomes sont constitués de noyaux et d'électrons qui gravitent autour. Pour qu'un matériau conduise l'électricité il faut que des électrons soient capables de se déplacer. Les électrons possèdent une certaine quantité d'énergie qui est quantifiée. Il existe donc des niveaux d'énergie auxquels appartiennent les électrons.



Un semi conducteur est constitué par un réseau cristallin de matériau très pur. On utilise soit des éléments du tableau périodique possédant chacun 4 électrons de valence, soit des combinaisons de matériaux qui possèdent 3 et 5 électrons de valence. Les atomes sont liés entre eux par des liaisons covalentes. Le silicium (Si) est le matériau le plus utilisé actuellement pour la fabrication des composants électroniques. Les semi-conducteurs ont une résistivité électrique ρ intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants. Les semi conducteurs intrinsèques n'ont pas une grande utilité en tant que tels; ils servent de base aux semi conducteurs dopés : on y rajoute des impuretés pour modifier leur comportement. Il existe deux types de semi-conducteurs extrinsèques : de type N ou de type P.

La cellule photovoltaïque est composée d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la transforme directement en courant électrique. Le principe de fonctionnement de cette cellule fait appel aux propriétés du rayonnement et celles des semi-conducteurs.

La supraconductivité est la propriété que possèdent certains matériaux de conduire le courant électrique sans résistance à condition que leur température soit inférieure à une certaine valeur appelée température critique (T_c). Ils s'opposent également à tout champ magnétique externe. Ce phénomène est aujourd'hui un enjeu international de première importance.

C'est à la fin du XIX^e siècle que l'on découvrit certains liquides qui cristallisaient en passant par plusieurs états intermédiaires bien définis. Leurs molécules ne perdent leurs différentes libertés qu'en plusieurs étapes successives. Ces états intermédiaires sont des cristaux liquides de différentes sortes, que Georges Friedel a classés en 1922 dans son célèbre article sur « les états mésomorphes de la matière ».

Exercices d'apprentissage

Exercice 12 Diode électroluminescente (DEL)

Les DEL sont en train de révolutionner l'éclairage. Il s'agit d'une diode un peu particulière, qui a la propriété d'émettre de la lumière lorsqu'un courant le parcourt. Leur gros avantage est leur durée de vie (50 000 heures) , très supérieure à celle d'une lampe à incandescence.

Les diodes semi-conductrices utilisées de façon classique en électronique sont des composants à base de silicium. Plus récemment, l'électronique rapide a fait appel à des matériaux plus complexes, notamment à l'arséniure de gallium (AsGa). Ces matériaux possèdent une propriété supplémentaire par rapport au silicium : une jonction PN, c'est-à-dire l'assemblage de deux régions du même matériau dopées différemment, peut émettre de la lumière lorsqu'elle est polarisée en direct. Cette lumière est monochromatique et est caractéristique du matériau utilisé.

Pour réaliser de l'arséniure de gallium AsGa dopé N, on a incorporé, à de l'arséniure de gallium pur, du silicium Si, à raison de $N_D = 1,5 \times 10^{21}$ atomes de silicium par m^3 d'arséniure de gallium. On suppose que les atomes de silicium sont régulièrement répartis dans le cristal d'arséniure de gallium.

- ① Calculer le nombre de moles d'arséniure de gallium par m^3 .
- ② Pour un volume donné d'arséniure de gallium de type N, calculer le rapport du nombre de moles d'arséniure de gallium au nombre de moles d'atomes de silicium.
- ③ Évaluer numériquement la masse de silicium à incorporer à 1 kg d'arséniure de gallium pour obtenir la concentration N_D indiquée pour l'arséniure de gallium de type N.

► Données $M_{(\text{Si})} = 28 \text{ g.mol}^{-1}$ $N_a = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ $\rho_{\text{AsGa}} = 5318 \text{ kg.m}^{-3}$

Exercice 13 Type-bac Étude de documents Installation photovoltaïque

Un capteur photovoltaïque peut être défini par sa surface et son rendement de conversion mais en général, c'est sa puissance crête, noté P_c , qui est la principale caractéristique donnée par les fabricants. La puissance crête d'un capteur photovoltaïque est la puissance électrique qu'il peut fournir sur une charge optimale sous un éclairement perpendiculaire de 1 kW/m^2 (spectre AM1,5) avec une température de cellules de 25°C (parfois 28°C dans les spécifications). La puissance crête s'exprime en kilowatt crête (ou kWc) mais pour être plus précis, il s'agit de puissance électrique par un éclairement lumineux donc en kW électrique par kW/m^2 lumineux.

L'éclairement E est la puissance lumineuse reçue par unité de surface en kW/m^2 : celle-ci varie de zéro (la nuit) à une valeur maximum de environ 1 kW/m^2 (à midi). L'irradiation est l'éclairement lumineux cumulé sur une durée comme l'année ou le jour. L'irradiation s'exprime en kWh/m^2 , ce qui correspond à un certain nombre d'heures sous un éclairement de 1 kW/m^2 . La puissance crête que délivre un module photovoltaïque est justement définie pour cet éclairement. Ce nombre d'heures sous une irradiance de 1 kW/m^2 multiplié par la puissance crête correspond à l'énergie électrique produite, d'où les formules suivantes : La puissance électrique P_{el} (en kW) que peut fournir un capteur photovoltaïque de puissance crête au nominal en fonction de l'irradiance I_r (en kW/m^2) se calcule comme suit :

$$P_{el} \text{ (en kW)} = P_c \text{ (en kWc / } 1 \text{ kW/m}^2) \times I_r \text{ (en kW/m}^2)$$

L'énergie électrique E_a produite par an (en kWh/an) en fonction de l'irradiation annuelle I_{ra} (en $\text{kWh/m}^2.\text{an}$) se calcule comme suit :

$$E_a \text{ (en kWh/an)} = P_c \text{ (en kWc / } 1 \text{ kW/m}^2) \times I_{ra} \text{ (en kWh/m}^2.\text{an)}$$

- Note La formule analogue peut être utilisée pour un jour, pour un mois ou toute autre durée.

L'avantage de ces deux formules est de ne pas tenir compte de la surface et du rendement du capteur photovoltaïque. L'utilisation de la puissance crête permet d'appréhender rapidement la puissance et l'énergie délivrée lorsque l'on n'a pas besoin de précision.

Exemple d'applications (sans tenir compte des pertes)

Un capteur photovoltaïque de puissance nominale P_c de 1000 Wc est soumis à une irradiance I_r de 800 W/m² incidente dans le plan du capteur.

- 1 Quelle est la puissance électrique délivrée par ce capteur ?
- 2 Si l'irradiation annuelle I_{ra} incidente dans le plan du capteur est de 1 000 kWh/m².an (Ville de Lille sur un plan horizontal), quelle est l'énergie délivrée par ce capteur de puissance nominal P_c de 1 000 Wc ?

Le gisement solaire tenant compte des conditions climatiques est consultable dans différents documents comme l'Atlas Solaire Français (de P. Claux, R. Gilles, A. Pessio, M. Raoust, PYC édition) ou avec certains logiciels comme Météonorm (www.meteotest.ch). Celui-ci est fonction du lieu (de la latitude) de l'orientation du plan des modules photovoltaïques par rapport au sud ainsi que de l'inclinaison par rapport à l'horizontale.

Le tableau ci-dessous donne pour différentes inclinaisons et différentes orientations l'irradiation solaire annuelle par mètre carré à Lille, Lyon et Nice :

I_{ra} : irradiation annuelle en kWh/m².an

Inclinaison	Lille (lat=50,5°C)			Lyon (lat=45,7°C)			Nice (lat=42,6°C)		
	Sud	SE/SO	E/O	Sud	SE/SO	E/O	Sud	SE/SO	E/O
0° (H)	1053			1307			1541		
30°	1152	1113	1000	1416	1371	1235	1760	1656	1454
45°	1130	1083	947	1379	1325	1161	1704	1615	1366
60°	1052	1014	873	1278	1231	1065	1592	1509	1253
90° (V)	798	779	673	924	925	812	1162	1140	957

Pour les trois villes, la plus forte irradiation annuelle correspond à une orientation plein sud et une inclinaison de 30° (30° n'est pas forcément l'inclinaison optimum, celle-ci dépend entre autre de la latitude). Cela se comprend aisément puisque les conditions sont favorables en été (maximum d'ensoleillement), moment où le soleil est le plus haut dans le ciel et où l'irradiation est maximum pour un plan perpendiculaire aux rayons du soleil. On remarque que si l'orientation varie de plus ou moins 45° autour du sud et si l'inclinaison varie de +/- 30° autour de l'inclinaison de 30°, l'irradiation annuelle ne chute pas de plus de 10%. Cela signifie qu'une orientation plein sud et une inclinaison de 30° ne sont pas des impératifs et qu'une certaine liberté existe pour s'adapter à l'orientation et à l'inclinaison des toitures où sont intégrés les modules photovoltaïques.

Dans le cas où l'énergie électrique est réinjectée dans le réseau, un facteur de conversion doit être appliqué pour tenir compte de différentes pertes (convertisseur DC/AC, perte en puissance dans le module photovoltaïque du à l'élévation en température par exposition au rayonnement solaire). Déterminé expérimentalement sur un panel d'installations, ce facteur de conversion, noté

K, a pour valeur moyenne 0,75 (sans unité, ce coefficient varie de 0,8 pour des modules PV bien ventilés à 0,7 si ils sont mal ventilés).

La puissance électrique P_{el} (en kW) réinjectée dans le réseau par un système photovoltaïque de puissance crête P_c en fonction de l'irradiance I_r (en kW/m²) se calcule comme suit :

$$P_{el} \text{ (en kWh)} = K \times P_c \text{ (en kWc/1 kWm}^2\text{)} \times I_r \text{ (en kW/m}^2\text{)}$$

De même, l'énergie électrique E_a (en kWh/an) réinjectée dans le réseau par un système photovoltaïque de puissance crête P_c en fonction de l'irradiation annuelle I_r (en kWh/m².an) se calcule comme suit :

$$E_a \text{ (en kWh/an)} = K \times P_c \text{ (en kWc / 1 kW/m}^2\text{)} \times I_{ra} \text{ (en kWh/m}^2\text{.an)}$$

- **Note** La formule analogue peut être utilisée pour un jour, un mois ou toute autre durée.

Ces formules approximatives sont valables pour un pré-dimensionnement. Pour obtenir de meilleures précisions, il sera nécessaire de se procurer les caractéristiques des capteurs photovoltaïques et du convertisseur DC/AC ainsi que les conditions météorologiques sur l'année du lieu (ensoleillement et température). Il existe des logiciels de simulations qui permettent de simuler plus ou moins précisément la production en énergie électrique d'une installation photovoltaïque.

Problème à résoudre

Un capteur photovoltaïque de 1 kWc de puissance nominale est intégré à la toiture d'une maison à Lyon. Cette toiture est orientée vers le sud est avec une inclinaison de 30°C par rapport au plan de l'horizontal. Quelle énergie peut-on espérer délivrer au réseau par an ?

Pour la France, on retient les valeurs moyennes suivantes : un système photovoltaïque relié au réseau de puissance nominale 1 kWc (capteur photovoltaïque de surface de 10 m² et de rendement de 10%) délivre une énergie de 1 000 kWh électrique par an.

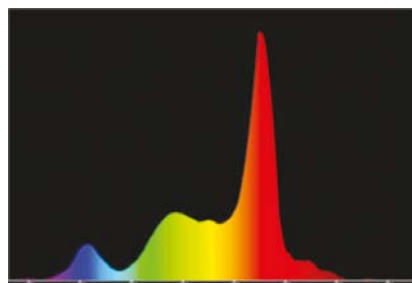
Exercice 14 Type-bac Détermination de l'énergie E_g de gap (ou simplement « gap »)

Document 1 Une DEL (diode électroluminescente) peut émettre de la lumière lorsqu'elle est polarisée en direct. Cette lumière est monochromatique et est caractéristique du matériau utilisé.

Document 2 La longueur d'onde moyenne λ_m (en m) du rayonnement produit et le gap E_g (en J) sont reliés par : $\lambda_m = \frac{h \cdot c}{E_g}$
Constante de Planck : $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Document 3 Spectre d'émission d'une LED émettant une lumière colorée.
On peut lire : $\lambda_m = 620 \text{ nm}$



Document 4 $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Document 5 GAP de différents matériaux semi-conducteurs :

Germanium : 0,7eV Silicium : 1,1eV GaAs : 1,4eV GaP : 2eV CdS : 2,4eV

Question

Quel est le matériau semi-conducteur dans cette DEL ?

Exercice 15 Type-bac Dimensionnement d'une installation photovoltaïque sur un site autonome

Dans le cas d'un système photovoltaïque alimentant en énergie électrique un site autonome, ce qui compte, c'est d'assurer la production électrique tout au long de l'année et de garantir un approvisionnement en énergie électrique correspondant à la demande journalière prédéfinie. Le gisement solaire est fonction du lieu (et de sa latitude), des conditions climatiques, de l'orientation du plan des modules photovoltaïques, ainsi que de l'inclinaison par rapport à l'horizontale et bien sûr de l'époque de l'année.

Le tableau ci-dessous donne pour différentes inclinaisons et une orientation sud l'irradiation solaire journalière par mètre carré pour différents mois à Nice :

Iri : irradiation journalière à Nice (lat=42,6°), orientation sud, en kWh/m².j

Inclinaison	jan.	fév.	mars	avr.	mai	juin	juil.	août	sept.	oct.	nov.	déc.
0° (H)	1,61	2,47	3,68	5,22	6,27	6,93	7,34	6,23	4,60	3,07	1,84	1,41
30°	2,62	3,44	4,46	5,60	6,45	6,51	6,99	6,46	5,38	4,11	2,79	2,38
45°	2,93	3,66	4,52	5,39	5,70	5,93	6,40	6,08	5,37	4,31	3,05	2,69
60°	3,07	3,70	4,35	4,91	5,01	5,07	5,49	5,41	5,07	4,29	3,15	2,84
90° (V)	2,84	3,18	3,39	3,35	3,10	2,95	3,13	3,49	3,74	3,57	2,82	2,66

(H : horizontal ; V : vertical)

Pour la ville de Nice, l'inclinaison des capteurs photovoltaïques offrant la plus forte irradiation journalière sur le mois le moins ensoleillé (qui est dans notre cas le mois de décembre) est de 60° (ce qui est aussi le cas pour Lille et Lyon) avec une orientation plein sud. Cela se comprend puisque cette inclinaison permet d'avoir un plan capteur perpendiculaire aux rayons du soleil dans le mois le plus défavorable.

On remarque que si l'inclinaison varie de 45 à 90°, l'irradiation journalière de décembre ne chute pas de plus de 10% ce qui offre une certaine liberté. Il faut aussi savoir que l'orientation (fixe dans le tableau précédent) est un paramètre aussi sensible que l'inclinaison, puisque changer celle-ci de 45° par rapport au sud diminue de 20% l'irradiation journalière en décembre.

De manière générale, une orientation sud et une inclinaison de 60° par rapport à l'horizontal des modules photovoltaïques seront à privilégier pour maximiser l'énergie reçue durant le mois le plus défavorable, en général décembre pour la France.

Dans le cas d'une installation photovoltaïque pour un site autonome, l'énergie électrique issue des capteurs photovoltaïques est stockée dans des batteries, puis utilisée en temps différé. Un facteur de conversion est appliqué pour tenir compte de différentes pertes (convertisseur, perte dans les modules photovoltaïques) dont celle dans les batteries. Déterminé expérimentalement, ce facteur de conversion (noté K) a pour valeur en général 0,6 (sans unité).

La puissance crête des capteurs photovoltaïques est à déterminer en fonction des besoins E_j (en kWh/an) en énergie électrique et de l'irradiation annuelle $I_{rj \text{ min}}$ (en kWh/m².an) dans le cas le plus défavorable, elle se calcule comme suit :

$$P_c \left(\text{en } \frac{\text{kWc}}{1 \text{ kWh/m}^2} \right) = \frac{E_j \text{ (en kWh/j)}}{K \times I_{rj \text{ min}} \text{ (en kWh/m}^2 \cdot \text{j)}}$$

L'irradiation moyenne journalière $I_{rj \text{ min}}$ durant le mois de décembre est une moyenne sur le mois, c'est-à-dire qu'il peut s'écouler plusieurs jours où la valeur de l'irradiation journalière est quasiment nulle suivant les conditions météorologiques. Dans ce cas, les besoins en énergie électrique doivent être fournis par des batteries. Celles-ci se chargeront durant les journées ensoleillées.

La capacité Q_{bat} des batteries se calcule en fonction des besoins journaliers E_j en énergie électrique, du nombre de jours J de stockage désirés et d'un facteur K_b pour les différentes pertes (en première estimation, $K_b = 0,7$), par la formule ci-après :

$$Q_{\text{bat}} \text{ (en kWh)} = E_j \text{ (en kWh/j)} \times J \text{ (en jour)} / K_b$$

Attention, pour assurer une bonne durée de vie aux batteries, celles-ci ne doivent pas être chargées avec un courant trop important, ni surchargées ou déchargées avec un courant trop important, ni déchargées trop profondément. D'où la nécessité d'utiliser un régulateur pour éviter les surcharges et les décharges profondes. Les fabricants de batteries garantissent la durée de vie (nombre de cycle charge/décharge) en fonction de leur utilisation, et de règles d'usage comme par exemple, celle de ne pas dépasser une certaine profondeur de décharge. En général, pour assurer une bonne durée de vie aux batteries, entre 5 et 7 ans pour des batteries spécifiques au solaire, il est de mise de ne pas décharger les batteries de plus de 20% de leur capacité ou mieux, 10% et de ne pas dépasser 80% de la décharge possible. La puissance électrique délivrée au site à électrifier ne dépend pas donc pas uniquement de la puissance délivrée par le module photovoltaïque mais aussi des caractéristiques des batteries, notamment de la puissance que celles-ci peuvent fournir.

- **Note** Ce type de système assure les besoins en énergie sur toute l'année (sauf s'il y a plus de jour sans soleil que l'autonomie prévue) puisque qu'il est dimensionné

pour le mois de décembre. Durant tous les autres mois, il y a surproduction d'énergie électrique. Cette énergie non utilisée peut être du même ordre de grandeur voire supérieure à celle consommée. Une solution pour éviter cette non utilisation d'énergie serait de faire un stockage saisonnier (été pour hiver) mais cela conduirait à une capacité des batteries énorme non réaliste (sauf dans certains cas pour de très petites installations). Injecter dans le réseau si on le peut est préférable !

Problème à résoudre

On souhaite électrifier un site autonome situé près de Nice. Le module photovoltaïque sera orienté vers le sud avec une inclinaison de 60° . Le besoin en énergie électrique est de 4 kWh par jour (1 500 kWh/an). L'autonomie voulue est de 10 jours.

❶ Quelle doit être la puissance crête des modules photovoltaïques ?

(Prendre 2,4 kWc ou plus suivant la combinaison de modules PV choisis et la marge souhaitée)

❷ Quelle est la capacité nécessaire en batteries (en prenant $K_b = 0,7$) ?

Exercice 16 Panneaux photovoltaïques

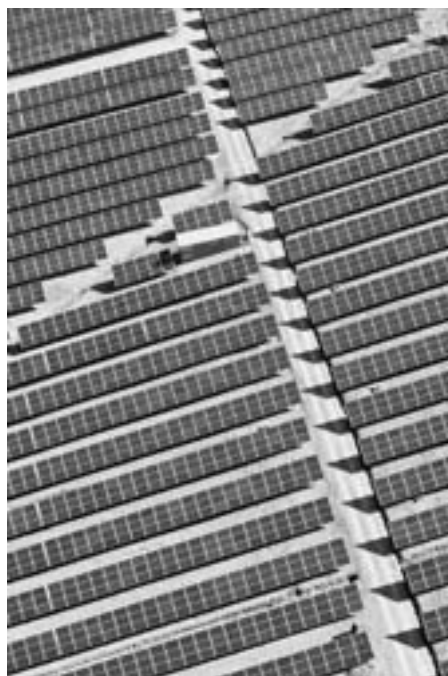
Contextualisation

Le Portugal a construit en 2006 à Moura la plus grande centrale solaire photovoltaïque du monde, avec 350 000 panneaux solaires installés sur 114 hectares et une capacité de production de 62 mégawatts (à comparer aux 1 500 mégawatts produits par un réacteur nucléaire).

Problématique

La production d'électricité au moyen de panneaux solaires photovoltaïques est en plein essor. Sachant que la production française d'électricité a été, en 2009, de l'ordre de 520 TW.h = $520 \cdot 10^9$ kW.h, on cherche à résoudre le problème suivant :

Pourrait-on produire l'électricité en France uniquement avec des panneaux solaires photovoltaïques ?



© Bertrand BODIN/ONLY FRANCE/AFP.

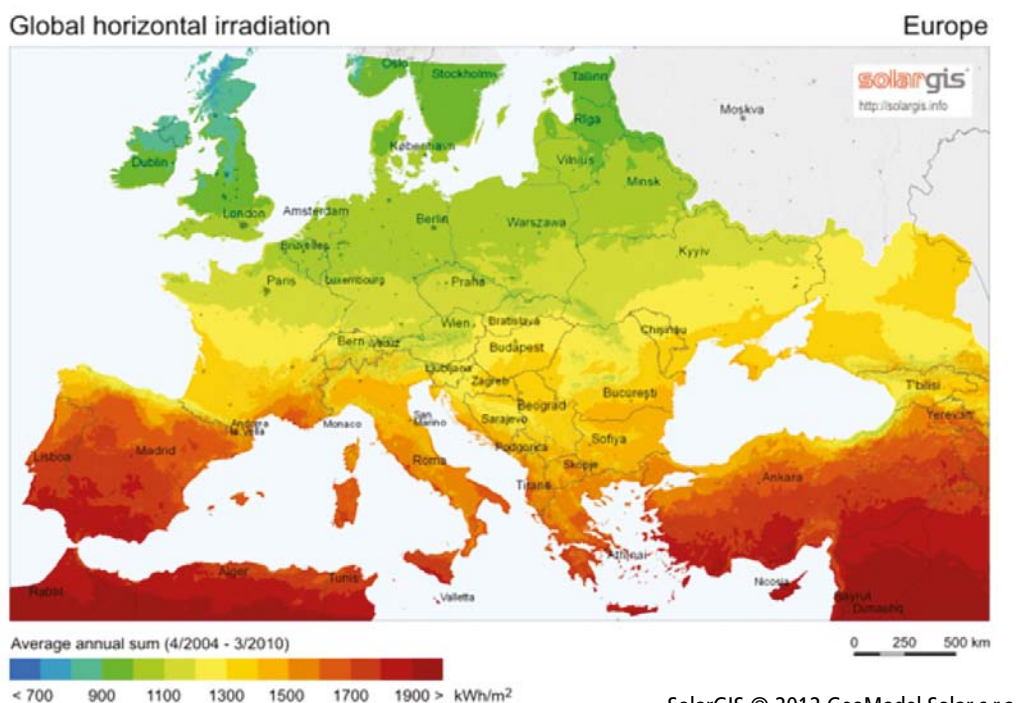
En tant que jeune ingénieur, vous êtes en charge du projet. Pour vous aider à « répondre » à la question de façon argumentée, vos collaborateurs ont collecté un certain nombre d'informations utiles qu'ils ont consignées dans un rapport fourni en **dossier annexe**.

Dossier annexe

Document 1 Ensoleillement

La carte ci-dessous indique la répartition de l'ensoleillement en Europe. L'ensoleillement est l'énergie reçue par une surface de 1 mètre carré pendant une année. Il s'exprime usuellement en kW.h.m^{-2} ($1 \text{ kW.h} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$).

Superficie de la France : $550\,000 \text{ km}^2$



Document 2 Panneaux solaires photovoltaïques :



Les panneaux sont généralement des parallélépipèdes rectangles rigides minces (quelques centimètres d'épaisseur), dont la longueur et la largeur sont de l'ordre du mètre, et une masse de l'ordre de la dizaine de kg. Leur rendement est un peu plus faible que celui des cellules qui les constituent, du fait des pertes électriques internes et des surfaces non couvertes ; soit un rendement de 10 à 20 %.

5

Nouveaux matériaux

Matériaux composites, céramiques, biocompatibles, nanostructurés, textiles innovants

Objectifs d'apprentissage

- ▶ Manifester sa compréhension de textes documentaires.
- ▶ Savoir calculer, utiliser une formule.
- ▶ Recueillir et exploiter des informations pour relier les propriétés physiques d'un matériau à sa structure microscopique.
- ▶ Mobiliser ses connaissances
- ▶ Rechercher, extraire, organiser des informations utiles
- ▶ Formuler des hypothèses
- ▶ Raisonner, argumenter, démontrer
- ▶ Recueillir et exploiter des informations sur un aspect de la nanochimie (nanotubes de carbone, nanomédicaments, nanoparticules métalliques, etc.).

Avertissement

Toutes les notions abordées dans le cours ne sont pas à connaître. Par contre, vous devez être capable de réaliser les activités et les exercices.

A

Pour débiter

Questionnement



- ▶ Les avions Boeing 787 et l'airbus A350 comportent 50% de matériaux composites : que sont les matériaux composites ?
- ▶ Les chercheurs travaillent actuellement sur des verres auto-nettoyants.
- ▶ Certains matériaux peuvent être placés dans le corps humain : quelles doivent être leurs propriétés ?



- le Gore-Tex est un textile utilisé pour certains vêtements de sport : il laisse passer la transpiration , mais est imperméable à l'eau de pluie. Pourquoi ?
- Les nanosciences ont permis des découvertes importantes. Quel intérêt a-t-on de travailler sur des objets nanométriques ?



B

Pour apprendre

1. Les verres, matériaux amorphes

Dans le langage courant, le verre est un matériau transparent et fragile (bien connu depuis l'Antiquité).

Du point de vue scientifique, c'est plus compliqué. Par exemple, selon la norme ASTM de 1945 : « Un verre est un produit inorganique de fusion qui a été refroidi pour former un solide sans cristalliser. »

Cette définition doit encore être étendue car :

- des matériaux organiques peuvent former des verres. Les polymères amorphes comme le polycarbonate ou le polyméthacrylate de méthyle (PMMA ou Plexiglass®) sont souvent appelés « verres organiques ».
- on connaît des verres métalliques.

Remarque

Ne pas hésiter à faire l'exercice 7 du chapitre 7 (« Pour clore la séquence »)

Activité 19 Verre « cristal »



L'appellation « cristal » désigne une variété de verre qui contient, d'après une norme européenne, au moins 24% d'oxyde de plomb. Ce composé a pour effet d'améliorer la dureté et l'éclat du verre obtenu après refroidissement.

- 1 En quoi l'appellation « verre en cristal » est-elle surprenante pour les scientifiques ?
- 2 Afin de déterminer si une boule de diamètre $d = 15$ cm est en verre ordinaire ou en cristal, on détermine sa masse : on trouve $m = 4,4$ kg. Avec quel type de verre cette boule est-elle fabriquée ?

Données : Volume d'une sphère de rayon r : $V = \frac{4}{3} \times \pi \times r^3$

Masses volumiques d'un cristal contenant 30% d'oxyde de plomb :

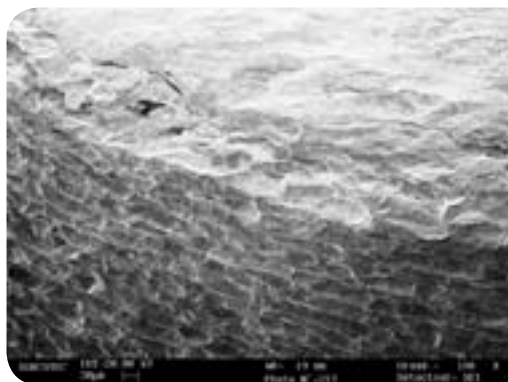
$\rho_1 = 3,0 \text{ g.cm}^{-3}$ et du verre ordinaire : $\rho_2 = 2,5 \text{ g.cm}^{-3}$

2. Les céramiques, matériaux organisés

Sur le site de wikipédia, on peut lire :

Le mot « céramique » vient du grec ancien $\kappa\epsilon\rho\alpha\mu\omicron\varsigma$, *kéramos*, qui signifie « terre à potier », « argile ». Il a donné son nom à un quartier d'Athènes, le Céramique.

Un matériau céramique est solide à température ambiante et n'est ni métallique, ni organique. Les objets en céramique sont réalisés par solidification à haute température d'une pâte humide plastique (verres minéraux), ou frittage (agglutination par chauffage) d'une poudre sèche préalablement comprimée, sans passer par une phase liquide (céramiques polycristallines); par assimilation, on désigne sous le terme « céramique » les objets ainsi fabriqués.



© SURCOTEC

Remarque

Ne pas hésiter à faire l'exercice 8 du chapitre 7 (« Pour clore la séquence »)

Activité 20



Le carbure de tungstène (WC) est un matériau réfractaire, de dureté exceptionnelle.

- 1 À quoi correspondent les lettres W et C ?
- 2 Trouver une application.

3. Matériaux composites

a. Définitions

Un matériau composite est un matériau réunissant au moins deux composants. Ces matériaux ne sont pas miscibles mais présentent une forte capacité d'adhésion (éventuellement avec l'appui d'un troisième élément intermédiaire). L'association de ces éléments conduit à un matériau dont les propriétés sont supérieures à la simple addition des propriétés des éléments pris séparément (synergie).

Les matériaux composites sont généralement des matériaux de structure associant légèreté et bonnes propriétés mécaniques comme la rigidité et la résistance à la fatigue. Les propriétés les plus recherchées sont les propriétés mécaniques, mais d'autres sont intéressantes (électriques par exemple).

Il existe différentes échelles de dimension, depuis les structures composites jusqu'aux nanocomposites.

b. Les structures composites

Dans ce cas, les éléments associés sont de taille macroscopique. Les structures sont généralement de type sandwich.

Un des premiers composites développés est le bois contreplaqué.

Une structure déjà ancienne mais toujours très utilisée, en particulier en aéronautique, est la structure en nid d'abeilles.

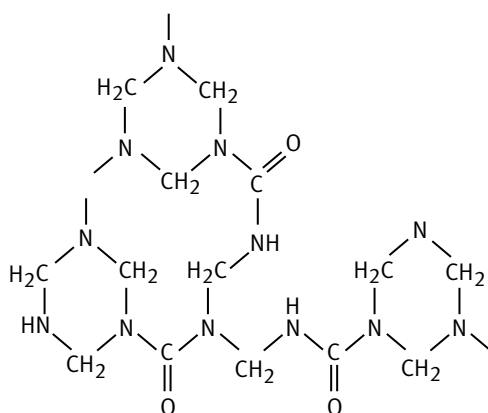
Une structure composite plus récente est la structure « Glare » (GLAss-REinforced) : ce matériau est constitué de feuilles d'aluminium séparées par des couches de fibres de verre continues orientées, noyées dans une matrice époxyde. La résine époxyde sert de lien à la fois pour les fibres de verre et les feuilles d'aluminium. Le composite « Glare » a été adopté pour la réalisation de certains éléments du fuselage de l'airbus A380, en particulier le caisson central. Par rapport aux alliages d'aluminium, usuellement employés en aéronautique, le composite « Glare » présente les avantages :

- bonne résistance à la corrosion
- vitesse de fissuration faible et constante
- meilleure répartition des contraintes
- meilleure résistance au niveau des points d'assemblage
- meilleure résistance aux impacts
- poids moins élevé que des panneaux métalliques de résistance mécanique équivalente.

c. La diversité des matériaux composites

Les matériaux composites sont constitués d'une phase continue (la matrice) et de renfort (fibres ou particules). La matrice assure la cohésion de la structure et la transmission des efforts mécaniques vers le renfort. Selon la nature des composants, on classe généralement les composites en trois grandes familles selon la nature de la matrice :

► Les composites à matrice organique (les plus fréquents)



Ces matrices ou résines sont constituées de matériaux polymère composés de molécules géantes (macromolécule) dont la particularité est de former un réseau dans les trois dimensions de l'espace.

Exemple : la résine urée-formol. Une résine thermodurcissable très simple et peu coûteuse employée dans l'industrie du bois (stratifiés...)

Ce sont souvent des polymères **thermodurcissables** qui ne ramollissent pas sous l'effet d'une augmentation de température. À l'échelle industrielle, il s'agit des volumes les plus importants.

- **Les composites à matrice céramique.** Ces composites, difficiles à élaborer, sont réservés aux applications de hautes performances, demandant des résistances aux hautes températures, comme le domaine spatial, aéronautique, nucléaire et militaire. Les céramiques ont une grande dureté, une très bonne tenue aux hautes températures et une inertie chimique mais elles sont très fragiles !

Exemple de céramiques courantes : terre cuite, verre, porcelaine, oxydes métalliques, nitrures métalliques...

- **Les composites à matrice métallique** qui donnent des composites ayant des propriétés mécaniques remarquables mais des coûts importants.

À toutes ces matrices qui assurent la cohésion du matériau, on rajoute des renforts –souvent des fibres– qui ont souvent des propriétés mécanique particulières très recherchées : dureté et rigidité (fibre de verre ...), résistance à la traction (acier dans les armatures du béton armé, fibres de carbone...), élasticité (feuille plastiques dans le verre feuilleté)...

Activité 21 Recherche documentaire



Certaines coques de bateaux sont réalisées en composite.

- 1 quel est ce composite ? Thermoplastique ou thermodurcissable ?
- 2 quelle est la méthode de mise en œuvre ?
- 3 quels sont les avantages d'un tel matériau ? Inconvénients ?

Activité 22 Recherche documentaire



Pourquoi dit-on que les lames d'épées en acier « damassé » sont en matériau composite ?

d. Structure moléculaire du renfort et propriétés du matériau composite

Activité 23 Analyse de documents



- 1 À partir des documents suivants, expliquer quels sont les propriétés attendues d'une fibre polymère.
- 2 À partir des documents 2 et 3, justifier le choix du kevlar par rapport au nylon 6-6 comme renfort dans un matériau composite.
- 3 Quelles sont les particularités au niveau de sa structure moléculaire qui permettent ce choix ?

Document 1 Histoire de la découverte du nylon

Carothers a commencé à travailler à la société Du Pont de Nemour en février 1928. Son but primaire était d'effectuer la synthèse d'un polymère d'une masse molaire supérieure à 4200 g.mol^{-1} . Il dirigeait quelques chimistes avec doctorats ainsi que deux consultants. En avril 1930, un chimiste au laboratoire de Carothers, le Dr. Arnold M. Collins, isole le chloroprène, liquide qui polymérise pour former un matériau solide qui ressemble au caoutchouc. Ce produit est le premier caoutchouc synthétique et s'appelle aujourd'hui néoprène.

Aussi en 1930, un autre membre de l'équipe de Carothers, le Dr. Julian Hill, obtient un polymère synthétique de masse molaire vers $12\,000 \text{ g.mol}^{-1}$. Ce polymère à grande masse molaire peut être étiré en état fondu pour former une fibre, ce qu'on considère comme une sorte de soie synthétique dite « superpolyester ». Hill produit aussi une fibre synthétique qui est davantage élastique et forte en combinant les réactifs à basse pression, dans un appareil à distillation. Malheureusement cette fibre ne peut pas être commercialisée parce que l'eau chaude le transforme en agglomération collante. Cette déception amène Carothers à abandonner la recherche sur les polymères pendant quelques années.

En 1934, Carothers et son équipe produisent un nouveau type de polymère dit polyamide, beaucoup plus stable que les polyesters. Les polyamides peuvent former des domaines cristallins à l'aide des liaisons hydrogène. Les domaines cristallins améliorent grandement la résistance mécanique des polyamides et on a envisagé la production d'une soie synthétique pratique pour les applications quotidiennes. Cette recherche conduit à la formation de plusieurs nouveaux polyamides. Le 28 février 1935, ils produisent 15 g du polyamide 6-6, polymère ultérieurement appelé le nylon. Il est difficile à manipuler à cause de sa température de fusion élevée (265°C), mais sa grande force mécanique amène Bolton à le choisir pour le développement commercial.

Document 2 Le module de Young E_{max} ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation pour un matériau élastique isotrope. Le module de Young est la contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100 % de la longueur initiale d'un matériau (il doublerait donc de longueur), si l'on pouvait l'appliquer réellement : dans les faits, le matériau se déforme de façon permanente, ou se rompt, bien avant que cette valeur soit atteinte. Un matériau dont le module de Young est très élevé est dit rigide. L'acier, l'iridium, le diamant, sont des matériaux très rigides, l'aluminium et le plomb le sont moins, les matières plastiques et organiques sont généralement peu rigides.

Document 3

Type de fibre	Unité de base de la molécule	Module de Young (GPa)	Température de fusion ou de décomposition ($^\circ\text{C}$)
Nylon 6-6	$[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}]_n$	5	260
aramide	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	135	550

4. Matériaux biocompatibles ou biomatériaux

a. Généralités

Les biomatériaux sont des matériaux destinés à être en contact avec l'organisme, pendant au moins quelques heures. Ils entrent donc dans la constitution des prothèses (ou implants) et le matériel utilisé en chirurgie. On retrouve des biomatériaux dans les différentes classes de matériaux (polymères, céramiques, métaux). Les biomatériaux peuvent être d'origine naturelle (collagène, acide hyaluronique, chitine, cellulose...), des matériaux synthétiques (métaux, alliages, matières plastiques issues de la chimie du pétrole...) ou encore bioartificiels (i.e. polymères absents de la biomasse, mais dont les « briques » élémentaires ou unités de répétition sont présentes dans la biomasse).

b. Stratégies de développement des biomatériaux

Globalement, les matériaux polymères synthétiques (polyéthylène, polypropylène, polyamides, polyuréthanes, polyacrylates) induisent très souvent une réponse défavorable du système immunitaire, mais l'emploi d'un biomatériau est rarement une solution idéale. On considère toujours l'emploi d'un biomatériau dans une logique d'équilibre entre le bénéfice de l'utilisation de l'implant, et le risque imposé au patient. Un biomatériau doit donc être le mieux toléré possible par l'organisme (biocompatibilité, biotolérance), tout en assurant sa fonction dans un dispositif médical implanté (bio fonctionnalité).

Certains matériaux sont biologiquement « inertes ». Leur présence dans l'organisme n'induit pas de réponse immunitaire trop défavorable (cas des oxydes céramiques inertes chimiquement : $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$; ZrO_2).

Certains matériaux sont bioactifs, et induisent une réponse favorable du système vivant. C'est le cas de certaines céramiques, le « bioverre » 45S5 par exemple, qui induisent in vivo et in vitro la cristallisation en surface d'une céramique (hydroxyapatite carbonatée) semblable à la partie minérale de l'os. On utilise les bioverres pour favoriser la régénération de l'os adhérent à la surface de l'implant. Les bioverres présentent donc une bonne bio-compatibilité chimique.

La compatibilité mécanique avec l'os est moins bonne : en effet, le module élastique du verre « Bioglass » est 40 GPa, soit trois fois supérieur à celui de l'os, mais sa résistance mécanique est inférieure (40 MPa contre 100 MPa).

Les matériaux bioactifs les plus sophistiqués sont conçus pour induire une réponse cellulaire ou tissulaire favorable (ex. : développement cellulaire, régénération tissulaire). En particulier, on peut utiliser des matériaux sous forme de gels fortement hydratés, par analogie avec la structure des tissus vivants (hydrogels physiques fibreux, multicouches, minéralisés ou non).

Les hydrogels de chitosane sont ainsi des hydrogels biosynthétiques bioactifs promis à un bel avenir en ingénierie et régénération tissulaire.

c. Évolution et vieillissement des biomatériaux

Les biomatériaux subissent diverses dégradations en condition d'usage, en contact avec les milieux vivants. Par exemple, les matériaux métalliques sont

soumis à une corrosion en milieu salin, et peuvent libérer des ions métalliques toxiques, responsables de métalloses. Les matériaux en frottement subissent une usure produisant des débris qui augmentent très fortement les réactions inflammatoires et induisent parfois des granulomes.

Les matériaux polymères hydrolysables sont dégradés par des processus purement chimiques et libèrent des oligomères ou des monomères qui peuvent être toxiques.

Les matériaux biodégradables sont dégradés par des mécanismes biologiques (par exemple, en faisant intervenir l'action des cellules ou des enzymes produites par les cellules). Si les produits de dégradation sont métabolisés, on parle alors de bio-résorption.

5. Textiles innovants

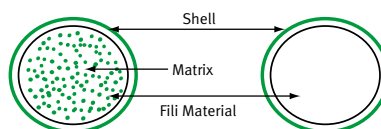
Les principales voies pour innover sont :

- ▶ l'utilisation de nouvelles fibres ;
- ▶ l'élaboration de nouvelles structures du textile qui peuvent conduire à des fonctionnalités mécaniques ;
- ▶ l'application de nouveaux traitements de finition ;
- ▶ l'utilisation de technologies innovantes dans l'industrie textile comme la microencapsulation.

C'est cette dernière que je choisis de vous présenter.

La microencapsulation

La microencapsulation consiste à isoler une substance active du milieu extérieur en l'enveloppant d'une membrane. Il y a formation d'une capsule sphéroïdale.



La membrane peut être un aminoplaste, c'est un polymère thermodurcissable. La capsule a un diamètre de quelques μm à 500 μm .

Voyons un exemple de fabrication de capsule, grâce à la polymérisation interfaciale. Dans l'exemple choisi, c'est une membrane polyamide qui est obtenue. Une émulsion de type huile dans l'eau, c'est-à-dire des gouttelettes de phase

organique et une phase continue aqueuse. Le principe actif (ou substance active) est dans la phase organique avec le chlorure de diacyle. On ajoute une solution d'une diamine. La polymérisation du polyamide se produit à l'interface autour des gouttelettes de l'émulsion : le principe actif est enfermé dans la membrane de polyamide.

2 - Par polymérisation interfaciale



Grâce à l'utilisation de capsules contenant des actifs cosmétiques, on peut ainsi fabriquer des textiles « cosmétiques » dits « cosméto-textiles ». Les micro-capsules sont généralement accrochées aux fibres à l'aide d'un liant (colle textile) et la substance active, par exemple un actif hydratant type huile d'amande douce classiquement utilisée dans les crèmes cosmétiques, sera progressivement libérée au cours de l'utilisation du vêtement.

Au porter du vêtement, les frottements du textile contre la peau détruisent la paroi de la micro-capsule, la substance active est libérée.

Actuellement, il existe des « cosméto-textiles » vendus sur le marché qui utilisent la microencapsulation.

Ce sont essentiellement des articles pour le domaine du chaussant (collants, bas, mi-bas, chaussettes), des vêtements de sport proches du corps (fuseau, panty, caleçon) et des articles de mode (foulards).

Enfin, l'innovation dans les textiles ne s'arrête pas là et va de plus en plus loin. Par exemple, des textiles auto-nettoyants ont été mis au point (à l'échelle prototype) : des enzymes gloutons greffés sur la fibre viendraient manger les salissures ou bien ces dernières seraient détruites par un système photocatalytique.

6. Matériaux nanostructurés

Activité 24 Influence de la taille des objets



Les interactions entre objets sont d'autant plus grandes que la surface d'interaction est importante. Or, quand on réduit la taille d'un objet, sa surface diminue moins vite, en proportion que son volume.

Vérifier cette dernière affirmation en considérant un cube, dont le côté est divisé par 2.

Les objets nanométriques ont souvent des propriétés chimiques, électriques, magnétiques différentes de celles des objets de même nature, lorsqu'ils sont macro ou microscopiques.

a. Les nano-objets

On appelle nanomatériaux des matériaux composés en totalité ou partie de nano-objets. Les nano-objets sont caractérisés par leur taille inférieure à 100 nanomètres. Cette taille apporte aux nano-objets des propriétés spécifiques (et souvent améliorées) de la dimension nanométrique.

On distingue trois grandes classes de nano-objets :

- ▶ Les nanoparticules, comme les fullérènes ou les particules de silice de combustion (toutes les dimensions sont inférieures à 100 nm)
- ▶ Les nanofibres, comme les nanotubes de carbone (une des dimensions est supérieure à 100 nm)
- ▶ Les nanofilms, comme les nanocouches ou nanorevêtements (deux dimensions sont supérieures à 100 nm).

b. Les nanomatériaux

Les nano-objets peuvent être utilisés seuls, mais plus généralement ils forment des nanomatériaux. On distingue usuellement trois grandes classes de nanomatériaux :

- Les matériaux contenant des nanocharges (ou nanocomposites). Les nanocharges apportent une modification des propriétés mécaniques, thermiques, optiques ou magnétiques.

Exemples de nanocharges : particules de silice de combustion, noir de carbone, pigments utilisés en peinture, etc..

- Les matériaux nanostructurés en surface. Ces matériaux sont recouverts de nanofilms ou de nanoparticules qui leur confèrent une meilleure résistance mécanique ou des fonctionnalités physicochimiques nouvelles (revêtements hydrophobes, autonettoyants et/ou à faible émissivité dans le cas des vitrages).
- Les matériaux nanostructurés en volume. Les éléments constitutifs du matériau massif sont les nano-objets. La structure nanométrique est intrinsèque au matériau (microstructure, nanoporosité comme le verre Vycor, présence de nanocristaux...).

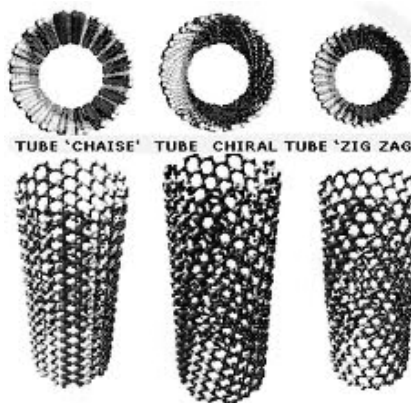
c. Nanotubes de carbone

1. Définition

Il s'agit d'objets tubulaires construits exclusivement à partir d'atomes de carbone. On peut en fait considérer un nanotube élémentaire de carbone comme une feuille de graphène enroulée sur elle-même et fermée à ses deux extrémités par une demi-molécule de fullerène. Le diamètre de ces nanotubes est de un à quelques nanomètres, tandis que leur longueur peut atteindre 100 nm.

L'enroulement de la feuille de graphène consiste à superposer deux hexagones du réseau de départ. Selon le choix de ces deux hexagones, qui va gouverner la nature du nanotube, on définit l'angle θ d'enroulement du feuillet (compris entre 0 et 30°) comme étant l'« hélicité » du nanotube. C'est ainsi qu'apparaissent trois types de nanotubes :

- les tubes « chaise », pour lesquels $\theta = 30^\circ$
- les tubes « zig zag », pour lesquels $\theta = 0^\circ$
- les tubes chiraux, pour lesquels $0^\circ < \theta < 30^\circ$



<http://www.onera.fr>

2. Propriétés

On sait que le graphite possède un module d'élasticité particulièrement élevé dans les directions parallèles aux plans de graphène. Le nanotube bénéficie évidemment de cette haute tenue mécanique, et l'amplifie même. Il allie cette remarquable propriété à une très importante flexibilité.

Concernant les propriétés électriques des nanotubes de carbone, elles sont, avant tout, gouvernées par leur courbure et, tout particulièrement, par leur hélicité. Certains d'entre eux (tubes « chaise ») présentent un caractère typiquement métallique, ce qui est confirmé par des calculs théoriques, tandis que les autres sont semi-conducteurs. Ils peuvent également devenir supraconducteurs à basse température.

Les propriétés chimiques de ces structures tubulaires sont intéressantes, puisqu'il est, en effet, possible de remplir ces tubes de composés cristallisés à l'échelle nanométrique, ce qui permet d'obtenir des fils encapsulés de métaux, de sulfures ou de chlorures métalliques. Des molécules de fullerènes C_{60} peuvent également venir s'emprisonner dans des nanotubes.

3. Applications

Les applications des nanotubes vont se développer essentiellement dans le domaine des nanotechnologies.

Au niveau de l'électronique moléculaire, ils peuvent constituer des transistors, des diodes, des interrupteurs...

Ainsi, un transistor composé d'un nanotube permet d'économiser de l'espace, de l'énergie et du temps, puisqu'en raison de sa faible taille, l'information y circule extrêmement vite.

Ils participent également au développement des nanobiotechnologies : fonctionnalisation de nanotubes par des réactifs chimiques, élaboration de détecteurs moléculaires, fabrication de nouveaux vecteurs de composés hydrophobes, de nanosondes, etc...

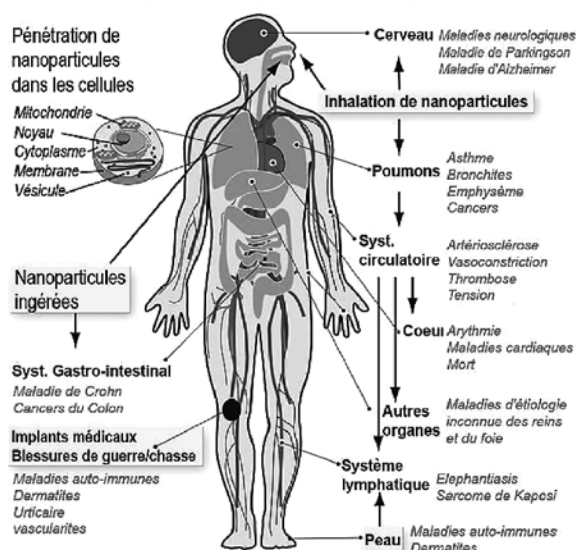
d. Le développement de nouveaux produits

Les utilisations potentielles des nanoparticules sont à prévoir dans des secteurs d'activités très diversifiés allant du domaine biomédical à l'électronique, en passant par la métallurgie, l'agriculture, le textile, les revêtements, les cosmétiques, l'énergie, les catalyseurs, etc. Des matériaux anti-corrosion, des vitres autonettoyantes, des médicaments délivrés directement au site atteint ou des peintures anti-graffitisme représentent que quelques exemples des applications possibles.

e. Des effets sur la santé

La principale voie d'absorption en milieu de travail demeure la voie respiratoire, comme pour les autres poussières. Les études toxicologiques démontrent clairement que la très petite taille des nanoparticules est un élément-clé au niveau de

Maladies associées à l'exposition à des nanoparticules



la toxicité, surtout au niveau des particules non ou peu solubles. Premièrement, le site de déposition pulmonaire variera beaucoup en fonction de la granulométrie de la particule. Ainsi, aucune particule de 1 nm n'atteindra les alvéoles pulmonaires, le tout se déposant au niveau des sites supérieurs des poumons. Les particules de 5 nm se déposeront de façon relativement uniforme au niveau du nez et du pharynx, de la trachée et des bronches et finalement au niveau des alvéoles. Les nanoparticules de 20 nm se déposeront à plus de 50 % au niveau alvéolaire. Deuxièmement, les études toxicologiques ont démontré que la toxicité d'une nanoparticule était liée à la surface de la particule et non à sa masse. Troisièmement, les propriétés de surface, la capacité à

induire des radicaux libres ou à libérer certains ions peuvent également influencer substantiellement sur la toxicité. Plusieurs effets pulmonaires ont été documentés dont la capacité de certaines nanoparticules à induire des granulomes pulmonaires. Les données actuellement disponibles semblent indiquer par ailleurs que l'absorption cutanée serait relativement limitée.



Pour conclure

Un matériau composite est un matériau réunissant au moins deux composants. Ces matériaux ne sont pas miscibles mais présentent une forte capacité d'adhésion (éventuellement avec l'appui d'un troisième élément intermédiaire). L'association de ces éléments conduit à un matériau dont les propriétés sont supérieures à la simple addition des propriétés des éléments pris séparément (synergie).

Les matériaux composites sont généralement des matériaux de structure associant légèreté et bonnes propriétés mécaniques comme la rigidité et la résistance à la fatigue. Les propriétés les plus recherchées sont les propriétés mécaniques, mais d'autres sont intéressantes (électriques par exemple).

Il existe différentes échelles de dimension, depuis les structures composites jusqu'aux nanocomposites.

Le mot « céramique » est d'origine grecque (« kéramos », qui signifie « terre à potier »).

Du point de vue scientifique, un matériau céramique est un matériau qui n'est ni métallique, ni organique. D'après cette définition, les verres d'oxydes, comme les verres à vitres, sont des céramiques.

L'art de la céramique est une technologie très ancienne (néolithique) mais des progrès technologiques très importants ont été accomplis depuis le XIX^e siècle. Les progrès actuels portent sur les céramiques spéciales à hautes performances.

Dans le langage courant, le verre est un matériau transparent et fragile (bien connu depuis l'Antiquité).

Du point de vue scientifique, c'est plus compliqué. Par exemple, selon la norme ASTM de 1945 : « Un verre est un produit inorganique de fusion qui a été refroidi pour former un solide sans cristalliser. ».

La définition la plus satisfaisante serait : un verre est un matériau amorphe (ne présentant pas d'ordre à longue distance, ce qui peut être vérifié par diffraction des rayons X), et présentant le phénomène de transition vitreuse à la température T_g .

Les biomatériaux sont des matériaux destinés à être en contact avec l'organisme, pendant au moins quelques heures. Ils entrent donc dans la constitution des prothèses (ou implants) et le matériel utilisé en chirurgie. On retrouve des biomatériaux dans les différentes classes de matériaux (polymères, céramiques, métaux). Les biomatériaux peuvent être d'origine naturelle (collagène, acide hyaluronique, chitine, cellulose...), des matériaux synthétiques (métaux, alliages, matières plastiques issues de la chimie du pétrole...) ou encore bioartificiels (i.e. polymères absents de la biomasse, mais dont les « briques » élémentaires ou unités de répétition sont présentes dans la biomasse).

Concernant les textiles innovants, les principales voies de recherche sont :

- l'utilisation de nouvelles fibres ;
- l'élaboration de nouvelles structures du textile qui peuvent conduire à des fonctionnalités mécaniques ;
- l'application de nouveaux traitements de finition ;
- l'utilisation de technologies innovantes dans l'industrie textile comme la microencapsulation.

On appelle nanomatériaux des matériaux composés en totalité ou partie de nano-objets. Les nano-objets sont caractérisés par leur taille inférieure à 100 nanomètres. Cette taille apporte aux nano-objets des propriétés spécifiques (et souvent améliorées) de la dimension nanométrique.

On distingue trois grandes classes de nano-objets :

- Les nanoparticules, comme les fullerènes ou les particules de silice de combustion (toutes les dimensions sont inférieures à 100 nm)
- Les nanofibres, comme les nanotubes de carbone (une des dimensions est supérieure à 100 nm)
- Les nanofilms, comme les nanocouches ou nanorevêtements (deux dimensions sont supérieures à 100 nm).

Les nanomatériaux ont permis d'innover dans de nombreux domaines. Mais des recherches sont aussi menées pour étudier l'effet des nanoparticules sur la santé.

Exercices d'apprentissage

Exercice 17 La viscosité des liquides formateurs de verres

La viscosité d'un liquide formateur de verre est faible à très haute température et augmente quand la température s'abaisse. L'unité de la viscosité dans le système international est le poiseuille noté Pl . Un poiseuille correspond à un Pa.s . Quand la viscosité atteint et dépasse des valeurs de l'ordre de 10^{13}Pl , le matériau a tendance à avoir un comportement plutôt solide : c'est le phénomène de transition vitreuse. La courbe de viscosité d'un liquide formateur de verre « cristal » indique que la température de transition vitreuse de ce matériau est voisine de 470°C .

À température ambiante, un verre comme le verre « cristal » ou le verre à vitre a une viscosité si grande que la vitesse d'écoulement peut être considérée comme nulle. Le verre se comporte alors comme un solide mécaniquement fragile.

Une série de niveaux de viscosité standardisés a été établie en technologie verrière. Les températures qui correspondent à ces niveaux standard sont appelées « points fixes », importants du point de vue technologique.

- 1 La viscosité de l'eau à 20°C est égale à 10^{-2} poise (1 poiseuille = 10 poises) . Calculer sa viscosité en Pa.s .
- 2 On entend dire parfois que les vitraux d'églises qui datent du Moyen-Age se sont écoulés au cours des siècles. Est-ce vrai ?

Exercice 18 À partir d'une recherche sur internet, compléter le tableau suivant.

Dispositif médical	Matériaux utilisés	Illustration (image...)
Implants mammaires		
Prothèses de hanche		
Prothèses de genou		
Cristallin artificiel		
Stent		
Valves cardiaques		

Exercice 19 Les textiles innovants : la microencapsulation

① Compléter le texte à trous ci-après avec les mots choisis dans la liste à gauche.

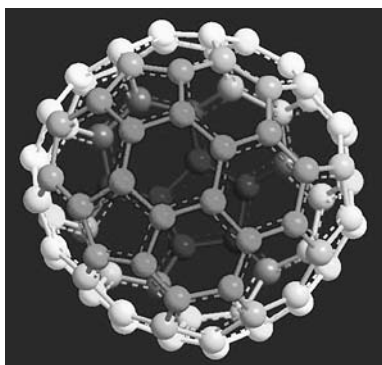
à l'interface La fabrication de microcapsules utilise des méthodes nécessitant
soluble d'un principe actif dans un liquide
réticulé Le monomère capable de se polymériser pour constituer la coque doit être
un diamètre soit dans la substance à encapsuler, soit dans le milieu
un aminoplaste d'encapsulation.
une émulsion La réaction de polymérisation s'effectue entre les
porteur gouttelettes de substances à encapsuler et le milieu d'encapsulation. Elle a lieu grâce
un catalyseur à l'adjonction d'.....
une crème Les microcapsules ainsi produites ont de l'ordre de
hydratante 5 μm .
Dans le cas d'un collant hydratant la peau des jambes, le principe actif est
..... et le polymère constituant la coque est
....., c'est-à-dire un polymère

② Donner une définition du mot « émulsion ». Donner un exemple d'émulsion.

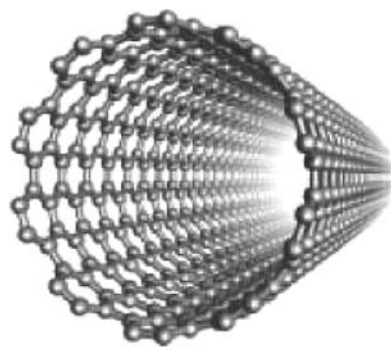
③ Indiquer si les aminoplastes sont thermodurcissables ou thermoplastiques (recherche internet).

④ À partir du texte, indiquer comment le principe actif est progressivement libéré.

Exercice 20 Fullerènes et Nanotubes de carbone



Structure d'un fullerène



et d'un nanotube de carbone

Jusqu'en 1985, les seules formes cristallisées connues de carbone pur étaient le **graphite** et le **diamant**. En 1985 trois chercheurs R. Smalley, R. Curl et H. Kroto

ont découvert une nouvelle forme de carbone, la molécule de C_{60} constituée de 60 atomes de carbone répartis sur les sommets d'un polyèdre régulier constitué de facettes hexagonales et pentagonales. (figure de gauche).

Observés pour la première fois en 1991 par S. Iijima, les nanotubes (figure de droite) se présentent comme des tubes creux concentriques séparés de 0,34 nanomètre, avec un diamètre interne de l'ordre du nanomètre et une longueur de l'ordre de quelques micromètres.

Le nanotube est un filament de résistance 100 fois supérieure à l'acier, pour une masse volumique six fois plus petite. Sa résistance est peu commune aux hautes températures. Leur diamètre est de l'ordre du nanomètre.

Leurs propriétés électriques, mécaniques et thermiques laissent entrevoir de nombreuses applications, notamment dans les domaines de la microélectronique, des matériaux (du fait leur haute résistance) et pour le stockage de l'hydrogène (automobile).

Ces recherches ont pris un essor extraordinaire, tant sont spectaculaires à la fois la structure de cet objet et ses propriétés dans différents domaines balayant tous les domaines de la nano-mécanique à la nano-chimie.

<http://bioecologie.over-blog.com/article-29035650.html>

- ❶ Quel a été l'objectif de la recherche concernant les fullerènes ?
- ❷ Quel appareil a pu découvrir les nanotubes de carbone ?
- ❸ Comparer la structure des fullerènes à celle des nanotubes.
- ❹ Le nanotube de carbone est assimilé à un cylindre de un nanomètre de diamètre, sa longueur étant assimilée à la distance Terre – Lune (380 000 km) . Enroulé sur lui-même, on suppose qu'il forme une sphère de rayon r . Déterminer ce rayon r .

Exercice 21 Pots catalytiques en or (exercice du GRIESP)

Pourquoi mettre de l'or dans les pots d'échappement ?

Questions

En vous appuyant sur les documents donnés pages suivantes, répondez aux questions suivantes :

- ❶ Quels sont les problèmes liés à l'émission de monoxyde de carbone par les véhicules ? Quelles réponses apportent la chimie pour les résoudre ?
- ❷ Quelle amélioration notable apporte le remplacement du métal platine par l'or ?

- ③ Évaluer la taille d'un petit cluster d'or. Comparer celle-ci à celle d'un atome d'or.
- ④ Quelles sont les conditions optimales d'un ajout d'or dans les pots catalytiques, sachant que la combustion se fait autour de 100°C ?

Document 1 Production et danger du monoxyde de carbone

La présence de monoxyde de carbone dans l'atmosphère est due principalement, dans notre hémisphère, à l'utilisation de combustibles fossiles (chauffages industriels et domestiques, voitures automobiles) et, dans l'hémisphère sud, au brûlage des savanes et des forêts tropicales. Il est redouté localement dans les grandes métropoles par temps anticyclonal, mais il inquiète surtout les scientifiques parce que l'augmentation de sa concentration dans la basse atmosphère (biosphère) favorise l'accumulation d'ozone, gaz très toxique pour les humains et pour les plantes, et de méthane qui participe à l'effet de serre. Il réagit avec les radicaux hydroxyle de l'air qui le transforment notamment en dioxyde de carbone. En consommant une partie de ces radicaux, il réduit sensiblement leur rôle de « nettoyeur de l'atmosphère ».

L'analyse des gaz d'échappement montre que ceux-ci sont essentiellement constitués de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone, mais qu'ils contiennent aussi du monoxyde de carbone CO , des oxydes d'azote notés NO_x (essentiellement NO et NO_2) et des hydrocarbures (abréviation utilisée dans l'industrie : HC) non brûlés lors de l'explosion. Ces trois « produits » CO , NO_x et HC , contribuent très fortement à la pollution atmosphérique ; aussi, leur élimination à la sortie du moteur est souhaitable. Le système le plus efficace aujourd'hui est le pot d'échappement à trois voies, encore appelé pot catalytique.

Document 2 Rôle du pot catalytique

Depuis 1993, le pot catalytique est obligatoire sur toutes les voitures neuves. Il tire son nom de la catalyse, phénomène qui accélère une réaction chimique. En effet, les moteurs sont censés brûler l'essence pour la transformer en dioxyde de carbone, azote et vapeur d'eau. Mais la combustion n'est pas optimale, et les gaz d'échappement contiennent aussi des composés toxiques tels que le monoxyde de carbone, les hydrocarbures imbrûlés ou les oxydes d'azote. Pour éliminer ces derniers, le pot catalytique provoque leur oxydation avec le dioxygène encore présent dans les gaz.

Le pot catalytique est un support en céramique (résistante à de très hautes températures), de capacité de un à deux litres. Sa structure en « nid d'abeille » est formée de petits canaux de section carrée à l'intérieur desquels se trouvent des particules microscopiques de métaux précieux (rhodium, platine et palladium). En fonctionnement normal, le pot catalyseur élimine



D.R.

plus de 99% des gaz toxiques mais à condition que la température dépasse les 400 °C. Le pot d'échappement n'atteint cette température qu'au bout de 10 km de trajet environ, il n'est donc pour l'instant d'aucune efficacité pour les petits trajets (soit pour en moyenne la moitié des trajets effectués par les automobilistes !).

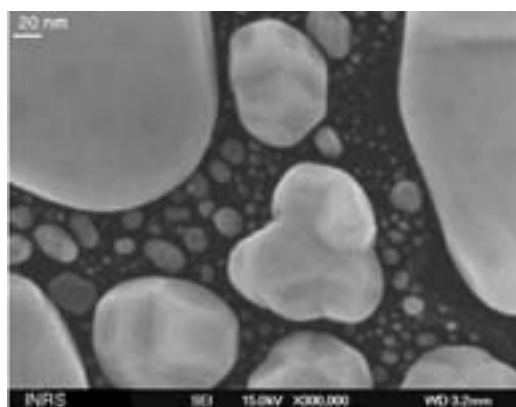
Document 3 Rôle des nanoparticules d'or dans les pots catalytiques

L'or, qui est le métal le plus noble, a longtemps été considéré comme catalytiquement inactif. C'est en 1987 que le groupe du Dr. Haruta découvre les propriétés catalytiques tout à fait remarquables de l'or dans la réaction d'oxydation de CO ($\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) à basse température, entre 25 et 70°C, réaction qu'aucun autre métal n'était capable de catalyser à de telles températures. La clé de cette découverte fut la capacité de ce groupe à préparer des nanoparticules d'or, supportées sur des oxydes réductibles (TiO_2 , Fe_2O_3), grâce à la mise au point de méthodes de préparation (co-précipitation et dépôt-précipitation) autres que les méthodes classiques d'imprégnation utilisées jusqu'alors. [...]

D'une manière générale, l'efficacité des nanoparticules en catalyse provient en partie de leur très grande surface utile par rapport à leur volume. Par ailleurs, les nanoparticules d'or sont économiquement plus intéressantes que le platine qui coûte très cher et qui est moins abondant.

Document 4 L'or

Élément or : ^{79}Au
 Masse atomique :
 $(196,966569 \pm 4 \times 10^{-6}) \text{ u}$
 Rayon atomique : 135 pm

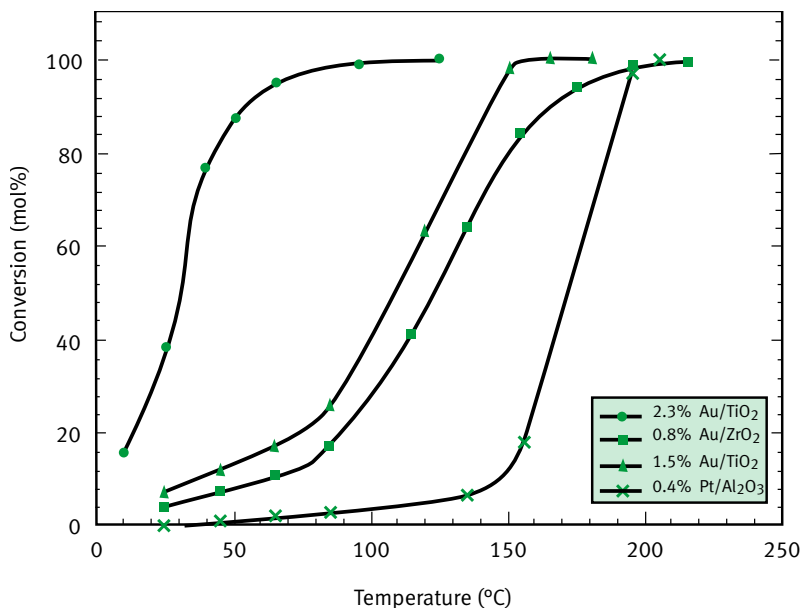


Observation de clusters d'Or par Microscopie Electronique à Balayage haute résolution

Un cluster d'or est une nanoparticule d'or.

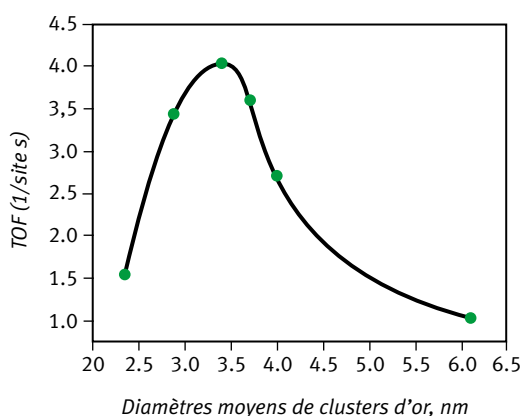
© Laboratoire de Micro et Nanofabrication, INRS.

Document 5 L'or en catalyse : influence de la température, du support et de la quantité et de la taille des clusters



Le taux de conversion correspond au pourcentage de réactif consommé par une transformation chimique.

L'oxydation de CO n'a pas lieu sur or massif. Par contre, si l'or est dispersé sur un support sous forme de nanoparticules, une activité extraordinaire a été observée. Valden et ses collaborateurs ont étudié la cinétique de l'oxydation du CO à basse température sur des clusters d'or de différentes tailles supportés sur titane en couches minces. Ils ont observé une dépendance forte du TOF et de l'énergie d'activation avec la taille des clusters d'or.



TOF = Turn Over Frequency : nombre de molécules converties par unité de temps et par site actif.

6

Cycle de vie

Objectifs d'apprentissage

- ▶ Manifester sa compréhension de textes documentaires.
- ▶ Savoir calculer, utiliser une formule.
- ▶ Recueillir et exploiter des informations pour relier les propriétés physiques d'un matériau à sa structure microscopique.
- ▶ Mobiliser ses connaissances
- ▶ Rechercher, extraire, organiser des informations utiles d'un document
- ▶ Formuler des hypothèses
- ▶ Raisonner, argumenter, démontrer
- ▶ Etre capable d'analyser et d'évaluer les différentes étapes du cycle de vie d'un matériau.
- ▶ Etre capable d'innover et d'apporter des solutions.

Avertissement

Toutes les notions abordées dans le cours ne sont pas à connaître. Par contre, vous devez être capable de réaliser les activités et les exercices.

A

Pour débiter

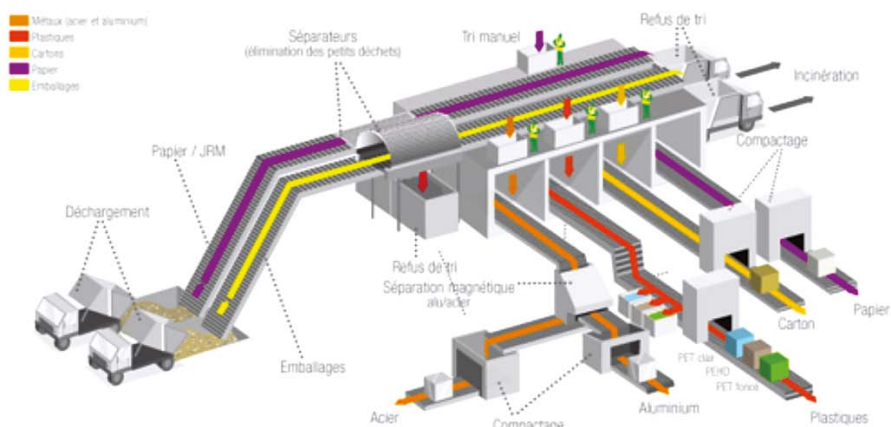
1. Analyse du cycle de vie

L'Analyse du cycle de vie (ACV) permet de quantifier les impacts d'un « produit » (qu'il s'agisse d'un bien, d'un service voire d'un procédé), depuis l'extraction des matières premières qui le composent jusqu'à son élimination en fin de vie, en passant par les phases de distribution et d'utilisation, soit « du berceau à la tombe ».

L'enjeu majeur de l'utilisation de l'ACV est d'identifier les principales sources d'impacts environnementaux et d'éviter ou, le cas échéant, d'arbitrer les déplacements de pollutions liés aux différentes alternatives envisagées.

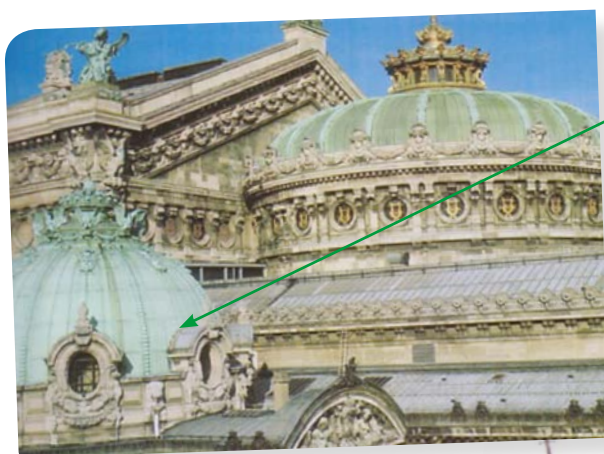


2. Fonctionnement d'un centre de tri des déchets



© bleu-equipage.com

3. Corrosion



Toit vert

couleur rouille



Activité 25



À quoi est due la corrosion ?
Pourquoi une couleur brun-rouge d'un côté, et verte de l'autre ?

B

Pour apprendre

1. Elaboration

Le mot « élaboration » est lié ici à un **matériau**, et doit être traduit comme « conception », « construction », « création », ou encore « fabrication » d'un **objet**.

a. Historique

Les premières théories de la conception se développent surtout dans le domaine de l'**architecture** : le traité de Vitruve peut être considéré comme une des premières définitions de l'activité de conception. C'est avec le développement, plus tard, des métiers d'ingénieurs, puis de designers, que les activités de conception se professionnalisent et s'organisent dans des professions différentes. Ce sont les ingénieurs qui donneront la forme la plus organisée avec les bureaux d'études.

La notion de conception provient de la spécialisation des tâches : en Europe, jusqu'à la Renaissance, les produits étaient conçus et réalisés par la même personne, artisan, qui se contentait essentiellement de reproduire les mêmes gestes et méthodes que son père. Avec la révolution industrielle vient l'organisation dite « scientifique » du travail, et notamment la séparation des rôles de conception et d'exécution. On a donc trois niveaux d'action dans l'élaboration d'un produit manufacturé : le bureau d'étude, chargé de la conception du produit, le bureau des méthodes et les agents de maîtrise, chargé de la mise en œuvre de la conception, et l'atelier, chargé de la fabrication.

b. Exemples

1. De la bauxite à l'aluminium (voir exercice 22)

En 2004 la production mondiale d'aluminium s'est élevée à 26 millions de tonnes. L'objectif de l'exercice 1 est l'étude simplifiée du protocole industriel permettant la production de l'aluminium.

► 1^{re} partie : extraction de l'alumine, matériau de base de l'aluminium

La bauxite, minerai qui contient principalement de l'alumine (de formule brute $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$) est d'abord pulvérisée puis mélangée dans des autoclaves à une solution de soude qui permet de dissoudre l'alumine, tandis que les impuretés demeurées à l'état solide sont éliminées par lavage et filtration.

La solution restante est refroidie et on diminue son pH. On constate alors l'apparition d'un précipité d'alumine tri-hydratée de formule écrite de manière simplifiée $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$.

Ce précipité est porté à environ 1 000°C dans des fours. Il reste alors de l'alumine $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ pure, sous forme de poudre blanche.

► 2^e partie : la transformation de l'alumine en aluminium

L'aluminium est tiré de l'alumine par réduction électrolytique qui s'effectue dans des cuves que traverse un courant continu à haute intensité (de l'ordre de

10^5 A sous une tension d'environ 4 V).

Les cuves sont revêtues de blocs de carbone qui forment la cathode.

Ces cuves contiennent un électrolyte en fusion qui dissout l'alumine $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ qui y est apportée. Les anodes, constituées de carbone très pur, plongent dans l'électrolyte.

Par électrolyse, à une température d'environ 950°C , l'alumine est transformée en aluminium et en oxygène.

L'aluminium liquide se dépose au fond de la cuve, où il est récupéré puis solidifié après refroidissement.

2. Élaboration industrielle du zinc

Dans la nature, le zinc (Zn) se rencontre dans la blende, minerai constitué essentiellement de sulfure de zinc solide $\text{ZnS}(s)$. Pour récupérer le métal zinc $\text{Zn}(s)$, dont la principale utilisation est l'élaboration de l'acier zingué, la blende subit des transformations physico-chimiques.

La blende est transformée en calcine (constituée principalement de $\text{ZnO}(s)$) au moyen d'une opération appelée grillage. La calcine est alors traitée par hydrométallurgie pour obtenir le métal zinc quasiment pur.

2. Vieillessement

a. Vieillessement de la peau

La peau vieillit lorsque ses cellules ne se régénèrent plus au rythme de leur destruction. Dès l'âge de trente ans, les tissus perdent leur élasticité et leur pouvoir de réguler la diffusion gazeuse (oxygène et gaz carbonique).

Au cours du vieillissement, le derme s'amincit et la densité des fibres augmente. Rides et ridules apparaissent et, plus tard, les stigmates, tels l'aspect flasque et flétri, les petits angiomes et les comédons.

Tous ces signes témoignent de la transformation des tissus conjonctifs endo et extra-cellulaires et sont en relation avec les phénomènes oxydants qui contribuent à modifier l'apparence. Car du point de vue chimique, les principaux mécanismes du vieillissement cutané sont de nature oxydante par formation de radicaux libres.

L'oxygène intervient dans la synthèse et la dégradation des constituants de la peau (lipides, polyglucosides, vitamines, hormones, porphyrines du sang, etc...). Les phénomènes d'oxydation chimique (oxydation dans laquelle intervient aussi le rayonnement lumineux) et d'oxydation enzymatique augmentent avec l'âge.

Ces mécanismes entraînent la densification du réseau des collagènes, la dégradation des élastines et la diminution du taux de glycoprotéines dans les tissus. Ils provoquent l'épaississement et le brunissement de la peau qui sont autant d'éléments de défense des structures kératinisées et mélanisées superficielles cutanées.

On ne peut éliminer l'apparition des kératoses et des stigmates mais une bonne hydratation et des expositions limitées au soleil évitent d'aggraver la situation. Et si l'horloge biologique rythme la destruction des tissus, la peau n'est pas l'élément le plus sensible au temps. Elle est génétiquement programmée pour une durée voisine de 150 ans !

Activité 26 La toxine botulique ou botox



Depuis quelques années, le botox fait parler de lui comme une véritable cure de jouvence afin de faire disparaître rides et imperfections. Comment agit-elle ?

b. Vieillessement d'un matériau

Le **vieillessement** est le phénomène d'évolution au cours du temps des propriétés d'un certain nombre de matériaux. Ces matériaux sont hors équilibre ; leurs propriétés continuent d'évoluer après leur formation au fur et à mesure qu'ils se rapprochent de l'équilibre : on dit que le système vieillit. Le terme « vieillessement » est la traduction directe du mot anglais *aging* utilisé pour décrire ces phénomènes mais, dans la littérature française, il fait en général référence à un domaine plus ancien de la physique des matériaux ou de l'ingénierie, qui est l'étude du vieillessement des matériaux à des fins industrielles (évolution au long terme des propriétés des matériaux sous une contrainte d'utilisation, exposition à des facteurs chimiques particuliers et usure du matériau).

3. Corrosion-Protection

a. Généralités

1. Définition

La corrosion est le phénomène par lequel les métaux et les alliages subissent de leur environnement une attaque qui les fait retourner à l'état d'ions métalliques. Cette corrosion est dite *sèche* quand les agents oxydants ne sont pas en solution ; elle est dite *humide* dans le cas contraire.

L'objet de cette partie est l'étude de la corrosion humide.

2. Facteurs de corrosion humide

Nous présentons ici les résultats d'expériences démarrées deux jours avant.

Quatre clous en acier, dégraissés au dichlorométhane, sont placés chacun dans un tube à essais dans un environnement différent.

Tube 1 : Quelques cristaux de chlorures de calcium anhydre pour assécher l'air contenu dans le tube.

Tube 2 : De l'eau portée pendant quelques minutes à ébullition afin de la désaérer et de la vaseline empêchant tout contact de la solution avec l'air.

Tube 3 : De l'eau distillée couvrant partiellement le clou.

Tube 4 : De l'eau salée couvrant partiellement le clou.

Observations : formation de rouille dans les tubes 3 et 4 uniquement, davantage dans le tube 4.

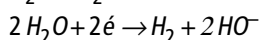
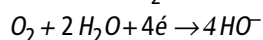
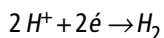
Activité 27 Interpréter les observations



3. Aspects thermodynamiques de la corrosion

La corrosion est un processus électrochimique mettant en jeu :

- des zones anodiques où le métal est oxydé : $M \rightarrow M^{n+} + n e^-$
- des zones cathodiques sièges d'une réduction :



- un conducteur métallique permettant la circulation des électrons entre les zones anodique et cathodique
- un électrolyte par l'intermédiaire duquel l'anode et la cathode sont en contact.

On peut observer 3 situations :

- le métal est thermodynamiquement stable : c'est le phénomène d'immunité.
- le métal est oxydé en ses ions : c'est le phénomène de corrosion
- le métal est oxydé en son oxyde le recouvrant ainsi d'une couche très fine, souvent invisible à l'œil nu, qui fait écran entre le métal et la solution empêchant toute oxydation ultérieure : c'est le phénomène de passivation.

4. Différents types de corrosion

L'attaque peut être uniforme : il se forme dans ce cas une couche uniforme d'oxyde à la surface du métal (rouille du fer, ternissement de l'argent).

Les piqûres correspondent à une attaque préférentielle de certains sites de la surface, elles sont fréquentes dans les pièces en acier nickelé ou chromé.

Dans certains alliages métalliques, le métal le moins noble peut être corrodé sélectivement, ce qui altère grandement les propriétés mécaniques (l'attaque du zinc dans un laiton laisse un résidu poreux de cuivre).

Enfin, des efforts de traction répétés ou alternés dans certains milieux corrosifs conduisent à une rupture rapide par fissuration dans les zones d'écrouissage.

b. Piles de corrosion

Les phénomènes de corrosion sont importants lorsque le métal est placé au contact de solutions aqueuses et qu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal, soit dans la solution. Elle résulte de l'établissement de courants locaux dus à l'existence de piles locales. On peut observer différents types de piles.

1. Piles à électrodes dissemblables

Ce type de corrosion se rencontre lorsque deux pièces métalliques de natures différentes sont mises en contact : tuyauteries de fer et raccords de cuivre, hélice de bateau en bronze ($\text{Cu} + \text{Sn}$, 3 à 20%) et coque en acier, etc...

2. Piles de concentration

Les piles de concentration apparaissent quand une pièce métallique homogène est immergée dans une solution au sein de laquelle la concentration de l'oxydant n'est pas uniforme.

C'est le cas, par exemple, des piles métalliques d'un ponton, des rayures ou des piqûres (peinture des voitures).

c. Protection contre la corrosion

1. Protection par revêtement

La corrosion étant provoquée par le contact du métal avec l'air ou avec une solution, on évite ce contact en revêtant la surface métallique d'une couche imperméable. Le revêtement peut être non métallique : émail, peinture, vernis, film de matière plastique ou métallique. Mais si la couche protectrice présente des défauts ponctuels, le fer se retrouve en contact avec le milieu corrosif. Dans le cas d'un revêtement métallique, une micro-pile se forme dans la zone où le fer a été mis à nu. Si le métal protecteur est moins réducteur (plus noble) que le fer (nickel, chrome, étain...), le fer joue le rôle d'anode et subit une corrosion accélérée. Par contre, si le métal protecteur est plus réducteur que le fer (c'est le cas du zinc), le fer joue le rôle de cathode et n'est pas attaqué tant que la couche protectrice n'est pas totalement détruite. Le fer subit ainsi une protection cathodique.

Le dépôt d'une couche de zinc peut être réalisé par **galvanisation**. On plonge les pièces ou les tôles à traiter dans du zinc fondu à 450°C. Par exemple, le châssis de la Renault Espace est galvanisé après assemblage. On obtient un dépôt de 70 µm. 153 000 t de Zn sont ainsi utilisées par an en France.

Une autre méthode de plus en plus employée est l'**électrozingage**. On réalise alors un dépôt électrolytique de zinc, la pièce à zinguer jouant le rôle de cathode. Le bain électrolytique est une solution concentrée de Zn(II) , en général sous forme complexée, ZnCl_4^{2-} ou Zn(OH)_4^{2-} , et l'anode est en zinc très pur. On opère avec des densités de courant de l'ordre de quelques centaines d'ampères

par m^2 . L'épaisseur du dépôt est en général comprise entre 5 et 10 μm . 10 000 t de Zn sont ainsi utilisées par an en France, principalement dans l'automobile et l'électroménager.

2. Protection par anode sacrificielle

Dans une micropile, le fer est corrodé là où il joue le rôle d'une anode fournissant les électrons nécessaires à la réduction des agents de corrosion. Pour le protéger, on constitue un circuit électrique dans lequel il joue désormais le rôle de cathode ; le fer reçoit alors un courant d'électrons, de sorte que le dioxygène (ou l'eau) est réduit à son contact sans que lui-même soit attaqué. Il suffit pour cela de le relier à un métal plus réducteur tel que le zinc. Ce métal constitue une **anode sacrificielle**. C'est ainsi que les coques en acier des navires sont protégées.

Activité 28 Travaux pratiques



- ▶ Bien décaper mécaniquement (surtout pas à l'acide !) 7 clous avec un tampon abrasif.
- ▶ Poser un clou dans un tube à essais, pointe vers le bas.
- ▶ Poser les autres clous dans 5 boîtes de Pétri :
 - un clou normal dans la 1^{re} boîte,
 - un clou fortement tordu dans la 2^e boîte,
 - un clou entouré d'un fil de cuivre dans la 3^e boîte,
 - un clou entouré d'un fil de zinc dans la 4^e boîte,
 - deux clous normaux qu'on reliera quelques secondes avec des pinces crocodiles l'un au pôle +, l'autre au pôle - d'une pile de 4,5 V quand on aura ajouté le gel dans la 5^e boîte.
- ▶ Préparer le gel selon le protocole suivant.
Dissoudre 8 g de chlorure de sodium, 2,5 g de ferricyanure de potassium (III) et 8 g d'agar-agar dans 250 ml d'eau. Porter ce mélange à ébullition en agitant vigoureusement et poursuivre l'ébullition pendant 10 min. Ajouter 5 ml de solution de phénolphtaléine.
- ▶ Verser le mélange chaud dans le tube à essais sans recouvrir la tête et dans les cinq boîtes de Petri en recouvrant entièrement les clous. En refroidissant ce mélange formera un gel. Laisser reposer 1 h.

Le milieu utilisé (solution saline concentrée) est un milieu particulièrement oxydant (eau de mer) et permet de bien illustrer le phénomène de corrosion.

La présence du gélifiant, en bloquant la diffusion des ions en solution, permet en particulier d'identifier les zones d'oxydation et de réduction grâce aux indicateurs utilisés. L'expérience peut être préparée la veille pour être présentée avec un rétroprojecteur.

Le ferricyanure de potassium donne une coloration bleue facilement identifiable en présence d'ions ferreux (qui proviennent de l'oxydation du clou selon :

$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$) et un précipité blanc en présence d'ions zinc (qui proviennent de l'oxydation du zinc selon : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$).

La réduction de l'eau rend le milieu basique ($2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$), phénomène identifié par la phénolphthaléine qui devient rose.

En présence du bobinage de zinc, on observe la formation d'un précipité blanc qui caractérise l'oxydation préférentielle du zinc par rapport au fer.

Facteurs favorisant la corrosion

1 Effet de l'érouissage

Dans les boîtes 1 et 2, on observe des zones bleues aux extrémités du clou, ainsi qu'à l'endroit où le clou a été fortement tordu.

Interpréter le phénomène.

2 Effet Evans

Le clou plongé dans le tube à essais présente une zone bleue dans sa partie basse et une zone rose dans sa partie haute.

Interpréter le phénomène.

3 Association du fer avec un métal moins réducteur que lui

Le clou relié au fil de cuivre est entouré d'une zone bleue très nette, alors que le fil de cuivre est lui entouré d'une zone rose.

Interpréter le phénomène.

4 Protection cathodique par anode sacrificielle

Le clou relié au fil de zinc est entouré d'une zone rose. Autour du zinc, on observe l'apparition d'une zone blanche.

Remarque : Le zinc est plus réducteur que le fer.

Interpréter le phénomène.

5 Protection cathodique grâce à un générateur

Examiner les deux clous qu'on a reliés quelques secondes à la pile de 4,5 V. Le clou relié au pôle – de la pile (entouré d'une zone rose) est protégé de la corrosion alors que celui relié au pôle + (entouré d'une zone bleue) est oxydé.

Expliquer le phénomène.

4. Recyclage

Le recyclage est un procédé de traitement des déchets (déchet industriel ou ordures ménagères) qui permet de réintroduire, dans le cycle de production d'un produit, des matériaux qui composaient un produit similaire arrivé en fin de vie, ou des résidus de fabrication. L'un des exemples qui illustre ce procédé est celui de la fabrication de bouteilles neuves avec le verre de bouteilles usagées.

Le recyclage a deux conséquences écologiques majeures :

- la réduction du volume de déchets, et donc de la pollution qu'ils causeraient (certains matériaux mettent des décennies, voire des siècles, pour se dégrader);

- la préservation des ressources naturelles, puisque la matière recyclée est utilisée à la place de celle qu'on aurait dû extraire.

C'est une des activités économiques de la société de consommation. Certains procédés sont simples et bon marché mais, à l'inverse, d'autres sont complexes, coûteux et peu rentables. Dans ce domaine, les objectifs de l'écologie et ceux des consommateurs se rejoignent mais parfois divergent ; c'est alors le **législateur** qui intervient.

Activité 29 Recyclage des emballages, du papier ou du verre



<http://www.syndicat-centre-herault.org/>

- 1 À partir du site ci-dessus, comparer les différentes étapes du recyclage des emballages, du papier et du verre.
- 2 Quels sont les intérêts principaux du recyclage ?

5. Élimination

Certains déchets ne sont ni biodégradables, ni recyclables : il n'existe par de possibilités de valorisation ou de traitement de ces déchets, ils seront donc incinérés ou mis en décharge...

Il s'agit de trouver toutes les alternatives écologiques possibles à ces produits, ou d'éviter de les acheter s'ils ne s'avèrent pas indispensables.

Activité 30 Un geste pour la planète



Les déchets non recyclables de la maison sont les suivants : sacs plastiques et sachets alimentaires, vaisselle, verres de table, miroir, lingettes, produits cosmétiques, CD et DVD, barquettes en plastique, film plastique, polystyrène, pots de yaourts et de crème fraîche, couches, ampoules à filament et halogène. Proposer quelques alternatives écologiques à ces produits.



Pour conclure

Le mot « **élaboration** » doit être traduit ici comme « conception », « construction », « création », ou encore « fabrication ».

Le **vieillissement** est le phénomène d'évolution au cours du temps des **propriétés d'un certain nombre de matériaux**. Ces matériaux sont hors équilibre ; leurs propriétés continuent d'évoluer après leur formation au fur et à mesure qu'ils se rapprochent de l'équilibre : on dit que le système vieillit.

La **corrosion** est le phénomène par lequel les métaux et les alliages subissent de leur environnement une attaque qui les fait retourner à l'état d'ions métalliques. Cette corrosion est dite *sèche* quand les agents oxydants ne sont pas en solution ; elle est dite *humide* dans le cas contraire.

Le **recyclage** est un procédé de traitement des déchets (déchet industriel ou ordures ménagères) qui permet de réintroduire, dans le cycle de production d'un produit, des matériaux qui composaient un produit similaire arrivé en fin de vie, ou des résidus de fabrication.

Certains déchets ne sont ni **biodégradables**, ni recyclables : il n'existe par de possibilités de valorisation ou de traitement de ces déchets, ils seront donc incinérés ou mis en décharge.

Exercices d'apprentissage

Exercice 22 Type-bac De la bauxite à l'aluminium (sujet sans calculatrice)

En 2004 la production mondiale d'aluminium s'est élevée à 26 millions de tonnes. L'objectif de cet exercice est l'étude simplifiée du protocole industriel permettant la production de l'aluminium.

► 1^{re} partie : extraction de l'alumine, matériau de base de l'aluminium

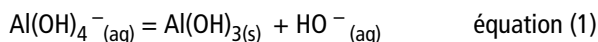
La bauxite, minerai qui contient principalement de l'alumine (de formule brute $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$) est d'abord pulvérisée puis mélangée dans des autoclaves à une solution de soude qui permet de dissoudre l'alumine, tandis que les impuretés demeurées à l'état solide sont éliminées par lavage et filtration.

La solution restante est refroidie et on diminue son pH. On constate alors l'apparition d'un précipité d'alumine tri-hydratée de formule écrite de manière simplifiée $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$.

Ce précipité est porté à environ 1 000°C dans des fours. Il reste alors de l'alumine $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ pure, sous forme de poudre blanche.

D'après <http://www.aac.aluminium.qc.ca>

- Données**
- Après la dissolution de l'alumine, la solution étant « très » basique, l'élément aluminium se retrouve sous la forme d'ions aluminate $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (aq)
 - À des pH moins basiques il apparaît un précipité. L'état d'équilibre correspondant peut être modélisé par l'équation suivante :



- La solubilité de l'alumine tri-hydratée $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ diminue lorsque la température diminue.

► 2^e partie : la transformation de l'alumine en aluminium

L'aluminium est tiré de l'alumine par réduction électrolytique qui s'effectue dans des cuves que traverse un courant continu à haute intensité (de l'ordre de 10^5 A sous une tension d'environ 4 V).

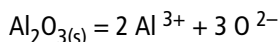
Les cuves sont revêtues de blocs de carbone qui forment la cathode.

Ces cuves contiennent un électrolyte en fusion qui dissout l'alumine $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ qui y est apportée. Les anodes, constituées de carbone très pur, plongent dans l'électrolyte.

Par électrolyse, à une température d'environ 950°C , l'alumine est transformée en aluminium et en oxygène.

L'aluminium liquide se dépose au fond de la cuve, où il est récupéré puis solidifié après refroidissement.

- Données**
- La réaction de dissolution de l'alumine peut-être modélisée par l'équation chimique suivante :



- On admet que, dans cette phase, l'électrolyte, non aqueux, est constitué des ions suivants Al^{3+} et O^{2-} .

- Couples mis en jeu lors de l'électrolyse : $\text{Al}^{3+} / \text{Al}_{(s)}$ $\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$
 $\text{O}_{2(g)} / \text{O}^{2-}$ $2\text{O}^{2-} = \text{O}_2 + 4\text{e}$

- La réaction d'électrolyse de l'alumine s'écrit : $4 \text{Al}^{3+} + 6 \text{O}^{2-} = 3 \text{O}_{2(g)} + 4 \text{Al}_{(s)}$

- Définition de l'intensité I : $I = \frac{Q}{\Delta t}$ où Q est la quantité d'électricité qui transite dans l'électrolyte durant la durée Δt . (Q en coulomb, C ; I en ampère, A ; Δt en secondes, s)

Élément	Al	O	H
Masses molaires atomiques ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	27,0	16,0	1,00

- D'après le texte quelle est l'action de l'électrolyte sur l'alumine introduite ?
- Faire un schéma simplifié du circuit électrique montrant la cuve, la position et le nom des électrodes, l'électrolyte, le générateur, en précisant la polarité de ses bornes.
- Durée de fonctionnement de l'électrolyseur.

► Problème scientifique

Déterminer la durée nécessaire Δt pour préparer, par électrolyse, une masse $m = 1,08$ tonnes d'aluminium, l'intensité du courant I étant constante et égale à $1,0 \times 10^5$ A.

Aide au calcul : $1,08 / 27,0 = 4,00 \times 10^{-2}$

$$N_A \cdot e = 1,0 \times 10^5 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

avec N_A constante d'Avogadro et e charge élémentaire

Aide au calcul : $3600 \approx 4,00 \times 10^3$

Exercice 23 Type-bac Corrosion

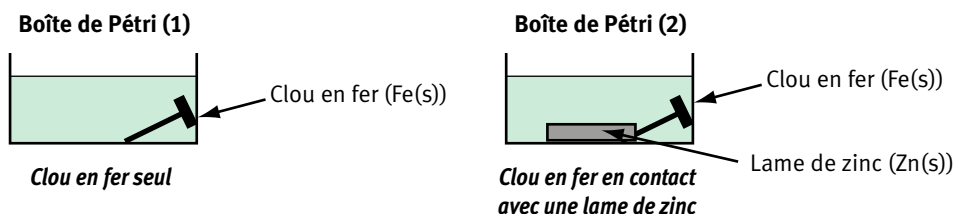
La corrosion est un fléau industriel. On estime en effet que 20% de la production mondiale d'acier (mélange de fer et de carbone, contenant moins de 2% de carbone) sont perdus chaque année sous forme de rouille. On a observé que l'oxydation du fer par le dioxygène était accentuée en milieu humide et salé.

Pour comprendre ce phénomène, un professeur de chimie propose à ses élèves de réaliser quelques expériences simples.

Pour commencer, les élèves effectuent en tubes à essai, des tests caractéristiques dont les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

	Ions à tester	Réactif test	Observations	Résultat du test
Tube 1	Ion fer II : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	ion hexacyanoferrate (III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Coloration bleue	Mise en évidence des ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
Tube 2	Ion zinc II : $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	ion hexacyanoferrate (III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Précipité blanc	Mise en évidence des ions $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$
Tube 3	ion hydroxyde : $\text{HO}^{-}(\text{aq})$	Phénolphthaléine	Coloration rose	Mise en évidence des ions $\text{HO}^{-}(\text{aq})$

Ensuite, ils disposent dans deux boîtes de Pétri, des clous en fer selon le protocole suivant :



Ils préparent à chaud un mélange d'eau salée, de solution aqueuse d'hexacyanoferrate III de potassium, de phénolphthaléine et de gélifiant. Ils versent ce mélange dans les deux boîtes de Pétri et laissent refroidir une heure jusqu'à ce que le gel fige.

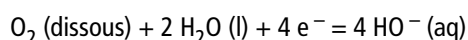
► 1. Exploitation de l'expérience réalisée dans la boîte de Pétri (1).

a) On observe que les parties extrêmes du clou (pointe et tête) sont entourées d'une zone bleue alors que la partie centrale est entourée d'une zone rose.

Quels sont les ions apparus dans les parties extrêmes et dans la partie centrale du clou ?

b) Écrire la demi-équation électronique traduisant la transformation du métal fer aux extrémités du clou.

c) La demi-équation électronique traduisant la transformation qui a lieu dans la partie centrale du clou s'écrit :



En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction modélisant la transformation chimique se produisant à la surface du clou.

- d) Pour interpréter les observations faites dans la boîte de Pétri (1), on suppose que le clou se comporte comme une micropile, puisque l'oxydation et la réduction se produisent dans des zones distinctes (pour simplifier, on étudiera la partie centrale et une seule des deux extrémités). Comme dans toute pile classique, l'électroneutralité du milieu est assurée par le déplacement des ions, ici dans le gel salin.

Compléter la figure 1 de l'annexe, en indiquant :

- Les zones d'oxydation et de réduction.
- Les zones anodique et cathodique.

► 2. Exploitation de l'expérience réalisée dans la boîte de Pétri n°2

- a) Le clou est entouré quasi uniformément d'une zone rose alors que la lame de zinc est entourée d'une zone blanche.

Quel est, des deux métaux, celui qui est oxydé ? Justifier.

- b) Utiliser les résultats de cette expérience pour expliquer pourquoi les constructeurs de bateaux fixent des blocs de zinc sur la coque en acier des navires.

- c) Un marin veut s'assurer de la bonne protection de la coque de son bateau par ce procédé. Pour cela, il branche un voltmètre, en mode continu, entre la coque en acier et le bloc de zinc. La borne COM du voltmètre étant relié à la coque en acier et la borne V au bloc de zinc, le voltmètre indique – 320 mV.

- En admettant que l'association {coque en acier, eau de mer, bloc de zinc} forme une pile, déduire de cette mesure les polarités de cette pile.
- La protection est-elle assurée ? Justifier.

► 3. Protection par revêtement métallique : Electrozincage.

L'un des procédés utilisé pour protéger l'acier de la corrosion est de l'isoler de l'atmosphère en le recouvrant d'un revêtement métallique. Des plaques d'acier sont ainsi recouvertes d'une fine couche de zinc, on dit qu'elles sont « galvanisées ».

Pour cela, on procède à l'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de zinc (II) ($\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$). Dans ce bain électrolytique, on plonge une plaque à recouvrir et on utilise une lame de zinc comme seconde électrode.

Compléter le schéma de la figure 2 de l'annexe, en indiquant :

- où se forme le dépôt de zinc ;
- la demi équation électronique traduisant la transformation ayant lieu sur la plaque de fer ;
- le sens de déplacement des électrons dans les conducteurs métalliques ;
- les polarités du générateur ;
- la demi équation électronique traduisant la transformation ayant lieu sur la lame de zinc.

► 4. Problème scientifique

La plaque d'acier a une surface totale de 10 m^2 . On veut déposer une couche de zinc de $0,10 \text{ mm}$ d'épaisseur, ce qui correspond à un volume de zinc égal à $1,0 \times 10^3 \text{ cm}^3$. L'intensité du courant est maintenue constante et égale à $1,0 \text{ kA}$. Déterminer la durée de l'électrolyse.

- Données**
- Masse volumique du zinc : $\rho = 7,14 \text{ g.cm}^{-3}$
 - Masse molaire du zinc : $M = 65,4 \text{ g. mol}^{-1}$
 - Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 - Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
 - Faraday : $F = 96500 \text{ C. mol}^{-1}$

Annexe

Figure 1

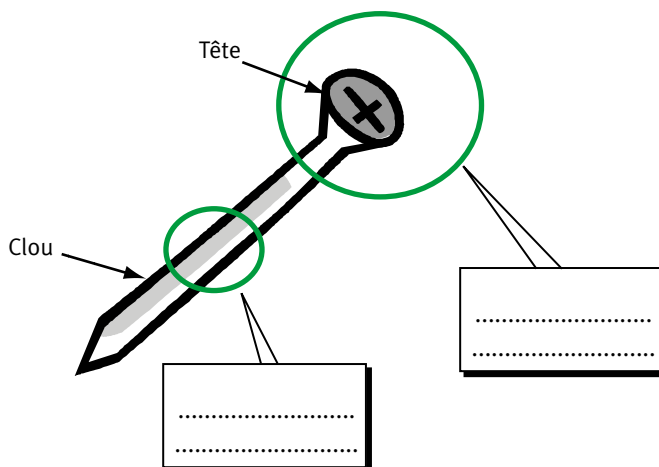
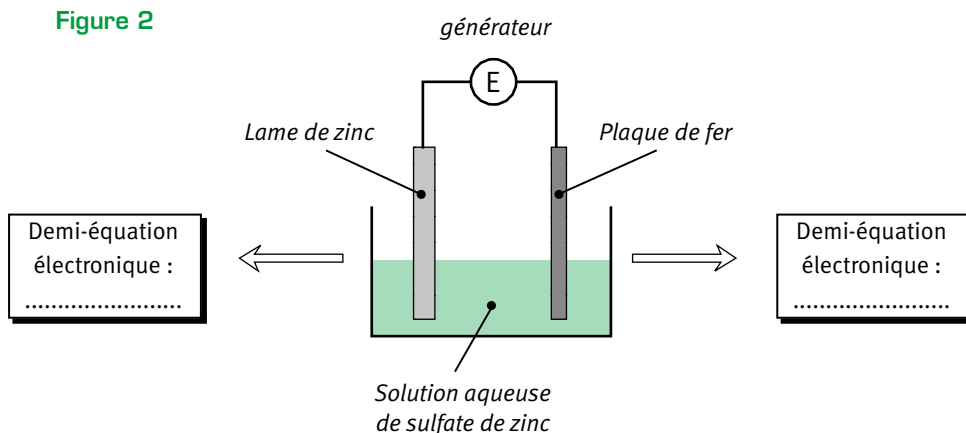


Figure 2



Exercice 24 La galvanoplastie (utiliser internet ou une encyclopédie)

- 1 Définir ce procédé
- 2 Ce procédé est basé sur une technique électrochimique. Laquelle ?
- 3 Où se trouve le métal à déposer ?
- 4 Quel rôle joue le métal à recouvrir ?
- 5 Donner quelques utilisations industrielles.

Exercice 25 Anti-oxygènes et vieillissement cellulaire

Le vieillissement de l'organisme (tissus, cellules et organes) est un phénomène biologique universel. Il existe plusieurs théories qui tentent d'en expliquer les causes et mécanismes. La théorie génétique explique le vieillissement comme un phénomène génétiquement programmé. Selon une théorie radicalaire, plus récente, des molécules, appelées radicaux libres, seraient impliquées dans le vieillissement de l'organisme. Depuis quelques années, de nombreux travaux montrent qu'il serait possible d'intervenir sur ces radicaux libres afin d'en réduire les effets néfastes et ainsi limiter les effets du vieillissement cellulaire.

Notre organisme produit en permanence des radicaux libres. L'entretien de la vie nécessite l'utilisation obligatoire de l'oxygène. Cependant, une petite partie de l'oxygène que nous respirons aboutit à la production de radicaux libres. Certaines agressions comme l'irradiation, les rayonnements UV ou les substances toxiques (alcool, médicaments, tabac, pollution...) peuvent entraîner une production exagérée de radicaux libres.

Ces radicaux libres sont des particules minuscules provenant de molécules oxygénées ordinaires qui ont perdu un électron. Cela leur confère une grande « agressivité », ils entrent immédiatement en réaction avec la molécule oxygénée normale la plus proche pour lui arracher l'électron qui leur manque et redevenir une molécule normale. C'est ainsi que se déclenche une réaction d'oxydation en chaîne aboutissant à des microlésions au niveau des membranes cellulaires ou des structures essentielles comme l'ADN, d'où une accélération du processus de vieillissement de celles-ci.

Si l'accumulation de dommages causés par un excès de radicaux libres contribue au vieillissement prématuré de l'organisme (problèmes de vision, maladies cardiovasculaires, arthrose, désordres immunitaires, certains cancers...), il faut savoir que ces radicaux libres peuvent être utiles puisqu'ils font partie des moyens de défense de notre organisme contre les agressions microbiennes.

La lutte de l'organisme contre les radicaux libres met en jeu deux stratégies : un système de lutte enzymatique contrôlé par certains oligoéléments (Cu, Mn, Zn...) ou l'action de substances apportées par l'alimentation (vitamine C, vitamine E, polyphénols, bêta-carotène...). Ces oligoéléments ou ces substances capables de défendre l'organisme contre l'oxydation excessive sont appelés piègeurs de radicaux libres ou antiradicaux libres.

Questions

- ① Définir un radical libre.
- ② Comment se forment les radicaux libres ?
- ③ Comment les radicaux libres agissent-ils dans la matière ?
- ④ Quels sont les facteurs qui favorisent la formation des radicaux libres ?
- ⑤ Quels sont les moyens qui permettent d'éviter leurs effets néfastes ? Comment les apporte-t-on à l'organisme ?
- ⑥ Quel troisième nom pourrait-on donner aux « piègeurs de radicaux libres » ?





Pour clore la séquence

Fiche de synthèse

Une émulsion

est une dispersion de gouttelettes d'un liquide dans un autre liquide, non miscible avec le premier. Par exemple, la mayonnaise est une émulsion de gouttelettes d'huile dans l'eau.

Les tensioactifs

sont des substances solubles dans l'eau et ayant la propriété de se concentrer, de s'agréger, aux interfaces entre l'eau et d'autres substances peu solubles dans l'eau, les corps gras notamment.

Ces molécules présentent au moins deux parties d'affinité différente :

- l'une est hydrophile (affinité pour l'eau)
- l'autre est lipophile (affinité pour les graisses).

De telles substances sont dites amphiphiles (du grec amphi, « des deux côtés », et « philos », ami).

La partie lipophile est généralement constituée d'une chaîne carbonée assez longue, et qui doit être linéaire (donc non ramifiée) pour être biodégradable.

La partie hydrophile est une extrémité généralement ionique.

Une mousse

est un milieu complexe constitué :

- d'un gaz dispersé dans un liquide : on parle de « mousse liquide ». C'est le cas de la mousse à raser, la mousse du shampoing ou la mousse de la bière.
- d'un gaz dispersé dans un solide : on parle de « mousse solide ». C'est le cas des mousses de polyuréthane, utilisées pour fabriquer des sièges, ou encore les mousses métalliques utilisées dans l'industrie automobile afin de diminuer le poids des véhicules.

Une membrane

est une « peau » qui peut être perméable, semi-perméable, ou étanche. Les applications sont diverses et variées.

Lorsqu'on veut fixer deux surfaces l'une par rapport à l'autre, on place entre elles une substance liquide ou pâteuse, en couche mince, qui en « séchant » forme un lien généralement très solide et définitif.

Les colles

sont caractérisées par le fait qu'elles se solidifient après application, tandis que les adhésifs sont des matériaux solides mous qui n'évoluent pas une fois appliqués. Dans les deux cas, il s'agit d'un matériau intercalaire qui assure un contact intime avec la surface de chacun des deux matériaux que l'on souhaite faire

adhérer en dépit de leur rugosité de surface. Pour cela, les colles sont liquides tandis que les adhésifs se déforment.

Un semi-conducteur

est constitué par un réseau cristallin de matériau très pur. On utilise soit des éléments du tableau périodique possédant chacun 4 électrons de valence, soit des combinaisons de matériaux qui possèdent 3 et 5 électrons de valence. Les atomes sont liés entre eux par des liaisons covalentes. Le silicium (Si) est le matériau le plus utilisé actuellement pour la fabrication des composants électroniques. Les semi-conducteurs ont une résistivité électrique ρ intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants. Les semi conducteurs intrinsèques n'ont pas une grande utilité en tant que tels ; ils servent de base aux semi conducteurs dopés : on y rajoute des impuretés pour modifier leur comportement. Il existe deux types de semi-conducteurs extrinsèques : de type N ou de type P.

La cellule photovoltaïque

est composée d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la transforme directement en courant électrique. Le principe de fonctionnement de cette cellule fait appel aux propriétés du rayonnement et celles des semi-conducteurs.

La supra-conductivité

est la propriété que possèdent certains matériaux de conduire le courant électrique sans résistance à condition que leur température soit inférieure à une certaine valeur appelée température critique (T_c). Ils s'opposent également à tout champ magnétique externe. Ce phénomène est aujourd'hui un enjeu international de première importance.

Les cristaux liquides

C'est à la fin du XIX^e siècle que l'on découvrit certains liquides qui cristallisaient en passant par plusieurs états intermédiaires bien définis. Leurs molécules ne perdent leurs différentes libertés qu'en plusieurs étapes successives. Ces états intermédiaires sont des **cristaux liquides** de différentes sortes, que Georges Friedel a classés en 1922 dans son célèbre article sur « les états mésomorphes de la matière ».

Un matériau composite

est un matériau réunissant au moins deux composants. Ces matériaux ne sont pas miscibles mais présentent une forte capacité d'adhésion (éventuellement avec l'appui d'un troisième élément intermédiaire). L'association de ces éléments conduit à un matériau dont les propriétés sont supérieures à la simple addition des propriétés des éléments pris séparément (synergie).

Les matériaux composites sont généralement des matériaux de structure associant légèreté et bonnes propriétés mécaniques comme la rigidité et la résistance à la fatigue. Les propriétés les plus recherchées sont les propriétés mécaniques, mais d'autres sont intéressantes (électriques par exemple).

Il existe différentes échelles de dimension, depuis les structures composites jusqu'aux nanocomposites.

Un matériau céramique

Du point de vue scientifique, un **matériau céramique** est un matériau qui n'est ni métallique, ni organique. D'après cette définition, les verres d'oxydes, comme les verres à vitres, sont des céramiques.

Un verre est un matériau amorphe (ne présentant pas d'ordre à longue distance, ce qui peut être vérifié par diffraction des rayons X), et présentant le phénomène de transition vitreuse à la température T_g .

Les biomatériaux sont des matériaux destinés à être en contact avec l'organisme, pendant au moins quelques heures. Ils entrent donc dans la constitution des prothèses (ou implants) et le matériel utilisé en chirurgie. On retrouve des biomatériaux dans les différentes classes de matériaux (polymères, céramiques, métaux). Les biomatériaux peuvent être d'origine naturelle (collagène, acide hyaluronique, chitine, cellulose...), des matériaux synthétiques (métaux, alliages, matières plastiques issues de la chimie du pétrole...) ou encore bioartificiels (i.e. polymères absents de la biomasse, mais dont les « briques » élémentaires ou unités de répétition sont présentes dans la biomasse).

Les textiles innovants

Concernant les **textiles innovants**, les principales voies de recherche sont :

- l'utilisation de nouvelles fibres ;
- l'élaboration de nouvelles structures du textile qui peuvent conduire à des fonctionnalités mécaniques ;
- l'application de nouveaux traitements de finition ;
- l'utilisation de technologies innovantes dans l'industrie textile comme la microencapsulation.

Les nanomatériaux On appelle nanomatériaux des matériaux composés en totalité ou partie de nano-objets. Les nano-objets sont caractérisés par leur taille inférieure à 100 nanomètres. Cette taille apporte aux nano-objets des propriétés spécifiques (et souvent améliorées) de la dimension nanométrique.

On distingue trois grandes classes de **nano-objets** :

- Les nanoparticules, comme les fullerènes ou les particules de silice de combustion (toutes les dimensions sont inférieures à 100 nm)
- Les nanofibres, comme les nanotubes de carbone (une des dimensions est supérieure à 100 nm)
- Les nanofilms, comme les nanocouches ou nanorevêtements (deux dimensions sont supérieures à 100 nm).

Les nanomatériaux ont permis d'innover dans de nombreux domaines. Mais des recherches sont aussi menées pour étudier l'effet des nanoparticules sur la santé.

Élaboration

Le mot « **élaboration** » doit être traduit ici comme « conception », « construction », « création », ou encore « fabrication ».

Le vieillissement

est le phénomène d'évolution au cours du temps des **propriétés d'un certain nombre de matériaux**. Ces matériaux sont hors équilibre ; leurs propriétés continuent d'évoluer après leur formation au fur et à mesure qu'ils se rapprochent de l'équilibre : on dit que le système vieillit.

La corrosion

est le phénomène par lequel les métaux et les alliages subissent de leur environnement une attaque qui les fait retourner à l'état d'ions métalliques. Cette corro-

sion est dite *sèche* quand les agents oxydants ne sont pas en solution ; elle est dite *humide* dans le cas contraire.

Le recyclage

est un procédé de traitement des déchets (déchet industriel ou ordures ménagères) qui permet de réintroduire, dans le cycle de production d'un produit, des matériaux qui composaient un produit similaire arrivé en fin de vie, ou des résidus de fabrication.

Certains déchets ne sont ni **biodégradables**, ni recyclables : il n'existe par de possibilités de valorisation ou de traitement de ces déchets, ils seront donc incinérés ou mis en décharge.

Exercices de synthèse

Exercice 1 Type-bac Problème scientifique Calcul d'un HLB

Document 1 Calcul d'un HLB

On attribue à chaque tensioactif un nombre compris entre 1 et 20, l'ensemble constituant l'échelle de Griffin. Ce nombre est appelé indice HLB (Hydrophilic/Lipophilic Balance) : l'indice 1 est donné à l'acide oléique, l'indice 20 à l'oléate de potassium. Cette échelle permet d'apprécier le caractère plutôt lipophile ou au contraire plutôt hydrophile d'un amphiphile et de savoir pour quelle application il est le mieux adapté. Un indice HLB inférieur à 9 fera dire de l'amphiphile qu'il est lipophile (on l'utilisera alors comme agent anti-mousse si $HLB < 3$, comme émulsifiant de l'eau dans l'huile si $3 < HLB < 6$ et comme agent mouillant au delà) et un indice supérieur à 9 qu'il est hydrophile (on l'utilisera comme émulsifiant de l'huile dans l'eau si $9 < HLB < 13$, comme détergent si $13 < HLB < 15$ et comme solubilisant au delà).

Document 2 Synthèse et formule du TA

La condensation de l'alcool laurique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ avec dix molécules d'oxyde d'éthylène (ou oxirane), conduit à un tensioactif noté TA de formule :
 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_9-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

Document 3 De manière générale, la partie hydrophile d'une molécule est le groupe chimique porteur de la charge électrique ou celui susceptible de former des liaisons H avec la molécule d'eau.

La partie lipophile d'une molécule a une masse molaire notée M_{lipo} et la partie hydrophile une masse molaire M_{hydro} . La masse molaire de l'ensemble de la molécule de tensioactif est égale à M .

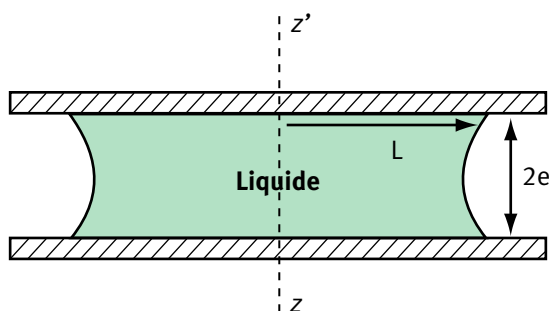
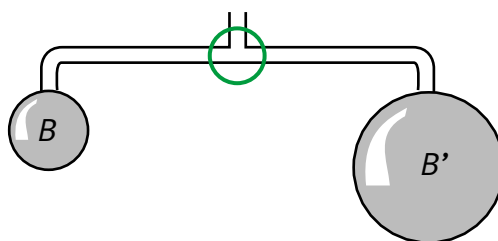
L'indice HLB s'obtient par la formule :
$$\text{HLB} = 20 \times \frac{M_{\text{hydro}}}{M}$$

À partir des documents ci-dessus, trouver les propriétés essentielles du tensio-actif TA.

Exercice 2 La petite boule qui se fait avaler par la grosse...

La surpression entre la pression intérieure et la pression extérieure d'une bulle d'eau de savon de rayon R est donnée par la relation : $p_i - p_e = 4 \cdot \gamma / R$ dans laquelle γ est la tension superficielle de l'eau savonneuse. On gonfle une bulle B avec une eau de savon ($\gamma = 30,0 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$), en exerçant une surpression de 5 Pa.

- ❶ Quel est le rayon de la bulle ?
- ❷ Comment varie le rayon de la bulle lorsque la surpression augmente ?
- ❸ À l'aide d'un dispositif muni d'un robinet à trois voies, on gonfle deux bulles de savon B et B' de rayon, respectivement R et R' , avec $R < R'$ (voir schéma). On met en communication les deux bulles. Que se passe-t-il ?



Deux plaques solides de rayon L peuvent ainsi être maintenues fermement entre elles si elles sont séparées par un film mince de liquide d'épaisseur $2e$.

Si le mouillage est total, alors la section du ménisque est un cercle de rayon e perpendiculairement au plan des plaques, c'est un cercle de rayon L parallèlement au plan. Les deux courbures sont de signes opposées.

Si $e \ll L$, la pression P à l'intérieur du liquide est inférieure à la pression atmosphérique P_0 :

$$P = P_0 + A \cdot \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{e} \right) \approx P_0 - \frac{A}{e}$$

Puisque la pression dans le liquide est plus faible que la pression atmosphérique, il existe ainsi une force qui attire les deux plaques l'une vers l'autre :

$$F = \frac{\pi \cdot L^2 \cdot A}{e}$$

Soient deux plaques de verre de 4 cm^2 de surface, horizontales, séparées par un film d'eau liquide de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur et de tension superficielle $A = 0,070 \text{ N/m}$ (rappel : intensité de la pesanteur $g = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$).

Problématique : quelle masse peut-on accrocher sous la plaque du dessous sans que les plaques ne se détachent ?

Exercice 4 Type-bac Dimensionnement d'une installation photovoltaïque (PV) pour pompage de l'eau

Le pompage de l'eau est un des rares cas où l'énergie électrique issue d'un module PV peut être utilisée directement par un moteur électrique et une pompe. C'est ce que l'on appelle une utilisation au fil du soleil. Ce système de pompes est surtout utilisé dans les pays en voie de développement, dans les zones hors réseau électrique. Le besoin est, à partir d'un puits, d'élever d'une certaine hauteur H (en m) un certain volume d'eau V (en m^3) par jour. L'énergie mécanique E_j (en kWh) en une journée pour effectuer ce travail est donnée par la formule simplifiée suivante :

$$E_j \text{ (en kWh)} = 0,002725 \times V \text{ (en } m^3) \times H \text{ (en m)}$$

Il faut tenir compte du rendement mécanique de la pompe qui est de l'ordre de 50% ($R_p = 0,5$) ainsi que de celui du moteur électrique qui est de l'ordre de 80% ($R_m = 0,8$). Un facteur doit être pris aussi pour prendre en compte les pertes issues de l'élévation thermique dans le module photovoltaïque ainsi que du rendement du convertisseur tension/tension s'il y en a un ($K_p = 0,7$ à $0,9$). Enfin, un point à ne pas négliger est la perte de charge dans les tuyaux provenant du frottement de l'eau dans ceux-ci. Ces pertes sont fonction de la longueur et de la section des tuyaux, du débit de l'eau et aussi de la rugosité et de la forme des tuyaux. Ces pertes de charges sont répercutées sur la hauteur d'eau en ajoutant 10 à 20% à la hauteur pour déterminer ce que l'on appelle la hauteur manométrique totale ou HMT. Des abaques existent pour calculer la HMT en fonction du diamètre du tuyau et du débit (exemple sur le site Internet www.aquoa.net/IMG/pdf/doc-23.pdf).

Le gisement solaire est fonction du lieu, de la latitude, des masques éventuels, de l'orientation du plan des modules photovoltaïque par rapport au sud ainsi que de l'inclinaison par rapport à l'horizontale et bien sûr de l'époque de l'année.

Le tableau ci-dessous donne pour différentes inclinaisons et une orientation sud l'irradiation solaire pour différents mois à Ouagadougou (capitale du Burkina Faso) :

**Irj : irradiation journalière à Ouagadougou (lat. = 12,4°N)
Orientation sud, en kWh/m².j**

Inclinaison	jan.	fév.	mar.	avr.	mai	juin	juil.	août	sept.	oct.	nov.	déc.
0° (H)	5,61	6,36	6,28	6,31	6,22	6,06	5,81	5,47	5,94	5,83	5,75	5,19

Pour la ville de Ouagadougou par exemple, proche de l'équateur, l'inclinaison des capteurs photovoltaïques offrant la plus forte irradiation journalière sur le mois le moins ensoleillé (qui est le mois de décembre) est proche de 0° (horizontal, mais une pente de 30° permettrait de nettoyer la poussière de la surface du capteur lors des pluies). La valeur de l'irradiation la plus faible sera prise pour

le dimensionnement de l'installation. Le dimensionnement de la puissance crête (P_c) des capteurs photovoltaïques de l'installation s'effectue avec l'irradiation journalière minimum sur l'année $I_{r\min}$, en fonction des besoins journaliers en énergie E_j et des différents rendements. Il se calcule comme suit :

$$P_c \left(\text{en } \frac{\text{kWc}}{1 \text{ kW/m}^2} \right) = \frac{E_j \text{ (en kWh/j)}}{K_p \times R_m \times R_p \times I_{r\min} \text{ (en kWh/m}^2\text{.j)}}$$

Avec ce genre d'installation, il n'y a pas de stockage de l'énergie électrique à prévoir, donc pas de batteries. En cas de nécessité, le stockage, en général pour les besoins d'une journée, s'effectue dans un réservoir pour une utilisation différée. La maintenance de ce genre de système est simplifiée, point particulièrement important pour les sites isolés.

La hauteur entre la nappe et une pompe émergée ne doit pas excéder quelques mètres sous peine de désamorçage. L'utilisation d'une pompe immergée résout ce problème.

La relation entre la puissance électrique P_c issue des modules photovoltaïques et le débit Q (en m^3) de la pompe est la suivante :

$$P_c \text{ (en kW)} \times K_p \times R_m \times R_p = 0,002725 \times Q \text{ (en m}^3\text{/s)} \times \text{HMT (en m)}$$

Exemple d'application

On souhaite arroser une plantation près de Ouagadougou. Les modules photovoltaïques seront placés horizontalement. Les besoins en eau sont de 10 m^3 par jour, l'élévation de l'eau est de 10 mètres et le tuyau fait 100 mètres de long et a un diamètre de 4 cm.

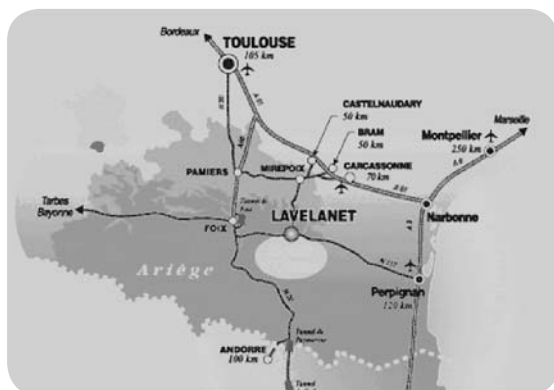
- ❶ Avec un débit estimé à 0,5 litre/s et une section de 4 cm^2 , la perte de charge est de 25 mm par mètre. En déduire la hauteur manométrique totale.
- ❷ Quels sont les besoins journaliers en énergie pour élever de 10 mètres un volume de 10 m^3 d'eau ?
- ❸ En déduire la puissance crête des modules photovoltaïques pour $I_{r\min} = 5,19 \text{ kWh/m}^2\text{.j}$.
- ❹ Calculer le débit dans le cas où l'irradiance est de 1 kW/m^2 .

Exercice 5 Des matériaux pour des vêtements

Notions et contenus	Capacités exigibles
Matériaux naturels, artificiels.	• Distinguer les matériaux naturels et artificiels.
Squelettes carbonés et groupes caractéristiques.	• Reconnaître les groupes caractéristiques alcool, acide, amine, ester, amide
Interactions intermoléculaires, structure des polymères et propriétés mécaniques et thermiques.	• Relier les propriétés mécaniques et thermiques des polymères à leur structure microscopique.

► 1^{re} Partie

© Histoire du textile dans le Pays d'Olmes par Mme Blanc Joëlle.



Le pays d'Olmes, situé au pied des Pyrénées, possédait une réserve naturelle de laine provenant des moutons.

Dès le XI^e siècle, l'exploitation de cette matière permit la fabrication de vêtements.

Le savoir faire des hommes évolua au cours des générations. Il fallut tondre, laver, filer, teindre, tisser.

En 1948, ils apprirent à tisser le nylon pour confectionner des bas indémaillables.



En 1960 une entreprise de la région développe un tissu solide et infroissable constitué de laine et de polyester, « le tergal ».

De nouvelles fibres textiles venaient de voir le jour...

Aujourd'hui encore deux entreprises du Pays d'Olmes réalisent des textiles innovants qui doivent répondre aux mieux à l'attente des consommateurs.



◀ Tisserand âgé de 15 ans en 1950.



▲ Tissu extérieur : Imperméable, respirant et extensible 100% polyester

Questions

- ① En quoi la science a-t-elle apporté une évolution dans le vêtement ?
- ② En vous aidant des documents précédents, et en regardant les étiquettes de vos vêtements, donnez les différentes fibres utilisées aujourd'hui dans la confection de vêtements. Classez ces matériaux suivants deux critères : les fibres naturelles et les fibres artificielles.



- 3 On demande à un entrepreneur de fabriquer un tissu pour réaliser un pantalon d'escalade.

Aidez-le à choisir les matières pour réaliser ce produit.

- Comparer les propriétés mécaniques des différentes fibres mises à disposition.
- Justifier vos choix.

► 2^e Partie Structure des polymères

Les groupes caractéristiques	
alcool	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \end{array}$
Acide carboxylique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$
Ester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$
Amine	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{N}- \\ \end{array}$
Amide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{N}- \\ \end{array}$

- 4 Retrouvez dans le tableau ci-dessous la formule semi-développée du polyamide et du polyester. Entourez le groupe caractéristique.

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ [-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-]_n \end{array}$	
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ [-\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-]_n \end{array}$	

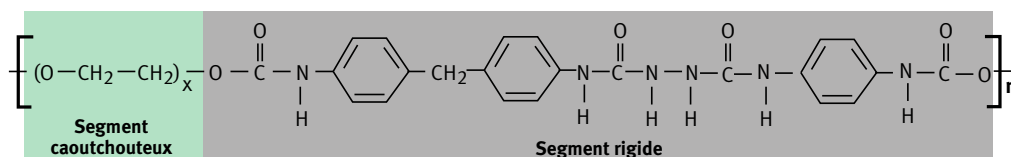
- 5 Que représente l'indice « n » dans certaines formules semi-développées ci-dessus ?

► 3^e Partie Propriétés des polymères, liaisons et interactions intermoléculaires

■ Molécules d'élasthanne

Ce qui donne à l'élasthanne ses propriétés spéciales est le fait qu'il a certains blocs souples et d'autres durs dans ses motifs constitutifs. Le motif est le suivant :

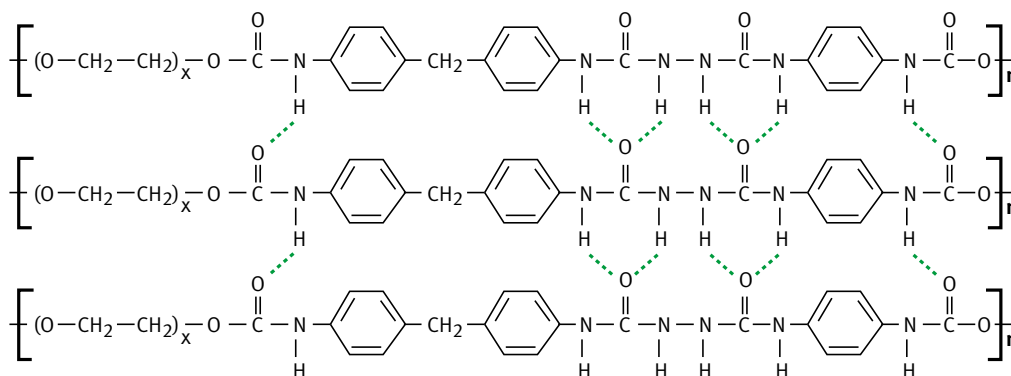
La chaîne courte (verte), en général longue d'environ quarante motifs est molle et caoutchouteuse. La seconde partie du motif est extrêmement rigide et permet aux différentes chaînes de s'agglomérer et s'aligner pour former des fibres. Bien sûr, ce sont des fibres particulières, puisque les domaines fibreux formés par les groupes rigides sont liés par les sections caoutchouteuses.



6 Comment sont nommées les liaisons entre les atomes dans cette molécule ?

■ Interactions entre molécules

Des liaisons hydrogène se développent entre un atome hydrogène porté par un atome N et un autre groupement moléculaire contenant un atome fortement électronégatif (O)



7 Mettre une croix dans le tableau si la réponse est satisfaisante :

Les liaisons hydrogène entre molécules sont sur le segment caoutchouteux	
Les liaisons hydrogène entre molécules sont avec un atome d'oxygène	
Les liaisons hydrogène entre molécules sont avec un atome d'azote	
Les liaisons hydrogène entre molécules augmentent la rigidité entre molécules	

- 8 En quoi les propriétés des polymères sont-elles liées aux liaisons et interactions intermoléculaires ?

Exercice 6 Type-bac Electrozincage d'une pièce en acier

Afin de protéger les aciers contre la corrosion, il existe plusieurs procédés industriels de recouvrement de l'acier, notamment l'électrozincage très largement utilisé dans l'industrie automobile. L'électrozincage est un dépôt de zinc par électrolyse sur une pièce : c'est une méthode extrêmement fiable et précise, elle permet le dépôt de zinc sur une épaisseur d'une dizaine de micromètres sur une pièce en acier.

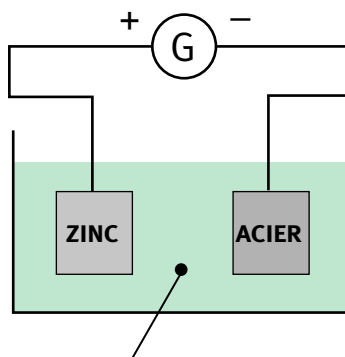
L'étude est réalisée avec du matériel couramment utilisé en travaux pratiques.

► 1. Étude du montage de l'électrolyse

Le schéma de montage du dispositif est donné ci-dessous.

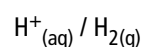
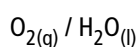
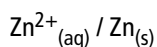
La pièce en acier est plongée dans une solution aqueuse de sulfate de zinc acidifiée ($\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$). Elle est reliée au pôle négatif du générateur. La pièce en zinc est reliée au pôle positif du générateur.

- a) Indiquer le sens conventionnel du courant, ainsi que le sens de circulation des électrons sur le schéma de montage suivant :



*Solution aqueuse acidifiée
de sulfate de zinc*

- b) On observe que la pièce en zinc se désagrège. Préciser l'équation modélisant la réaction ayant lieu au niveau de la pièce de zinc, en utilisant l'un des couples ci-dessous.

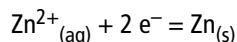


- c) À quelle électrode, de zinc ou d'acier, l'oxydation a-t-elle lieu ? Justifier.
- d) La concentration en ion zinc dans la solution aqueuse de sulfate de zinc, varie-t-elle au cours de l'électrolyse ? Justifier la réponse.

► 2. Détermination de la masse de zinc déposée

Au cours de l'électrolyse, l'intensité I du courant est maintenue constante. La durée de passage du courant est notée Δt .

On étudie la réaction qui a lieu à l'électrode reliée au pôle négatif, selon l'équation :



- Données**
- intensité $I = 2,00 \text{ A}$; $\Delta t = 40,0 \text{ min}$; $M(\text{Zn}) = 65,37 \text{ g.mol}^{-1}$;
 - Faraday $1 F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$; $1 F = N_A \cdot e$
 - N_A : constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
 - e : charge élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

- **Problème n°1** : Montrer que la masse de zinc formée m_{Zn} peut se mettre sous la forme :

$$m_{\text{Zn}} = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M(\text{Zn})}{2F}$$

- **Problème n°2** : On considère que le zinc se dépose équitablement et uniformément sur les deux faces de la plaque d'acier. Celle-ci est carrée, de côté $d = 10,0 \text{ cm}$ et d'épaisseur négligeable.

- Calculer la valeur de l'épaisseur e , de zinc déposé sur un côté, en utilisant comme valeur de la masse volumique du zinc $\rho_{\text{Zn}} = 7,14 \text{ g.cm}^{-3}$.
- Convertir en micromètre le résultat précédent. Ce résultat est-il conforme à la valeur indiquée dans le texte introductif ?

Exercice 7 Synthèses et propriétés de matériaux amorphes (verres) : le verre ordinaire

Les documents 1 et 2 sont donnés pages suivantes. Ils complètent les connaissances nécessaires pour répondre aux questions suivantes. Cependant « rechercher » nécessite la consultation d'autres sources : livres, manuels, presse spécialisée, internet...

Questions relatives au document 1

Lire attentivement le document 1 puis répondre aux questions suivantes :

- 1 Rechercher la signification des mots soulignés dans le texte : visqueux, surfusion, réticulé.
- 2 Comparer, à l'aide de la figure 1.1, la structure microscopique d'un verre et d'un cristal.
- 3 Rechercher l'étymologie de l'adjectif amorphe. Le verre est un matériau dit amorphe : justifier.
Dans la silice la cohésion de la matière est due aux liaisons Si-O. Dans les figures 1.1 et 1.2 elles sont représentées comme des liaisons covalentes.
- 4 En utilisant la classification périodique, justifier le fait que le silicium est tétravalent.

- 5 Justifier la géométrie tétraédrique de $\{\text{SiO}_4\}$.
Dans d'autres représentations la liaison est considérée ionique entre l'ion du silicium et les ions oxyde O^{2-} (comme entre Na^+ et Cl^- dans le chlorure de sodium).
- 6 En utilisant la classification périodique, écrire la formule du cation silicium.
En réalité la liaison entre le silicium et l'oxygène n'est ni purement covalente ni purement ionique mais entre les deux.
- 7 Justifier la polarisation de cette liaison avec les électronégativités.
Comme l'oxygène participe à 2 liaisons avec du silicium, les tétraèdres $\{\text{SiO}_4\}$ sont attachés entre eux par leur sommet. La formule de la silice est donc SiO_2 . Une partie de ces liaisons subsistent à l'état liquide, c'est ce qui rend la silice en fusion très visqueuse.
- 8 Proposer une justification du fait que ce sont les matériaux dont l'état liquide est très visqueux qui donnent facilement des verres en refroidissant.

Questions relatives au document 2 :

- 9 Quel effet a un oxyde modificateur de réseau sur la structure microscopique du verre ?
- 10 En déduire pourquoi il est plus facile d'obtenir de la silice en fusion avec un modificateur de réseau.

À rechercher

Il existe de nombreux verres spéciaux pour lesquels divers additifs sont apportés lors de la fabrication du verre : verre photochromique, vitrocéramique, pyrex, bioactif, verre de protection pour rayonnement radioactif, verre optique (flint)...

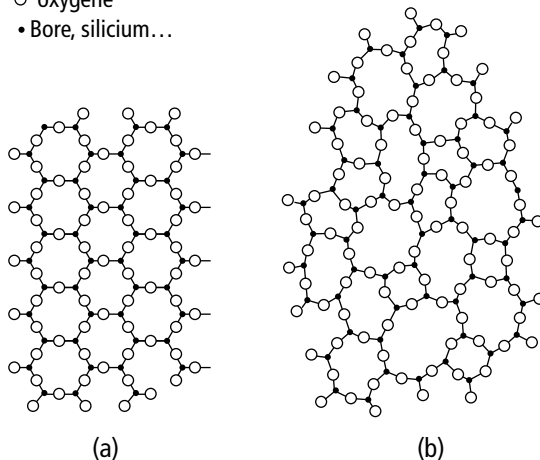
- 11 Choisir un verre spécial. Rechercher sur internet quel est l'additif présent dans ce verre et quelles propriétés cet additif confère au verre.

Document 1 La structure microscopique d'un verre et transition vitreuse

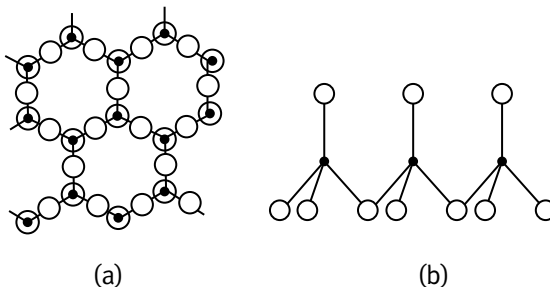
Certains oxydes à l'état fondu, notamment SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 et GeO_2 sont suffisamment **visqueux** à la température de fusion pour permettre la formation d'un liquide en **surfusion**. Le comportement liquide se poursuit jusqu'à une température T_G , dite de transition vitreuse. En-dessous de T_G , le comportement se rapproche du solide cristallin : cette substance ayant la structure d'un liquide mais des propriétés d'un solide est le verre. La figure 1.1 montre le schéma de la structure microscopique pour un oxyde de formule générale A_2O_3 . Il s'agit d'un réseau **réticulé** en deux dimensions et pourrait représenter B_2O_3 . Le même dessin est employé souvent pour SiO_2 (silice) mais dans ce cas les triangles d'oxygènes représentent les tétraèdres SiO_4 (figure 1.2) et le réseau est réticulé en trois dimensions. On peut l'imaginer alors bien plus rigide.

► Figure 1.1 : Représentation d'un oxyde cristallin (a) et vitreux (b)

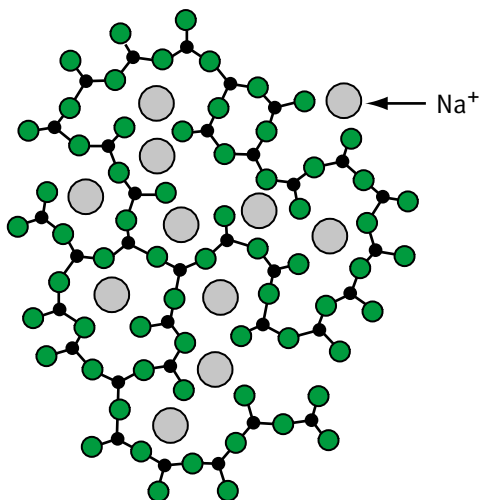
○ oxygène
• Bore, silicium...



► Figure 1.2 : Représentation plane de tétraèdres de SiO_4 (a) et vue de côté (b).



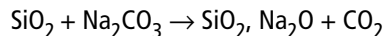
Document 2 Le verre ordinaire



▲ Figure 2 : Représentation du verre avec modificateur.

Le sable apporte facilement la silice nécessaire à la fabrication du verre mais sa température de fusion très élevée (1710°C) est restée inaccessible avant les technologies du 20^e siècle. L'homme a découvert, il y a 3 ou 4 millénaires, que l'on pouvait obtenir du verre en chauffant un mélange de sable et de cendres.

Au cours du chauffage il se produit une transformation chimique entre la silice et le carbonate de sodium apporté par les cendres :



L'introduction de Na_2O dans le réseau de SiO_2 provoque des coupures de chaînes Si-O-Si et forme des groupements $\text{Si-O}^- \text{Na}^+$.

L'oxyde Na_2O est alors appelé modificateur de réseau (voir figure 2). Plus de 90% du verre actuellement utilisé dans le monde est un verre sodocalcique (ajout de Na_2O et de CaO).

Exercice 8 Les céramiques techniques

Lisez le texte suivant qui donne une présentation générale des céramiques techniques, puis répondez aux questions. « Rechercher » nécessite la consultation d'autres sources : livres, manuels, presse spécialisée, internet...

La céramique technique figure **parmi les matériaux nouveaux**. La céramique technique **tient une place toute particulière, car elle offre des solutions adéquates là où les métaux et les polymères se révèlent inopérants**.

La **céramique technique** est réfractaire, avec des points de fusion parfois supérieurs à 2000° C. Résistante à la corrosion et à l'usure, isolante ou semi-conductrice, très solide en compression, de faible densité, la céramique technique dispose assurément d'une palette de performances permettant de répondre à des exigences très spécifiques.

La **céramique technique** est donc très utilisée dans tous les domaines technologiques de pointe, fortement demandeurs : électronique et électricité (nombreux composants diélectriques : magnétiques ou semi-conducteurs, assemblage céramique métal), biomédical (implants et prothèses biocompatibles), chimie (poudres), espace aéronautique (produits de renfort, précurseurs organométalliques, noyaux céramiques pour fonderies de cire perdue de précision), agricole (buses de pulvérisation), robinetterie (joints), automobile (pots catalytiques, pièces d'usure des moteurs, outillage, etc), métallurgie (supports, filtres, échangeurs résistants à la corrosion et aux hautes températures), militaire (optoélectronique).

La **céramique technique** est un matériau rigide pouvant avoir des tenues en température beaucoup plus importantes que les isolants hautes température ou les textiles. En fonction de l'application souhaitée, le choix de la **céramique technique** variera (alumine, zircone, stéatite, ...). Les pièces en **céramique technique** sont réalisées sur plans.

<http://www.degussit.fr/ceramique-technique.php>

Questions

- 1 Les céramiques techniques sont réfractaires. Rechercher la signification de cette propriété.
- 2 En utilisant le texte, citer les propriétés de ces matériaux en les classant en propriétés physiques et propriétés chimiques.
- 3 La composition des céramiques est très variable en fonction de l'application auxquelles elles sont destinées. Rechercher pour quelques céramiques la formule du matériau qui la compose, ses propriétés particulières et des exemples d'utilisation. Reproduire le tableau proposé page suivante et le compléter :

matériau	formule	Propriétés particulières	utilisations	Site internet ou ouvrage consultés
alumine				
zircon				
Nitride de silicium				
Carbure de silicium				

Exercice 9 Type-bac Problème scientifique L'importance d'une petite taille

Une macromolécule sphérique de surface $S=4,0 \text{ mm}^2$ est divisée en nanoparticules sphériques de rayon $r=2,0 \text{ nm}$.

Données Lors de la division en nanoparticules, il y a conservation du volume.

Volume d'une sphère de rayon r : $V = \frac{4}{3} \times \pi \times r^3$...et sa surface : $S = 4 \times \pi \times r^2$

Sachant que de nombreux phénomènes physico-chimiques sont liés à la surface et non au volume, en déduire un intérêt des nanoparticules.

