

SESSION 2016

**AGRÉGATION  
CONCOURS INTERNE  
ET CAER**

**Section : PHYSIQUE - CHIMIE**

**COMPOSITION SUR LA CHIMIE ET LE TRAITEMENT  
AUTOMATISÉ DE L'INFORMATION**

Durée : 5 heures

---

*Calculatrice électronique de poche – y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.*

*L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.*

*Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.*

*De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.*

**NB : La copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.**

**Tournez la page S.V.P.**

## Ressources : des stratégies

« Depuis 1992 et le Sommet de la Terre de Rio, l'ONG Global Footprint Network calcule tous les ans le jour où l'empreinte écologique de l'humanité dépasse la biocapacité de la planète, c'est-à-dire sa capacité à reconstituer ses ressources et absorber les déchets, y compris le CO<sub>2</sub>. Pour 2014, ce jour de dépassement est le mardi 19 août... Le jour de dépassement est de plus en plus précoce. Au milieu des années 1990, il tombait en novembre. En 2000, c'était le 1<sup>er</sup> octobre...»

Le Monde, 19 août 2014

Les ressources s'épuisent. Depuis la protohistoire, âge de cuivre, de bronze et enfin de fer, l'extraction et la consommation des éléments chimiques ne cessent de croître et depuis les dernières décennies de façon exponentielle. Le seuil critique actuellement atteint impose la mise en place de stratégies, comme celles qu'énonce Guido Sonnemann, Professeur à l'Institut des Sciences Moléculaires de l'Université de Bordeaux, Chargé du Programme « Innovation & Management Cycle de Vie, Branche Consommation et Production Durable » des Nations Unies pour l'Environnement :

1. *Diversifier les origines, comme pour l'uranium*
2. *Appliquer les 3R : Réduire, Réutiliser, Recycler*
3. *Trouver des solutions de substitution*
4. *Elaborer des synthèses plus performantes*

On se propose, dans ce sujet, d'aborder quelques stratégies dans ce cadre selon le plan suivant :

<b>1. Les éléments chimiques.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1. Une utilisation croissante des éléments chimiques .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Un exemple de métal « non ferreux » : l'aluminium .....</b>	<b>3</b>
<b>2. La pertinence du recyclage : les « mines urbaines » .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Le recyclage des terres rares : séparation par extraction liquide-liquide.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2. Le recyclage du PET : mise en évidence du produit formé par fluorescence des terres rares.....</b>	<b>9</b>
<b>3. Les matériaux de remplacement.....</b>	<b>13</b>
<b>4. Des procédés catalytiques plus performants, verts et sélectifs : exemple de la cycloaddition de Huisgen catalysée par le cuivre (I).....</b>	<b>17</b>
<b>4.1. La cycloaddition de Huisgen.....</b>	<b>17</b>
<b>4.2. L'apport de la catalyse par un complexe du cuivre (I) .....</b>	<b>17</b>

4.3. Le cycle catalytique .....	19
4.4. Influence du ligand : amélioration du processus par modification du ligand .	20
ANNEXE 1 : Données générales .....	24
Données électrochimiques à 298 K .....	24
Données thermodynamiques à 298 K .....	24
Données spectroscopiques.....	25
Classification périodique des éléments.....	26
ANNEXE 2 : Extraits de programmes officiels .....	27
ANNEXE 3 : Documents.....	31

Le sujet contient des **questions pédagogiques** (identifiées QP) qui nécessitent parfois de se référer à des extraits de programmes officiels fournis en **annexe 2**, sans que cela soit précisé dans l'intitulé de la question.

L'**annexe 1** et l'**annexe 3** réunissent des données et documents qui peuvent s'avérer nécessaires à la résolution de certaines questions. L'intitulé ne renvoie pas toujours à ces documents. C'est au candidat de s'y référer.

# 1. Les éléments chimiques

## 1.1. Une utilisation croissante des éléments chimiques

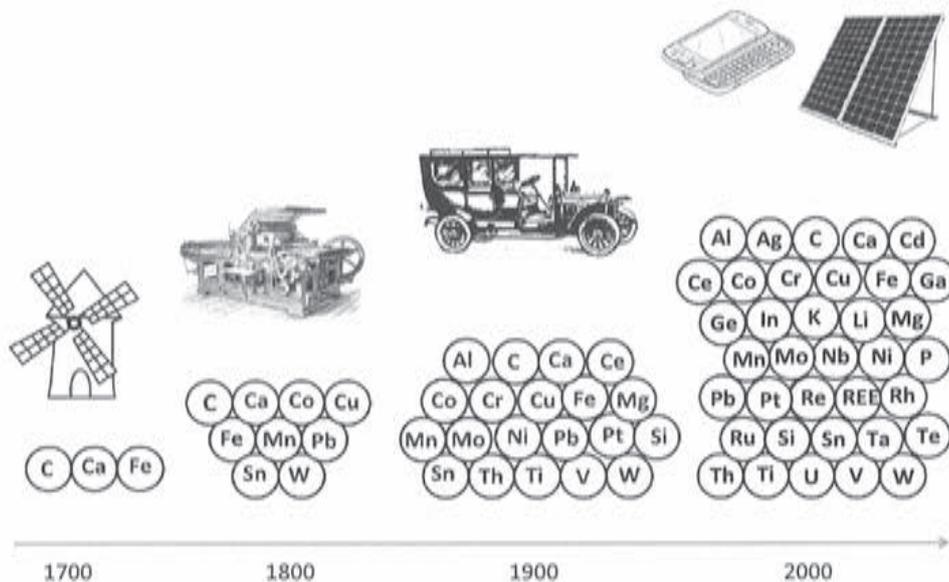


Figure 1 : utilisation des éléments au cours des siècles, d'après Armin Reller, 2013

Q1. Citer deux matériaux dont la composition fait intervenir un ou deux des trois éléments figurant sous le dessin du moulin de la *figure 1*.

QP2. Proposer une présentation graduelle argumentée de la notion d'élément chimique du collège aux séries scientifiques du lycée (une page au maximum).

## 1.2. Un exemple de métal « non ferreux » : l'aluminium

Guido Sonnemann classe les métaux en quatre groupes :

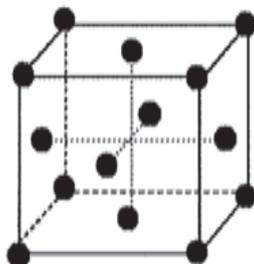
1. Métaux ferreux
2. Métaux non-ferreux
3. Métaux précieux
4. Métaux spéciaux dits stratégiques

Q3. Pour chaque groupe, citer deux exemples de métaux.

Q4. Quelle explication peut-on donner à la distinction ferreux/non-ferreux ?

L'aluminium est un métal très utilisé dans de nombreux domaines aussi variés que le transport aéronautique ou l'emballage alimentaire (cannes de boisson, capsules de café).

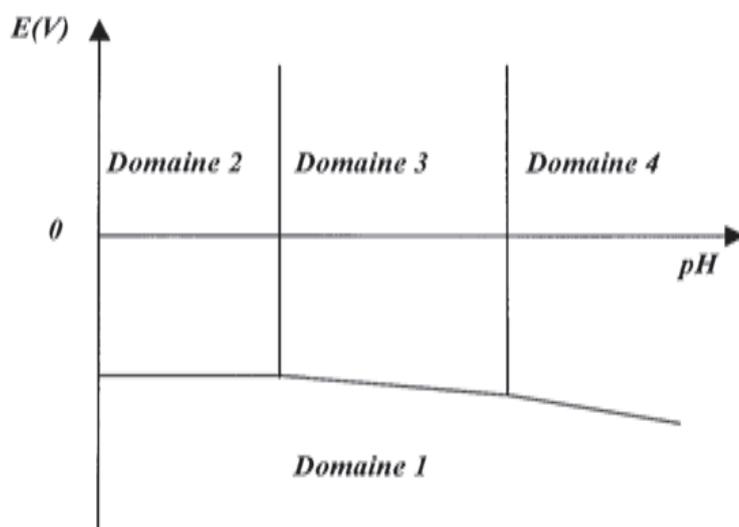
La maille conventionnelle de l'aluminium est représentée sur la **figure 2**.



**Figure 2** : maille conventionnelle de l'aluminium

Q5. À partir de la **figure 2**, calculer la valeur d'une grandeur caractéristique contribuant à justifier la très grande utilisation de l'aluminium dans les domaines présentés ci-dessus.

La **figure 3** donne l'allure du diagramme potentiel-pH de l'aluminium dans des conditions particulières précisées ci-après.



**Figure 3** : allure du diagramme potentiel-pH de l'aluminium à 298 K pour une concentration totale en espèces dissoutes  $C = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les espèces étudiées sont :  $\text{Al}_{(s)}$ ,  $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}_{(aq)}$ .

Q6. L'aluminium ne fait pas partie des métaux nobles ou précieux. En exploitant les informations fournies par la **figure 3**, justifier sa très grande utilisation dans les applications présentées ci-dessus dans lesquelles l'aluminium est soumis à l'action de l'air et de l'eau. On attend une résolution qualitative et quantitative.

« L'aluminium est le métal le plus abondant de la croûte terrestre (8%). On l'extrait de son minerai, la bauxite. La première étape consiste à extraire l'alumine ( $Al_2O_3$ ) du minerai selon le procédé Bayer ou le procédé Orbite. Dans le cas du procédé Bayer, la bauxite est traitée par une solution de soude. On obtient une solution d'aluminate de sodium, puis, après acidification, un précipité de  $Al(OH)_3$  qui donne de l'alumine par chauffage. L'aluminium est produit par électrolyse : l'alumine est introduite dans des cuves d'électrolyse avec des additifs comme la cryolithe ( $Na_3AlF_6$ ), le fluorure de calcium ( $CaF_2$ ), le fluorure de lithium et d'aluminium ( $Li_3AlF_6$ ) et le fluorure d'aluminium ( $AlF_3$ ). La production d'une tonne d'aluminium nécessite de quatre à cinq tonnes de bauxite. Elle consomme environ 15 000 kWh. Lors de l'électrolyse, sont émis des gaz tels que du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), du monoxyde de carbone (CO), du dioxyde de soufre ( $SO_2$ ), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), et des fluorures gazeux.

Le procédé Bayer est sans cesse optimisé pour réduire la consommation d'énergie, éliminer les poussières et les gaz, réutiliser l'eau. »

D'après [Wikipedia](#)

Q7. Que cherche-t-on à optimiser avec les additifs utilisés lors de l'électrolyse dans le procédé Bayer ? Citer deux contraintes pouvant figurer au cahier des charges imposé aux ingénieurs dans la recherche de cette optimisation.

QP8. Proposer une activité permettant de faire comprendre à des élèves de classe de troisième l'intérêt de l'usage du kWh.

*Même si l'aluminium est un des métaux les moins critiques (sa durée de vie d'extraction est en effet évaluée entre 500 et 1000 ans), l'électrolyse reste coûteuse et polluante.*

*La filière recyclage se développe de plus en plus : l'aluminium se recycle « à l'infini ». La production de métal nécessite beaucoup moins d'énergie car elle évite l'électrolyse. Cela induit aussi une réduction de l'empreinte environnementale.*

## **2. La pertinence du recyclage : les « mines urbaines »**

*Il y aujourd'hui un déplacement important des stocks de métaux du sous-sol vers nos objets du quotidien. Ces "mines urbaines" constituent un potentiel croissant pour le futur approvisionnement en métaux et matériaux. À ce jour, seuls 18 métaux, dont le fer et l'aluminium, ont un taux de recyclage d'objets en fin de vie supérieur à 50 %.*

### **2.1. Le recyclage des terres rares : séparation par extraction liquide-liquide**

*Les terres rares constituent le groupe des lanthanides ( $Z = 57$  à  $71$ ) auxquels on ajoute habituellement l'yttrium ( $Z = 39$ ) et le scandium ( $Z = 21$ ).*

*Les terres rares sont des métaux convoités, car stratégiques : indispensables à la fabrication d'objets de consommation courante issus des nouvelles technologies, tels que les écrans plats, les batteries de voitures hybrides, les panneaux solaires et les lampes à économie d'énergie. Les spécialistes prévoient une pénurie à très court terme.*

*Le procédé Coleop'terre est un procédé de recyclage des terres rares à partir de lampes à économie d'énergie en fin de vie, mis en œuvre par Solvay sur le site de La Rochelle.*

*Le procédé de recyclage, unique en Europe, reprend les procédés classiques de traitement des minerais : traitements chimiques puis hydrométallurgiques essentiellement.*

*Les lanthanides sont notés M.*

QP9. Dans le cadre d'une séquence sur les « défis du XXIème siècle » en classe de terminale S, un professeur propose une activité de résolution de problème avec documents dont la problématique est la suivante : « Les terres rares sont-elles vraiment rares ? Le cas du cérium ». Les élèves disposent des informations figurant dans l'**annexe 3**. Une proposition de résolution par un élève est donnée ci-dessous. Établir des critères d'évaluation de cette activité et les utiliser pour évaluer ce travail d'élève.

Je dispose de plusieurs ressources :

1. Des informations sur le stock de cuivre disponible : 40 années de réserve ; production européenne annuelle et contribution correspondante à la production mondiale.
2. La teneur du cérium dans l'écorce terrestre : 48 ppm.
3. Des informations sur la croûte terrestre et l'exploitation minière.

Problème à résoudre : comparer la réserve disponible en cérium avec les stocks disponibles en cuivre.

Mon plan sera le suivant :

- Partie A : masse en kg disponible en cuivre.
- Partie B : masse en kg disponible en cérium (en tenant compte de la partie de l'écorce terrestre exploitable).
- Partie C : conclusion.

**Partie A : masse en kg disponible en cuivre.**

Production annuelle mondiale de cuivre =  $855316 / 0,053 = 16\,138\,038$  tonnes

Masse de cuivre disponible =  $16\,000\,000 \times 40 = 640$  millions de tonnes

**Partie B : masse en kg disponible en cérium.**

1. Signification de ppm : partie par million en masse. Donc 1 kg de l'écorce terrestre comporte 1 mg de cérium.
2. Détermination de la masse de l'écorce de surface.
  - a. D'après le document sur les mines de fer, l'ordre de grandeur de la profondeur d'extraction est de 100 m. Déterminons alors le volume de ces 100 premiers mètres de l'écorce terrestre en supposant la Terre comme une sphère de 6400 km de rayon :

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 - \frac{4}{3}\pi r^3 \text{ avec } R = 6400 \text{ km et } r = 6399,9 \text{ km}$$

$$\text{On arrive à } V = 51471050 \text{ m}^3$$

- b. En prenant la densité de l'écorce terrestre égale à 2,8, déterminons la masse de l'écorce terrestre accessible à l'exploitation de minerais :

$$m = d \times V$$

Nous avons donc 2,8 kg pour 1L et donc 2800 kg pour 1 m<sup>3</sup>

$$\text{Donc } m = 51 \times 10^6 \times 2800 = 142\,800 \times 10^6 \text{ kg}$$

c. Or la masse de cérium est de 48 ppm, donc

$$m = 142\,800 \times 10^6 \times 48 \times 10^{-6} = 6\,854\,400 \text{ kg}$$

3. Or entre 0,01% et 0,001% des métaux peuvent être extraits des sols :

$$m = 6\,854\,400 \times 0,001 \times 10^{-2} = 68,5 \text{ kg de Cérium}$$

**Partie C : conclusion.**

La masse de cuivre est très supérieure à la masse de Cérium disponible : le Cérium est donc une terre rare. Néanmoins, la masse déterminée – 69 kg – semble ridicule. J'ai dû faire une erreur d'unités dans une des applications numériques, en particulier lorsque les valeurs sont en puissance 3.

- Q10. a. Donner la structure électronique des lanthanides dans l'état fondamental.  
b. Justifier pourquoi ils forment une famille très homogène dont les éléments sont difficiles à séparer.  
c. Prévoir la formule de leur ion monoatomique  $M^{n+}$  le plus courant.  
d. Justifier la stabilité de l'ion cérium (IV).

Q11. Justifier pourquoi l'yttrium et le scandium sont souvent mêlés aux lanthanides dans les minerais et sont insérés dans ce groupe.

*On s'intéresse ici à l'étape finale la plus délicate réalisée à l'usine de La Rochelle : la séparation des terres rares entre elles par extraction liquide-liquide.*

*On note  $P_M = [M^{n+}]_{org} / [M^{n+}]_{aq}$  la constante de partage d'un cation métallique  $M^{n+}$  entre un solvant organique (hydrocarbure de type kérosène de densité  $< 1$ ) et l'eau.*

*On note également  $F_{2/1} = P_{M2} / P_{M1}$  le facteur de séparation entre deux cations  $M_1^{n+}$  et  $M_2^{n+}$ .*

*Les cations sont extraits dans la phase organique par formation de complexes.*

*Par exemple, l'extraction des ions de terres rares  $M^{3+}$  en milieu nitrate par le TBP, tributylphosphate, « agent d'extraction », peut être modélisée par la réaction (1) d'équation :*



Q12. Donner la formule topologique du TBP. Justifier son rôle de ligand ainsi que son affinité plus grande pour le solvant organique que pour l'eau.

Q13. Exprimer la constante de partage  $P_M$  en fonction des concentrations  $[NO_3^{-}_{(aq)}]$ ,  $[TBP_{(org)}]$  et de la constante d'équilibre d'extraction  $K^{\circ}_1$  de la réaction (1).

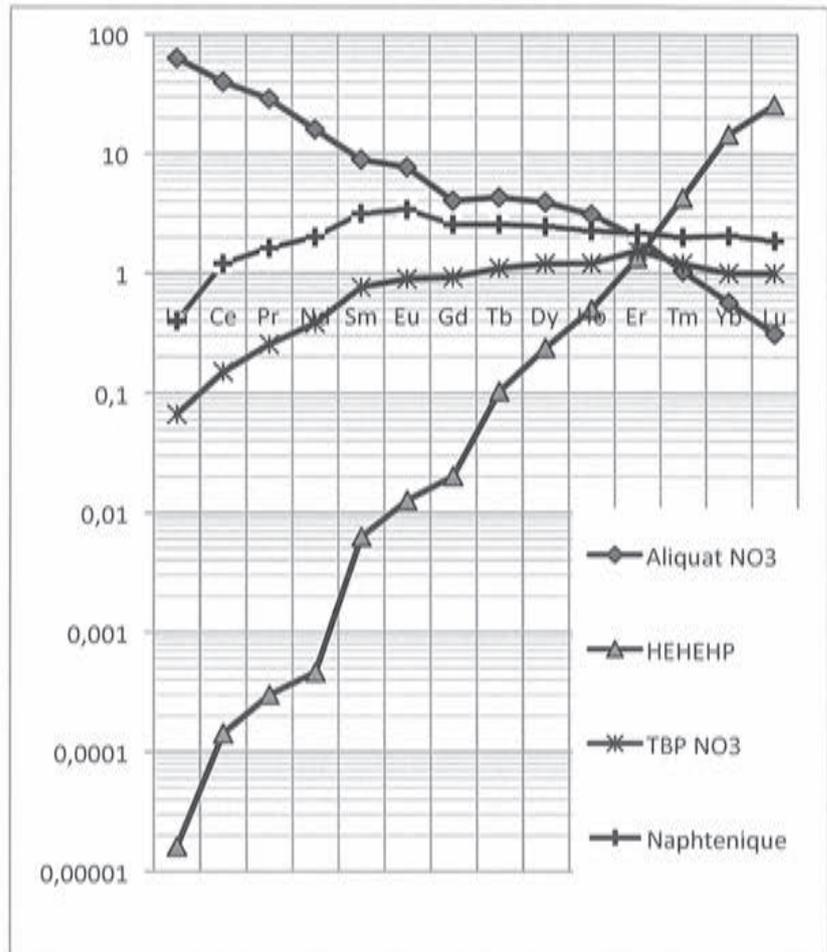
Q14. Proposer une interprétation à l'ajout de nitrate de sodium dans le milieu réactionnel.

La **figure 4** illustre la sélectivité de quatre agents d'extraction. Pour chaque agent d'extraction donné, on a choisi les conditions expérimentales qui conduisent à prendre pour l'yttrium  $P_Y = 1$ . On admet que la sélectivité est indépendante des conditions expérimentales.

**Figure 4** : échelle de facteurs de séparation pour quatre agents d'extraction.

L'ordonnée représente :  
 $F_{M/Y} = P_M/P_Y$  (avec  $P_Y = 1$ ) pour chaque agent d'extraction.

L'abscisse correspond, de gauche à droite et dans cet ordre, aux éléments :  
 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.



À la Rochelle, on cherche à séparer les éléments suivants : lanthane La, cérium Ce, europium Eu, terbium Tb, yttrium Y.

Q15. On prendra environ 10 comme valeur minimale nécessaire d'écart de facteur de séparation.

- Le TBP en milieu nitrate est-il sélectif pour les cinq éléments ?
- Citer les deux groupes d'éléments de terres rares que permet de séparer cet agent d'extraction.
- Entre quels éléments se situe l'yttrium pour cet agent d'extraction ?

Q16. Discuter du choix d'un autre agent d'extraction, apparaissant sur la **figure 4**, permettant de séparer les éléments des deux groupes formés. Entre quels éléments se situe l'yttrium pour l'agent d'extraction choisi ?

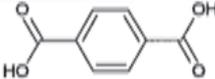
Q17. Une batterie, constituée de nombreux étages de mélangeurs/décanteurs, effectue une seule « coupure ». Calculer le nombre de batteries nécessaires à la séparation des cinq éléments de terres rares du mélange étudié en explicitant le raisonnement.

## 2.2. Le recyclage du PET : mise en évidence du produit formé par fluorescence des terres rares

Le polyéthylène téréphtalate noté PET, breveté en 1941, est un polymère de type polyester, étirable en film transparent ou coloré, de grande solidité en tension, résistant à la pression, imperméable aux gaz : il est ainsi très adapté aux bouteilles d'eau pétillante. Sa température de transition vitreuse est égale à 70 °C.

En 2014, on estime son taux de récupération et de recyclage à 35 %. Recycler une tonne de bouteilles en PET permet d'économiser 830 litres de pétrole. Le recyclage d'une bouteille en PET fournit la matière nécessaire à la fabrication de sept cartes à puces.

On peut le fabriquer par polycondensation de l'éthane-1,2-diol (éthylène glycol) avec l'acide téréphtalique dont quelques informations figurant sur la fiche de sécurité sont données dans l'encadré de la **figure 5**.

	Acide téréphtalique (ou paraphtalique)	Numéro CAS : 100-21-0
<u>Risques/Expositions</u>	<u>Risques/symptômes aigus</u>	
Incendie	Combustible	
Explosion	Les particules finement dispersées forment des mélanges explosifs	
Contact physique		
- Inhalation	Toux	
- Peau	Rougeur	
- Yeux	Rougeur	

**Figure 5** : extrait de la Fiche Internationale de Sécurité Chimique de l'acide téréphtalique

Q18. Quel est l'intérêt d'un numéro CAS ?

Q19. Les nouveaux pictogrammes de sécurité sont présentés dans l'**annexe 3**. À partir de la **figure 5**, choisir les pictogrammes adaptés à l'étiquetage d'un flacon d'acide téréphtalique.

Q20. Écrire l'unité de répétition du PET.

Pour recycler ce polymère, on suit le protocole suivant proposé par l'INSA de Rennes :

- ▶ Prélever 10 mL de soude (excès) dans l'éthylène glycol dans un bécher de 50 mL.
- ▶ Placer dans cette solution une masse précise d'environ 0,10 g de PET.
- ▶ Chauffer ce mélange au four à micro-ondes placé sous hotte, 700W, pendant 45 à 60 secondes. On doit obtenir un précipité blanc sans résidu de PET. Si tel n'est pas le cas, réchauffer 5 à 10 secondes.
- ▶ Retirer du four et laisser refroidir sous la hotte.
- ▶ Transférer le contenu du bécher dans un tube de centrifugeuse.
- ▶ Centrifuger.

- ▶ Retirer la solution d'éthylène glycol surnageante.
- ▶ Rincer le précipité, dans le tube de centrifugeuse, avec de l'éthanol.  
On pourra au préalable rincer le bécher initial avec l'éthanol afin de minimiser les pertes.
- ▶ Centrifuger.
- ▶ Retirer l'éthanol surnageant.
- ▶ Faire un deuxième rinçage dans les mêmes conditions.
- ▶ Centrifuger.
- ▶ Retirer l'éthanol surnageant.
- ▶ Ajouter 4 mL d'acide sulfurique concentré dans le tube afin de solubiliser le précipité.  
On notera S la solution obtenue.

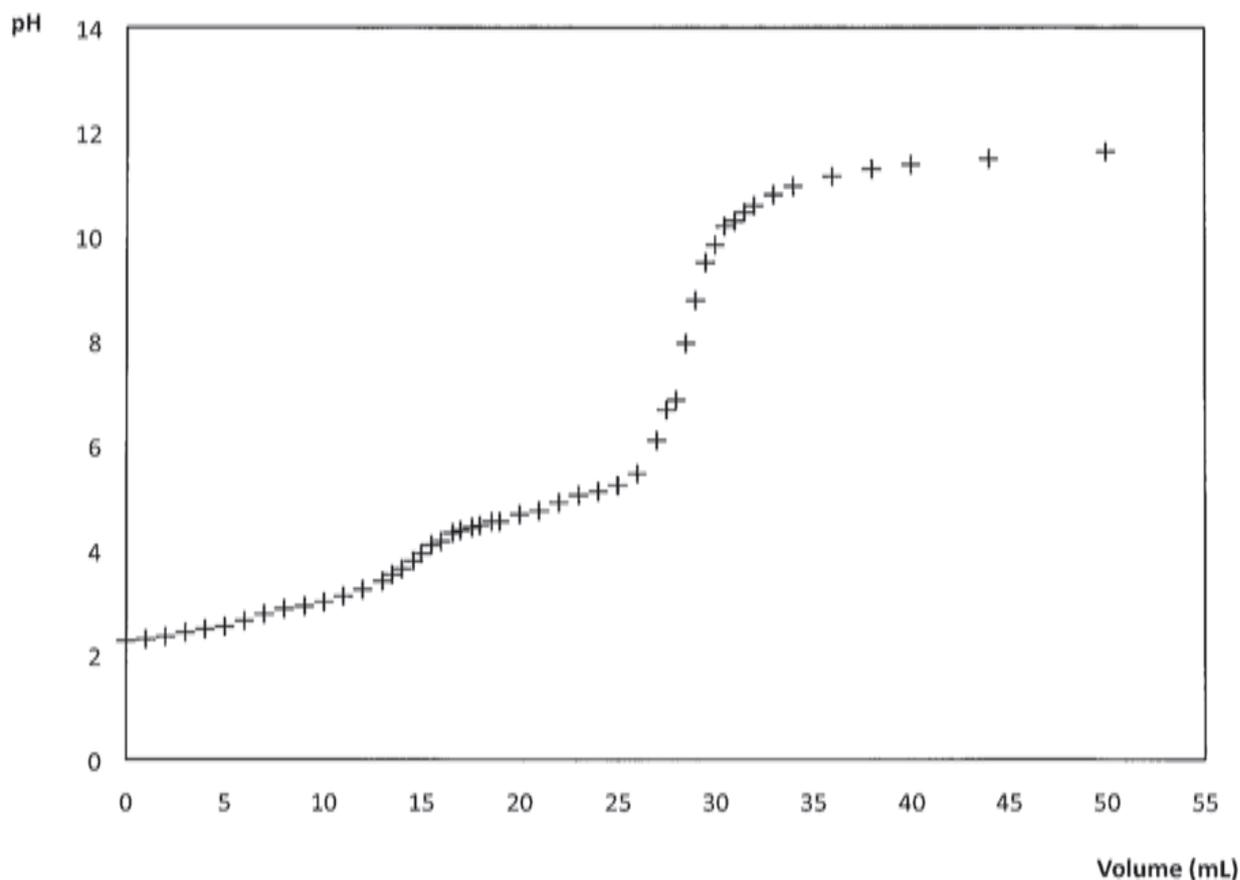
Q21. Quel est le nom de la transformation réalisée ? Écrire l'équation de réaction sur des formules génériques.

Q22. Développer le mécanisme sur des formules génériques.

- Q23.
- a. Représenter, par un schéma légendé, le montage classique habituellement utilisé pour la mise en œuvre d'une telle transformation.
  - b. Citer deux intérêts à utiliser le four à micro-ondes plutôt que ce montage.
  - c. Préciser les précautions à prendre dans le cadre d'une utilisation d'un four à micro-ondes pour ce type d'expériences.
  - d. Proposer une autre technique de recyclage du PET.

*Afin de valider que l'un des monomères est bien entièrement régénéré, on peut effectuer un dosage acido-basique. Dans ce but, on transvase la solution S obtenue dans une fiole jaugée de 50 mL. On ajuste au trait de jauge avec de l'eau distillée. Enfin, on prélève 20 mL de solution que l'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .*

*Une courbe de dosage est présentée sur la **figure 6**. Les points de la courbe correspondant aux équivalences du titrage, repérés grâce au tracé de la dérivée, ont pour coordonnées respectivement (14,9 ; 3,21) et (28,8 ; 7,78).*



**Figure 6 :** suivi pH-métrique du titrage décrit ci-dessus pour une masse initiale de PET égale à  $m = 0,104$  g.

Q24. Calculer le rendement du recyclage dans le cadre de cette expérience.

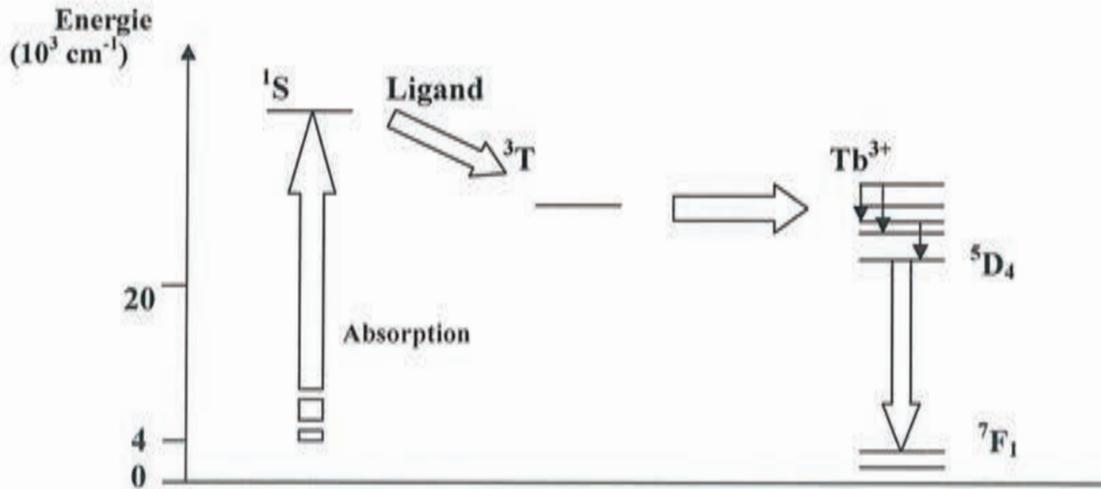
Q25. Quelle verrerie doit-on choisir pour prélever les 10 mL de soude et les 4 mL d'acide sulfurique ainsi que les 20 mL de solution constituant la prise d'essai pour le dosage ? Justifier.

À Rennes, les chercheurs valident le recyclage par une deuxième méthode, la fluorescence. Pour cela, ils utilisent la propriété d'antenne de l'anion téréphthalate envers des cations de terres rares, ici le cation terbium.

La suite du protocole proposé par l'INSA de Rennes indique :

- ▶ Préparer, dans un bécher de 25 mL, une solution contenant 150 mg de  $TbCl_3 \cdot 6H_2O$  dans 4 mL d'eau.
- ▶ Ajouter cette solution dans le tube de centrifugeuse. Un précipité doit se former.
- ▶ Centrifuger.
- ▶ Retirer la solution surnageante.
- ▶ Placer le produit dans une boîte de pétri.
- ▶ Observer le composé sous la lampe UV : on observe une belle couleur verte.

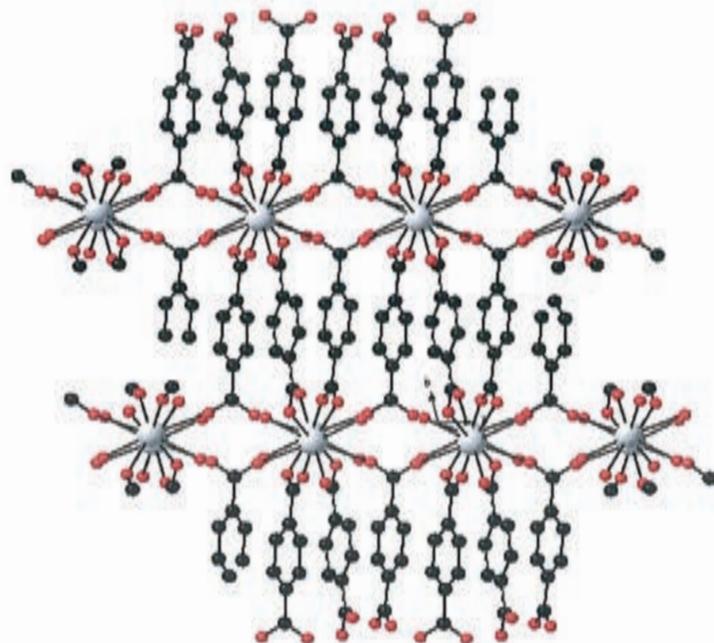
L'excitation directe des ions des terres rares est délicate dans la mesure où les transitions de type 4f-4f sont "interdites" c'est-à-dire que le coefficient d'absorption molaire est très faible. Il est donc habituel de procéder de façon indirecte, par effet d'antenne illustré sur la **figure 7**, c'est-à-dire par l'intermédiaire d'un composé de coordination, avec quatre étapes de transferts énergétiques mettant d'abord en jeu l'excitation du ligand.



**Figure 7 :** effet d'antenne ou effet Weissman des terres rares, modélisé en 4 étapes :

- ▶ Excitation du ligand
- ▶ Conversion inter-système  $^1S \rightarrow ^3T$  du ligand
- ▶ Transfert d'énergie du ligand vers l'ion  $\text{Tb}^{3+}$
- ▶ Luminescence : fluorescence  $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$

Pour que l'effet d'antenne soit efficace, il faut que le ligand soit coordonné à l'ion métallique. Une modélisation du complexe de téréphthalate de terbium sous forme cristalline est représentée sur la **figure 8**.



**Figure 8 :** modélisation de l'assemblage des entités dans un cristal triclinique de téréphthalate de terbium

Q26. Quelle coordinence de l'ion téréphtalate a été retenue dans cette modélisation ? Justifier ce choix.

QP27. Vous paraît-il intéressant ou injustifié de proposer à des élèves en classe de première S des diagrammes énergétiques gradués en  $\text{cm}^{-1}$  ? Argumenter la réponse en termes de :

- notions et contenus ;
- compétences attendues ;
- propositions de mise en œuvre faisant sens pour les élèves ;
- conseils et limites pour une mise en œuvre.

Q28. Quel type de transitions énergétiques est-il mis en jeu au cours de la luminescence ? L'observation expérimentale est-elle en cohérence avec la *figure 7* ? Que valide cette observation expérimentale ?

Q29. Commenter les deux méthodes de « validation du recyclage du PET » proposées dans cette partie 2.2. Pouvez-vous en proposer une troisième ?

### 3. Les matériaux de remplacement

*« Pour de nombreux métaux stratégiques, comme l'indium, plus de 80 % des extractions des ressources naturelles se sont faites durant les trois dernières décennies, principalement comme sous-produit du zinc. Une forte croissance de la demande brute est prévue pour l'indium, d'approximativement 1200 tonnes (2010) à 2600 tonnes (2020).*

*En effet, l'indium est très utilisé dans les technologies modernes : écrans à cristaux liquides (LCD) de TV ou ordinateurs, soudures sans plomb et joints avec le verre, semi-conducteurs/LED, photovoltaïque...*

*Le taux actuel de recyclage en fin de vie de l'indium est inférieur à 1 % comme pour la plupart des autres métaux spéciaux : il est urgent de progresser pour améliorer leur recyclage »*

Guido Sonnemann, 2014

*La troisième stratégie consiste à chercher des solutions de remplacement des éléments critiques. L'article de Tracey Hitt ci-dessous propose des solutions de remplacement pour l'ITO, en anglais Indium Tin-doped Oxide, l'oxyde d'indium dopé à l'étain, dont les deux atouts majeurs sont :*

- la transparence ;
- la conductivité élevée (ordre de grandeur de celle des métaux).

QP30. Afin de sensibiliser ses élèves de Terminale S aux enjeux de la recherche scientifique, un professeur leur propose de construire une carte mentale à partir de l'*article de Tracey Hitt*. Le travail est mené en groupes et en présence du professeur.

- Proposer des axes d'analyse à fournir aux élèves pour guider leur travail sur ce document.
- Indiquer ce qui, dans ce document, nécessite un complément d'information pour les élèves.
- Établir une carte mentale.

## Matériaux Conducteurs transparents : étude d'alternatives à l'ITO

Article de Tracey Hitt (2012, traduction de l'anglais)

« Les matériaux conducteurs transparents sont devenus indispensables pour les technologies modernes. L'utilisation de ces matériaux concerne de nombreuses applications qui vont des revêtements qui permettent de réfléchir le rayonnement infrarouge thermique sur les fenêtres à économie d'énergie, jusqu'aux écrans plats.

Les oxydes métalliques transparents sont les matériaux conducteurs les plus couramment utilisés, en particulier l'oxyde d'étain dopé (en anglais Indium Tin-doped Oxide, ou ITO). Ce matériau est idéal car très conducteur, et quasiment transparent dans le visible (transmittance supérieure à 80 %) quand il est déposé en couche mince. La conséquence du fait que l'ITO remplisse parfaitement son rôle de matériau transparent conducteur est que la demande pour les films d'ITO a causé une augmentation très significative du prix de l'indium. Bien que les programmes de recyclage de l'électronique aient permis de réduire récemment le prix de l'indium, la demande continue d'augmenter. À cause de ces tendances et grâce à d'autres propriétés susceptibles d'être très utiles dans le domaine de l'électronique flexible, plusieurs matériaux alternatifs sont actuellement à l'étude. Afin de former des matériaux conducteurs transparents et performants, les films doivent présenter plusieurs propriétés. Citons les plus importantes : la conductivité doit être élevée et le coefficient d'absorption de la lumière visible doit être faible. Il y a aussi d'autres propriétés, spécifiques aux matériaux, qui sont importantes pour ce type d'applications, telles que la flexibilité, la transparence aux rayonnements infrarouge et la stabilité thermique.

Afin de trouver des matériaux de substitution à l'ITO, d'autres oxydes métalliques ont été sélectionnés. Parmi les candidats prometteurs, on peut distinguer ZnO et SnO<sub>2</sub> dopés par des impuretés. Depuis 1970, la résistivité minimale de matériaux à base d'ITO et de SnO<sub>2</sub> dopés est restée inchangée, mais la résistivité de ZnO continue à diminuer. Même ZnO non dopé présente des propriétés électroniques impressionnantes.

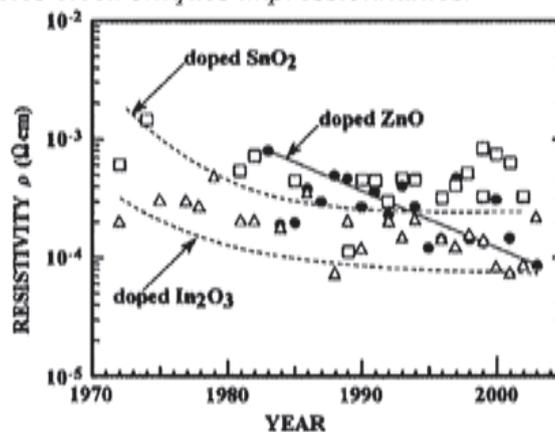
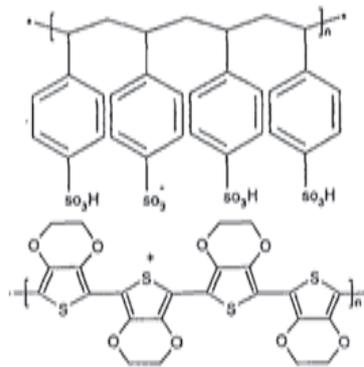


Figure a : Évolution de la résistivité pour SnO<sub>2</sub> dopé, ZnO dopé, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopé

Les matériaux polymères conducteurs sont aussi plus présents dans la littérature récente. Ces matériaux favorisent le mouvement des électrons le long de l'enchaînement des atomes de

carbone. Les matériaux conducteurs à base de polymère étaient connus pour présenter une résistance de surface<sup>1</sup> plus élevée que celle de l'ITO (350  $\Omega/\square$  à comparer à 30-80  $\Omega/\square$  respectivement), cependant de nouvelles voies de synthèse ont permis d'abaisser leur résistance de surface à des valeurs plus compétitives (46  $\Omega/\square$ ), sachant qu'ils présentent l'avantage majeur de pouvoir être préparés sous forme de film flexible. Le PEDOT/PSS est le polymère conducteur transparent le plus couramment utilisé.



**Figure b** : Structure du polymère conducteur PEDOT/PSS

Les films minces formés de nanotubes de carbone (en anglais Carbon Nano Tube, ou CNT) constituent aussi des alternatives intéressantes à l'ITO. Les nanotubes sont préparés sous la forme d'un film mince, optiquement homogène. L'extrême finesse du film le rend transparent à plus de 90 % à la lumière visible, tout en étant transparent au rayonnement infrarouge, dans la gamme de longueur d'onde de 2 à 5 micromètres. Les films de nanotubes de carbone ont en outre un module élastique et une résistance à la traction élevés, ce qui les rend beaucoup plus flexibles que les films à base d'ITO.

La résistance de surface est comparable à celle de l'ITO, et le fait que ce matériau soit un semi-conducteur de type p peut avoir des applications uniques, telles qu'être utilisé comme résistance de contact dans des diodes électroluminescentes à base de GaN. Cependant, le problème avec cette approche est que, lorsque les CNT sont préparés sous forme massive, ils contiennent à la fois des CNT de type semi-conducteur et de type métallique indésirable ; il existe néanmoins des méthodes de séparation.

On se tourne également vers des matériaux hybrides à base de graphène, comme substitués à l'ITO. Bien que le graphène soit très transparent dans le visible (transmittance > 98% pour un feuillet) et présente une résistance très faible (résistivité de l'ordre de  $10^{-6}$   $\Omega.cm$ ), les films de graphène obtenus par épitaxie<sup>2</sup> en phase vapeur ont une qualité moindre et leur méthode de préparation nécessite une amélioration de manière à ce qu'ils présentent des propriétés similaires à celles de l'ITO.

Deux principales voies permettent d'aborder ces améliorations. La synthèse du graphène par dépôt chimique en phase vapeur est en train d'être étudiée par plusieurs groupes de recherche, et, si elle est perfectionnée, elle pourrait devenir la méthode de synthèse de graphène de haute pureté. Des matériaux hybrides, dans lesquels le graphène est combiné à d'autres matériaux, sont aussi étudiés. Un matériau hybride peut être obtenu en couvrant un film de graphène préparé par dépôt en phase vapeur, avec un réseau de nanotubes de carbone. La conductivité électronique est améliorée (on pense que la rupture des films de

graphène, causée par la différence de valeur entre les coefficients de dilatation thermique du graphène et du substrat sur lequel il a été déposé, est corrigée par la présence du film de nanotubes de carbone). Un autre matériau intéressant a été développé par une autre équipe de scientifiques, et concerne le dépôt d'un film de graphène au-dessus d'une grille métallique reposant sur un substrat transparent. Le rôle de la grille métallique est d'améliorer la conductivité du graphène en augmentant la densité de porteurs de charge, tout en restant assez simple à préparer. Le moyen par lequel la grille métallique améliore la conductivité peut être expliqué par le concept de résistance de surface. Bien que le graphène ait une résistance inférieure à celle du métal, le métal peut présenter une résistance de surface plus petite en utilisant un film de métal épais, car la résistance de surface est inversement proportionnelle à l'épaisseur du film. Cette méthode évite aussi une augmentation de résistivité qui résulte de la présence d'impuretés quand on fait croître le graphène sur des substrats de cuivre ou de nickel. De plus, l'introduction d'une grille métallique introduit un moyen de contrôle de la transparence visée du film conducteur, car l'épaisseur de la grille métallique peut être ajustée pour contrôler la transparence du film. »

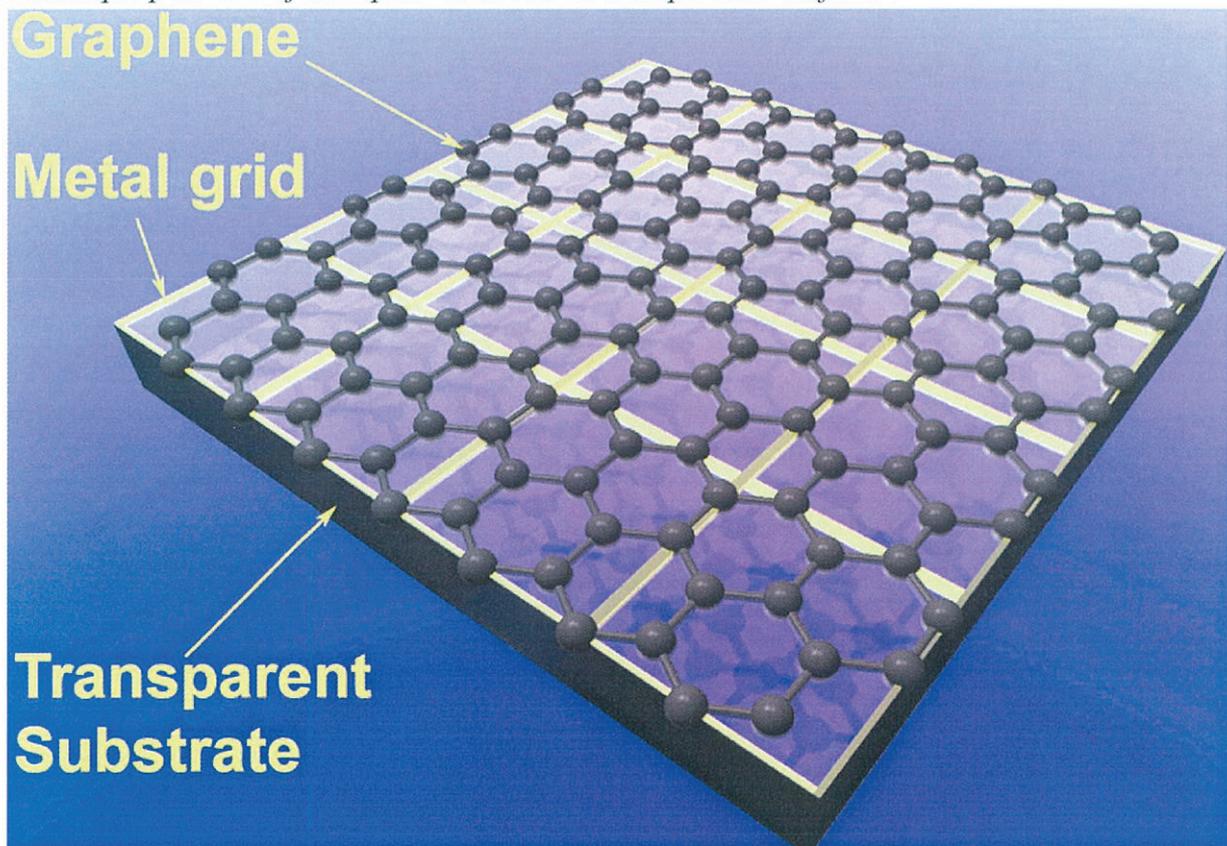


Figure c : Structure d'une grille hybride graphène/métal

1. En anglais « **sheet resistance** » : notion utilisée pour caractériser la résistance électronique de matériaux sous forme de films (ou de couches minces). C'est la résistivité  $\rho$  normalisée par l'épaisseur  $e$  du film ( $\rho/e$ , donc homogène à une résistance en ohm). Elle est notée avec l'unité  $\Omega/\square$  ou  $\Omega/\text{sq}$  « ohm per square ».

2. L'**épitaxie** est une technique de croissance orientée d'un cristal sur un substrat possédant un certain nombre d'éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins. L'épitaxie est utilisée pour faire croître des couches minces (quelques nanomètres d'épaisseur).