

ETUDE CHIMIQUE D'UN SUPPORT DE MEMOIRE OPTIQUE

PRÉSENTATION GÉNÉRALE

Les disques optiques (CD, DVD, ...) font partie de notre quotidien. Il existe plusieurs types de supports pour l'enregistrement optique. La Figure 1 représente schématiquement les structures de différents types de CD. Dans ces supports, constitués majoritairement de polymères, l'information est le plus souvent inscrite sous formes de crêneaux ("creux" et "bosses"). La lecture de l'information s'effectue au moyen d'un faisceau laser qui pénètre dans le disque par l'une des faces. Ce faisceau est réfléchi à l'intérieur du disque, puis est envoyé sur un détecteur situé dans la tête de lecture. La réponse du détecteur est différente, selon que le faisceau a traversé (ou rencontré) un "creux" ou une "bosse".

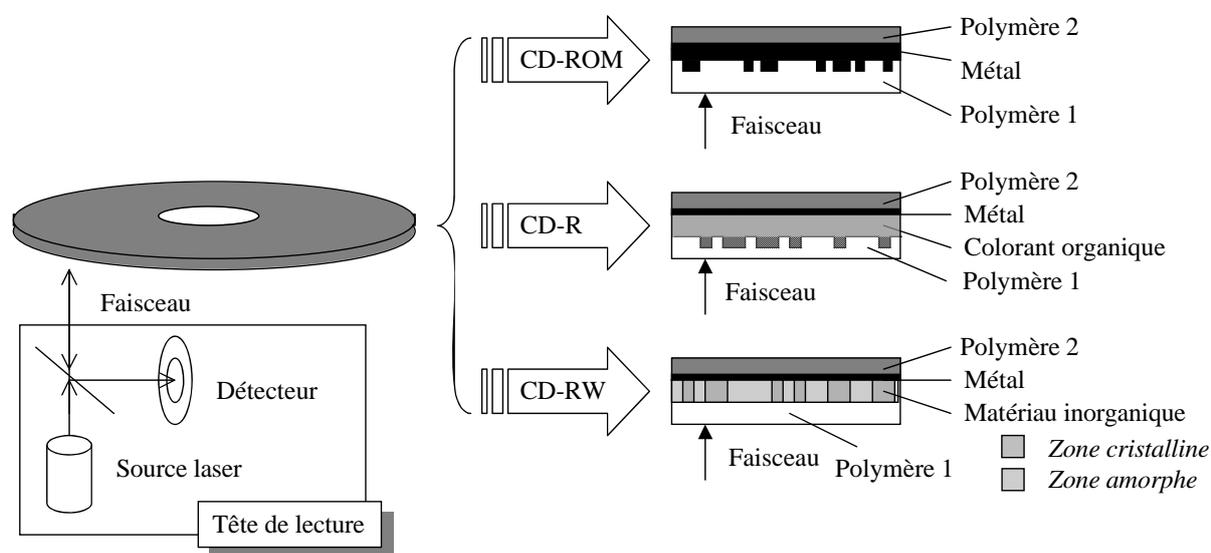


Figure 1. Schéma de principe de quelques disques optiques (certaines couches ont été omises par souci de clarté).

La structure, les matériaux utilisés et les mécanismes intervenant dans l'écriture des données diffèrent d'un type de support à l'autre :

- **CD-ROM**. Il s'agit de disques qui contiennent déjà des données lorsqu'ils sont vendus au consommateur. Ces données, non modifiables, sont transférées par pressage d'un disque de polymère ("Polymère 1") à partir d'une matrice parsemée de "creux" et de "bosses". Le dépôt de métal comble les "creux".
- **CD-R**. Il s'agit de disques qui ne contiennent pas de données lorsqu'ils sont vendus au consommateur. A l'origine, l'interface "Polymère 1"- "Colorant organique" est plane. Le consommateur y inscrit des données en créant des "creux" et des "bosses" à l'aide d'un graveur de CD, qui brûle localement la couche de colorant organique. Cette transformation étant irréversible, les données inscrites ne sont pas modifiables.
- **CD-RW**. Il s'agit de disques qui ne contiennent pas de données lorsqu'ils sont vendus au consommateur. A l'aide d'un graveur, on y inscrit des données en modifiant localement l'état du matériau inorganique (passage cristallin-amorphe). Cette transformation étant réversible, ces données sont effaçables et modifiables. L'interface "Polymère 1"- "Matériau inorganique" reste plane. L'inscription des données ne provoque pas la création de "creux" et de "bosses",

mais la réflexion du disque est différente selon que le faisceau tombe sur une zone cristalline ou une zone amorphe.

Dans ces trois exemples, le "Polymère 1" constitue la face transparente en regard de la tête de lecture et le "Polymère 2" la face protectrice, généralement opaque et qui peut comporter des inscriptions.

Quoique plus complexes, les DVD ont des structures semblables. On se propose d'étudier quelques éléments qui composent ces supports (suivant le cas, CD ou DVD) sous l'aspect chimique, notamment leur synthèse et leur structure, ainsi que quelques processus de transformation intervenant dans l'enregistrement.

N.B.

- Les parties I, II, III et IV sont indépendantes.
- Les données sont en grande majorité regroupées en tête de chaque partie. Toutes les données ne sont pas forcément utiles.
- Les réponses aux questions 2.11 et 2.16 de la partie I doivent figurer sur le document annexe (diagramme potentiel-pH de l'or), qui sera à rendre avec la copie.
- La feuille de papier millimétré, fournie avec cet énoncé, est à rendre avec la copie. Les candidats y traiteront la question 1.2 de la partie IV.

I. COUCHE MÉTALLIQUE : EXEMPLE DE L'OR

- **Données**

Constante des gaz parfaits	$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Charge élémentaire	$e = 1,60.10^{-19} \text{ C}$
Nombre d'Avogadro	$N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

	Cu	Ag	Au
Numéro atomique	29	47	79
Masse atomique (en g.mol^{-1})	63,5	107,9	197,0
Rayon atomique (en nm)	0,128	0,145	0,144
Energie d'ionisation (en eV)	7,73	7,58	9,23

Extrait de la classification périodique

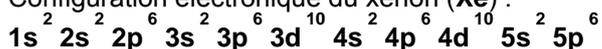
(symboles des éléments avec numéro atomique)

Rb 37	Sr 38		Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	La 57	Lu 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86

Lanthanides

Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Configuration électronique du xénon (Xe) :



Potentiels standard d'oxydation (25 °C, pH = 0)

(en V par rapport à l'électrode normale à hydrogène)

$\text{Au}^{3+} / \text{Au}^+$	1,40
Au^+ / Au	1,69
$[\text{AuBr}_4]^- / [\text{AuBr}_2]^-$	0,80
$[\text{AuBr}_2]^- / \text{Au}$	0,93
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	-0,76

Constante de formation du complexe $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$: $\log \beta_2 = 38,3$

Constante d'acidité du couple HCN / CN^- : $\text{p}K_a = 9,2$

On assimilera concentration et activité.

Formule de Clapeyron

$$L_{ab} = \Delta V_{ab} T \frac{dP}{dT}$$

L_{ab} et ΔV_{ab} sont respectivement l'enthalpie molaire de changement d'état entre les phases a et b et la variation du volume molaire qui y est associé.

Pression de vapeur saturante de l'or (Au)

$$\log \frac{P}{P^\circ} = A + \frac{B}{T} + C \log T + D T$$

	A	B (en K)	C	D (en K ⁻¹)
Solide-vapeur	13,69	-19820	-0,306	-0,16.10 ⁻³
Liquide-vapeur	15,26	-19280	-1,01	0

T est exprimé en K et P en bar. $P^\circ = 1 \text{ bar} = 1,00.10^5 \text{ Pa}$.

Masse volumique de Au à l'état solide (sous 1 bar, 298 K) : $17,0.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

Température de fusion de Au (sous 1 bar) : 1064 °C

Température de vaporisation de Au (sous 1 bar) : 2856 °C

La couche métallique est généralement constituée d'un dépôt réfléchissant d'aluminium (Al) ou d'or (Au). Dans cette partie, on se propose d'étudier quelques propriétés de ce dernier et sa déposition en couche mince.

1. Atomistique

- 1.1 Rappeler brièvement la règle de Klechkowski.
- 1.2 Donner la configuration électronique de Au en supposant que la règle de Klechkowski est respectée.

En réalité, la configuration électronique de Au présente une "anomalie".

- 1.3 Proposer une configuration électronique pour Au, en justifiant le choix de celle-ci.
- 1.4 Donner la configuration électronique de Au aux degrés d'oxydation + I et + III.

2. Extraction

Contrairement à la majorité des éléments métalliques courants qui se trouvent à l'état naturel sous forme d'oxydes ou de sels, Au se trouve dans la nature à l'état d'oxydation 0, ce qui lui confère la dénomination de "métal noble". Les minerais contiennent généralement un faible taux de Au, qui est mélangé à d'autres métaux tels que l'argent (Ag).

Par conséquent, une des préoccupations dans le processus d'extraction de Au est d'oxyder ce dernier

sous une forme soluble. Cette opération est réalisée en présence d'un complexant. Après solubilisation et séparation des différents éléments, l'espèce **Au** sous forme complexée est réduite par un autre métal tel que le zinc. On se propose d'étudier l'effet de différents complexants sur le diagramme potentiel-pH de **Au** en phase aqueuse. On se place à 25 °C.

2.1 Quelle donnée illustre le caractère "noble" de Au ? Proposer une explication de l'origine de cette propriété.

Dans un premier temps, on donne le diagramme potentiel-pH de **Au** (document annexe). La concentration totale de l'espèce **Au** en solution est de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.2 Dédurre de ce diagramme la valeur du potentiel standard du couple $\text{Au}^{3+} / \text{Au}$. Cette valeur est-elle compatible avec les données ?

2.3 A l'aide du diagramme, donner la valeur du produit de solubilité de $\text{Au}(\text{OH})_3$.

2.4 Que représente la zone grise du diagramme potentiel-pH, comprise entre les droites " $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ " et " $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ " ?

2.5 Est-il possible d'oxyder **Au(0)** par l'eau ou le dioxygène ?

Les ions halogénure, notamment le bromure (Br^-), peuvent jouer le rôle de ligand vis-à-vis de **Au**. La concentration totale en solution de l'espèce Br^- est de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et celle de l'espèce **Au** est de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.6 Donner les degrés d'oxydation de Au dans les deux complexes $[\text{AuBr}_4]^-$ et $[\text{AuBr}_2]^-$.

2.7 A partir des données, déterminer les constantes de formation de ces complexes.

2.8 Comparer l'ordre de grandeur de la concentration du complexe avec celui de l'ion "libre" pour chaque degré d'oxydation.

2.9 Montrer que, dans les conditions de concentration indiquées, ces complexes ont tous deux des domaines de prédominance sur le diagramme potentiel-pH.

2.10 Pour cette question, on considère que **Au** en solution est entièrement au degré d'oxydation + III. A quelle valeur de pH apparaît l'espèce $\text{Au}(\text{OH})_3$?

2.11 Sur le document annexe, tracer le diagramme potentiel-pH en présence d'ions Br^- . On admettra que, même en présence de Br^- , les espèces **Au(+I)** se dismutent aux pH supérieurs à la valeur trouvée à la question 2.10.

2.12 Peut-on oxyder **Au** par le dioxygène en présence de Br^- ? Si oui, écrire la(les) réaction(s) correspondante(s). Le cas échéant, préciser les conditions de pH.

2.13 Commenter l'utilisation que l'on peut faire des ions Br^- dans l'extraction de **Au**.

On étudie maintenant l'effet de la complexation par le ligand cyano, CN^- . La concentration totale est de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de l'espèce cyanure et de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de l'espèce **Au** en solution. Dans la suite, on considère l'espèce HCN en tant que soluté en solution aqueuse. Par ailleurs, une variation de concentration de l'ordre de quelques pourcents est considérée comme négligeable, par exemple : $(10^{-3} - 2 \cdot 10^{-5}) \approx 10^{-3}$.

2.14 Quel est le degré d'oxydation de **Au** dans le complexe $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$? Quel est le nom de ce complexe ?

2.15 Calculer l'évolution du potentiel $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- / \text{Au}$ en fonction du pH, dans les conditions de

concentration indiquées.

- 2.16 Sur le document annexe, tracer le diagramme potentiel-pH en présence d'ions CN^- .
- 2.17 Ecrire l'équation bilan de l'action de Zn sur le complexe $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, en justifiant pourquoi cette réaction a lieu.
- 2.18 Quel avantage peut-on tirer de l'existence de ce complexe dans le processus d'extraction de Au ?

3. *Evaporation et dépôt de couche d'or*

La couche de Au solide est mise en oeuvre par sublimation sous vide. Au est placé dans un bâti à vide sous forme solide. Sous l'effet d'un bombardement électronique, il est sublimé. Il se dépose ensuite sur un substrat. On se propose d'étudier le diagramme d'équilibre de phase (P , T), afin de modéliser les transformations de Au . On se propose d'établir les équations caractérisant la frontière entre deux phases a et b en équilibre pour un corps pur. On note μ_a et μ_b les potentiels chimiques respectifs de ces phases.

- 3.1 Ecrire la condition d'équilibre entre les phases a et b. Donner l'équation qui illustre le fait que l'équilibre est maintenu lors d'un déplacement infinitésimal le long de la courbe d'équilibre entre ces phases. On appellera (E) cette équation.
- 3.2 Exprimer, en fonction des grandeurs thermodynamiques usuelles, l'équation (E) sous forme d'une différentielle totale de $d\text{P}$ et de $d\text{T}$.
- 3.3 A partir de l'expression trouvée en 3.2, démontrer que la formule de Clapeyron caractérise la courbe d'équilibre.

On s'intéresse, dans un premier temps, aux équilibres solide-vapeur (SV) et liquide-vapeur (LV). On suppose que :

- Les masses volumiques de Au en phase solide et en phase liquide sont pratiquement identiques et indépendantes de T et de P ,
- Au en phase vapeur est un gaz parfait,
- L_{ab} s'écrit sous la forme d'un développement en série de T , dont on notera L_n le coefficient à l'ordre n.

Compte tenu des domaines de variation de P , la représentation logarithmique ($\log(\text{P}/\text{P}^\circ)$, T), dans laquelle P est remplacé par $\log(\text{P}/\text{P}^\circ)$ est généralement adoptée.

- 3.4 Montrer que le volume molaire de la phase solide est négligeable devant celui de la phase vapeur sous **1 bar** à **298 K**.
- 3.5 Avec un développement à l'ordre 2 de L_{ab} , donner l'expression de $\log(\text{P}/\text{P}^\circ)$ en fonction de T .
- 3.6 Relier les coefficients A, B, C et D des données aux coefficients L_n .
- 3.7 Calculer $\log(\text{P}/\text{P}^\circ)$ pour les deux transformations à 1200 K et 1400 K. Montrer que les courbes SV et LV se croisent en un point que l'on notera τ .

La courbe solide-liquide (SL) passe également par le point τ . Par ailleurs, on suppose que la courbe SL est une droite dans le diagramme (P , T).

- 3.8 Comment est appelé τ ?

- 3.9 Tracer schématiquement les courbes SV, LV et SL de **Au**. Placer le point τ et les zones du graphe correspondant à chacune des trois phases.
- 3.10 Montrer qu'à très faible pression une pression (par exemple à 10^{-9} bar), l'utilisation du terme "sublimier" dans la description du procédé est justifiée.
- 3.11 Sur le schéma de la question 3.9, tracer le déplacement qui aboutit à la transformation solide-vapeur à pression atmosphérique, en précisant les types de transformations et les températures auxquelles elles ont lieu.
- 3.12 A l'aide de ce qui précède, décrire et commenter le déroulement du procédé de dépôt sous vide de **Au**.

II. MATERIAU POUR LES CD-RW : L'EXEMPLE DU "GST"

- **Données**

Nombre d'Avogadro	$N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
-------------------	---------------------------------------

	Ge	Sb	Te
Numéro atomique	32	51	52
Masse atomique (en g.mol⁻¹)	72,7	121,8	127,6
Rayon atomique (en nm)	0,125	0,145	0,140

Quelques données expérimentales sur le GST

	Cristal	Amorphe
Masse volumique (en kg.L⁻¹)	6,13	5,86
Distance Te-Te (en nm)	0,43	non mesurée
Distance Te-Ge (en nm)	0,28	0,26
Distance Te-Sb (en nm)	0,29	0,29
Température de fusion (en °C)	615	
Température de cristallisation (en °C)		160

Les distances A-B indiquées sont les distances les plus courtes entre les atomes A et B.

Les supports de type CD-RW et DVD-RW doivent être réinscriptibles, aussi la transformation du matériau actif doit être réversible. Le matériau inorganique sur lequel les données sont enregistrées est le siège d'une transformation cristallin-amorphe et vice-versa. Un exemple est le "GST" : germanium (**Ge**), antimoine (**Sb**) et tellure (**Te**).

Pour effectuer la transformation dans le sens amorphe vers cristallin, le faisceau laser du graveur passe sur certaines parties du disque, typiquement avec une puissance de **6 mW** et un défilement de **2 m.s⁻¹**. Ceci a pour effet un échauffement local du GST. La transformation inverse est effectuée par le même faisceau, mais avec une puissance plus élevée et un temps d'exposition au faisceau plus court.

La structure cristallographique du GST peut être sommairement décrite comme un réseau cubique faces centrées (c.f.c.) d'atomes de **Te**, dans lequel les atomes de **Sb** et de **Ge** occupent aléatoirement des sites octaédriques. La formule brute est **Ge₂Sb₂Te₅**. Quant à l'état amorphe, l'empilement des mailles cristallines ne présente pas d'ordre à longue distance, mais la structure c.f.c. d'atomes de **Te** est conservée localement.

1. **Structure de la forme cristalline**

- 1.1 Dessiner la maille conventionnelle c.f.c. de **Te**. Dans un premier temps, on représentera uniquement les atomes de **Te**.
- 1.2 Quel serait le paramètre de maille si le réseau c.f.c. était compact et constitué uniquement d'atomes de **Te** ?

- 1.3 Calculer la masse volumique du cristal décrit à la question 1.2.
- 1.4 Placer, sur le schéma de la question 1.1, les sites octaédriques en précisant le nombre de ces sites par maille.
- 1.5 Dans le GST, quelle est la proportion de sites octaédriques occupés ?
- 1.6 Quel est le paramètre de maille minimum requis dans le réseau c.f.c. de **Te**, afin de permettre l'occupation de sites octaédriques par des atomes de **Sb** et de **Ge** ? Quelle serait alors la plus courte distance entre deux atomes de **Te** dans le cristal ?
- 1.7 Déterminer la masse volumique qu'aurait le GST avec la valeur du paramètre de maille trouvée dans la question 1.6.
- 1.8 Comparer les résultats trouvés dans les questions 1.6 et 1.7 avec les données expérimentales.

2. *Transition de phase*

- 2.1 Quel autre type de site **S** peut être occupé par un atome ou un ion dans une structure c.f.c. ? Donner le nombre de sites **S** par maille.
- 2.2 Quelle serait la distance entre un atome occupant le site **S** et l'atome (les atomes) de **Te** le(s) plus proche(s) dans une structure c.f.c. telle que celle décrite à la question 1.6 ?
- 2.3 Commenter l'hypothèse selon laquelle "lors du passage cristallin vers amorphe, un atome occupant initialement un site octaédrique se déplace en direction d'un site **S**". Quel est la nature de l'atome qui effectue ce déplacement ?

Dans ce qui suit, on tente d'expliquer la méthode employée pour induire la transformation par le faisceau laser, dans le sens amorphe vers cristallin, puis dans le sens cristallin vers amorphe.

- 2.4 Que se passe-t-il lorsqu'on élève la température d'un matériau amorphe à la température de cristallisation ? Expliquer la nécessité de porter le matériau à cette température, sachant qu'il reste cristallin après refroidissement.
- 2.5 Pour effectuer la transition dans le sens cristallin vers amorphe, à quelle température doit-on théoriquement porter le matériau ? Comment doit être la vitesse de refroidissement par rapport à celle de la question 2.4 ?
- 2.6 Expliquer comment un même graveur peut effectuer les transformations dans les deux sens, de l'état amorphe vers l'état cristallin et vice-versa.

III. POLYMERES

- **Données**

	PMMA	PC
Transmission optique sur 3 mm	90 %	92 %
Masse volumique (en kg.L^{-1})	1,19	1,20
Prise d'eau (masse d'eau / masse de polymère) à 25°C	1,9 %	0,3 %
Coefficient de dilatation thermique (en K^{-1})	2,0	1,7
Transition vitreuse (en °C)	105	145
Module de Young en traction (en GPa)	3,1	2,4

En principe, le CD ou DVD comporte deux sortes de couches de polymère. "Polymère 1" est traversé par le faisceau. Deux exemples de tels polymères sont étudiés, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le polycarbonate (PC). Ces deux polymères sont largement utilisés pour des applications où la transparence est importante comme le vitrage (fenêtres), les aquariums, la signalisation, les visières de casques, etc. Ils sont connus du grand public sous des dénominations commerciales telles qu'Altuglass[®] (PMMA), Plexiglass[®] (PMMA) ou Lexan[®] (PC).

"Polymère 2" est le plus souvent une laque qui assure la tenue mécanique et qui protège les différentes couches du disque contre les rayures. Ces laques sont souvent des résines acryliques, uréthanes ou époxy qui trouvent également des applications dans le domaine chirurgico-dentaire.

1. **Polymère pour l'optique ("Polymère 1"), exemple 1 : le Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)**

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est synthétisé à partir du méthacrylate de méthyle (MMA, Figure 2) par une polymérisation en chaîne. On se propose d'étudier quelques aspects de cette réaction.

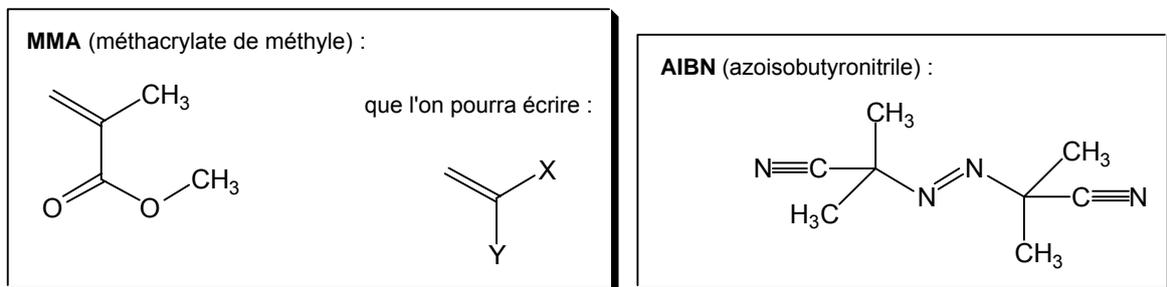
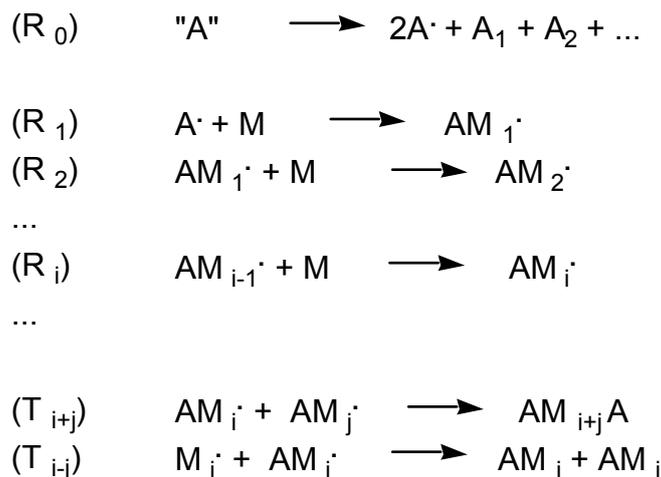


Figure 2. Formule du MMA et de l'AIBN.

On donne les étapes élémentaires du mécanisme de la polymérisation en présence d'un amorceur radicalaire.



Un exemple de composé "A" est l'azoisobutyronitrile (AIBN, Figure 2), source de radicaux $A\cdot$. A_1 , A_2 , ... sont d'éventuels sous-produits qui n'interviennent pas dans la suite du mécanisme.

M représente le monomère et $AM_i\cdot$ le radical formé par réaction de $A\cdot$ avec i monomères. $AM_{i+j}A$, AM_i et AM_j (sans radical) sont les polymères.

Pour les questions 1.1 à 1.7, on utilisera les notations **X** et **Y** dans les formules des différentes espèces.

- 1.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction de polymérisation du MMA en PMMA sans tenir compte de l'amorceur. Préciser les termes suivants : monomère, polymère, motif et degré de polymérisation.
- 1.2 Ecrire la réaction (R_0) dans le cas où "A" est le AIBN, sachant qu'une mole de AIBN produit deux moles du radical $A\cdot$ et une mole de sous-produit, le diazote. S'agit-il d'une réaction de rupture homolytique ou hétérolytique ? Expliquer la différence entre ces deux types de rupture.
- 1.3 $AM_1\cdot$ peut, a priori, correspondre à deux espèces différentes. Donner les formules de Lewis de ces espèces. Quelle est l'espèce majoritaire ? Proposer une interprétation.
- 1.4 Chaque étape de propagation (R_2 , ..., R_i , ...) peut conduire à un enchaînement "tête-à-tête" (minoritaire) ou "tête-à-queue" (majoritaire). Expliquer la différence entre ces deux enchaînements, en prenant comme exemple le passage de $AM_1\cdot$ à $AM_2\cdot$. On prendra comme produit de départ la forme majoritaire de $AM_1\cdot$.
- 1.5 Le PMMA présente-t-il des atomes de carbone asymétrique ? A l'aide d'un schéma, expliquer la différence entre un polymère isotactique, syndiotactique et atactique.
- 1.6 Détailler la manière dont se déroule la disparition des radicaux lors de la réaction (T_{i+j}).
- 1.7 Lors de la réaction (T_{i-j}), l'un des atomes de carbone portant le radical est transformé en carbone insaturé et l'autre en carbone saturé. Sachant que cette disparition des radicaux s'effectue par le transfert d'un radical hydrogène $H\cdot$ du premier radical vers le second, proposer un mécanisme pour la réaction (T_{i-j}) ainsi que des formules pour les composés AM_i et AM_j .

On étudie la cinétique de la réaction de polymérisation. On suppose que les étapes R_1 , R_2 , ..., R_i , ... ont la même constante cinétique que l'on notera k_p . On suppose également que toutes les réactions T_{i+j} et T_{i-j} ont la même constante cinétique, k_t . La constante cinétique de la réaction R_0 sera notée k_d . On définit la vitesse de la réaction de polymérisation, V_p , comme étant cette de disparition du monomère **M**. On notera $[R\cdot]$ la somme des concentrations des espèces radicalaires (incluant $A\cdot$).

- 1.8 Ecrire l'expression de V_p .

- 1.9 Déterminer $[R \cdot]$ en supposant que l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) peut être appliquée à chacune des espèces radicalaires. On montrera que $[R \cdot]$ ne dépend pas de k_p .
- 1.10 Ecrire V_p en fonction des constantes cinétiques et des concentrations de M et "A".

2. Polymère pour l'optique ("Polymère 1"), exemple 2 : le Polycarbonate (PC)

La synthèse s'effectue à partir du phosgène et d'un diol tel que le bisphénol-A (BP, Figure 3). Pour des raisons de sécurité, le phosgène est parfois remplacé par le diphénylcarbonate (DPC).

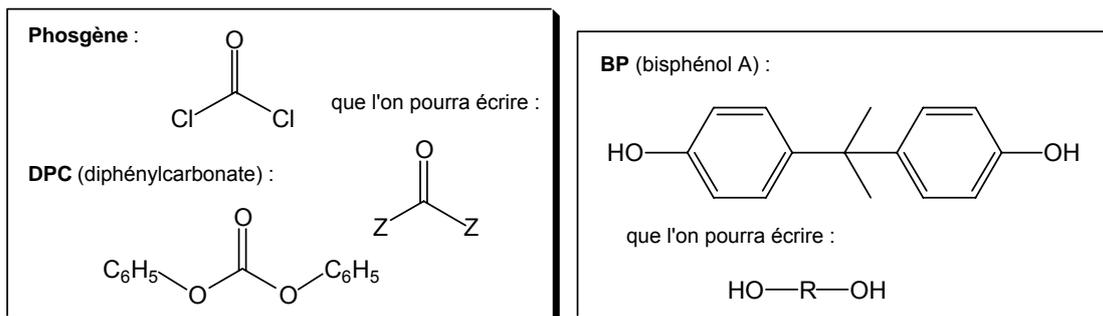


Figure 3. Formules du phosgène, du DPC et du BP.

Pour les questions 2.1 à 2.4, on utilisera les notations Z et R dans les formules des différentes espèces.

- 2.1 Ecrire la réaction de déprotonation de BP en précisant les conditions. Cette réaction peut-elle avoir lieu de façon quantitative si on remplace R par un groupe aliphatique ?
- 2.2 Dédurre le mécanisme de la réaction d'une molécule de BP avec une molécule de DPC en milieu basique. Ecrire l'équation de cette réaction.
- 2.3 L'un des produits de la réaction de la question 2.2 peut réagir avec une autre molécule de BP. Ecrire l'équation correspondante.
- 2.4 Dédurre l'équation de la polymérisation qui mène au PC.

3. Polymère pour la laque ("Polymère 2")

Une des familles de laques utilisées sont les résines uréthane-acrylique. Elles se présentent sous forme d'un polymère soluble de courte chaîne, appelé prépolymère. Le mélange prépolymère-générateur de radicaux est étalé en couche, puis irradié par une source UV ou visible pour induire la formation d'un polymère réticulé.

Dans l'exemple que l'on étudie, on forme, à partir des composés représentés en Figure 4, le prépolymère qui comporte la fonction uréthane. Cette réaction s'effectue en deux étapes dans une solution d'acétate d'éthyle. Une fois le prépolymère formé, on ajoute l'Irgacure 184 (I184, Figure 5) à la solution, qui génère des radicaux sous irradiation lumineuse.

Pour les questions 3.1 à 3.4, on utilisera les notations R et R' dans les formules des différentes espèces.

- 3.1 A partir de quelles fonctions présentes dans les composés représentés en Figure 4 peut-on créer la fonction uréthane ? Ecrire l'équation. Proposer un mécanisme.
- 3.2 Lors d'une première étape, on forme un polymère dont le motif comporte la fonction uréthane (polyuréthane). Ecrire l'équation de cette étape.
- 3.3 On ajoute le HEA lors d'une seconde étape. Ecrire l'équation de cette étape.
- 3.4 Pourquoi doit-on attendre la seconde étape pour introduire le HEA dans le milieu réactionnel ?
- 3.5 Justifier le fait qu'il se produit une réaction de polymérisation lorsque le mélange prépolymère - I184 est soumis à une irradiation lumineuse. Donner la formule du polymère obtenu, utilisé en tant que "Polymère 2".
- 3.6 A l'aide d'un schéma simple, expliquer la différence entre un polymère linéaire et un polymère réticulé. A laquelle de ces deux catégories appartiennent le prépolymère et le polymère formé à la question 3.5 ?

4. Propriétés comparées des polymères

Dans ce paragraphe, on comparera quelques propriétés des polymères étudiés dans les paragraphes précédents.

- 4.1 A partir des données sur les propriétés des polymères, établir une comparaison entre le PMMA et le PC en vue de leur utilisation dans les applications visées.
- 4.2 Donner la définition du module de Young.
- 4.3 Quelles propriétés mécaniques et thermiques attend-on du "Polymère 2" (laque) par rapport à celles du "Polymère 1" (PMMA ou PC) ?

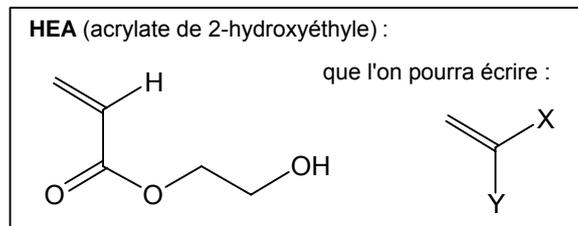
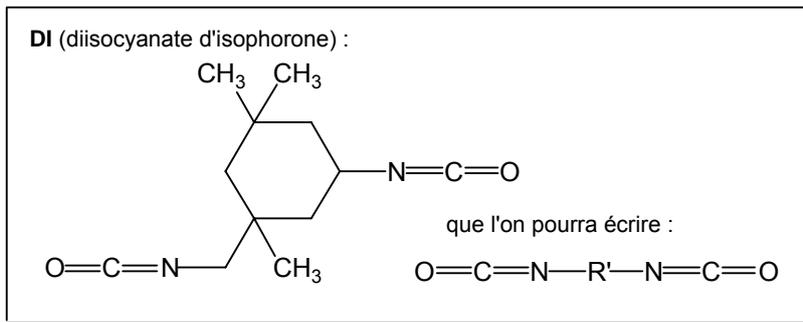
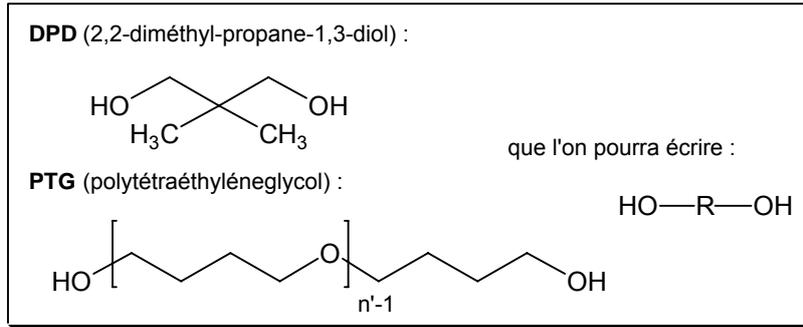
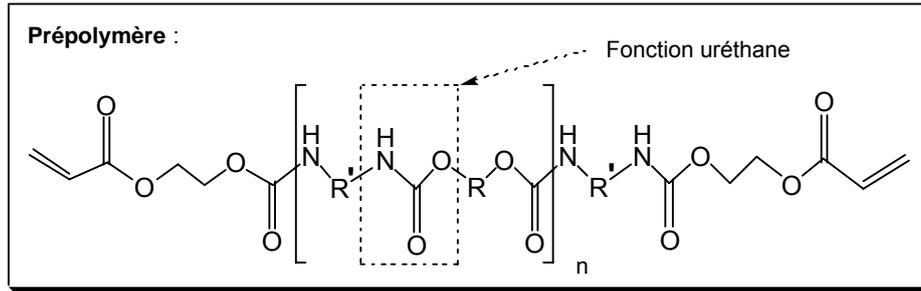


Figure 4. Formules du prépolymère et des composés intervenant dans sa synthèse.

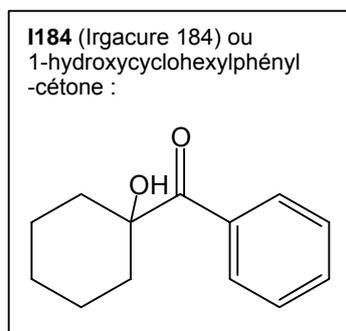


Figure 5. Formule de l'I184.

IV. COLORANTS ORGANIQUES POUR LES CD-R

- **Données**

Constante de Planck	$h = 6,63.10^{-34} \text{ J.s}$
Célérité de la lumière	$c = 3,00.10^8 \text{ m.s}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

	H	C	N
Numéro atomique	1	6	7

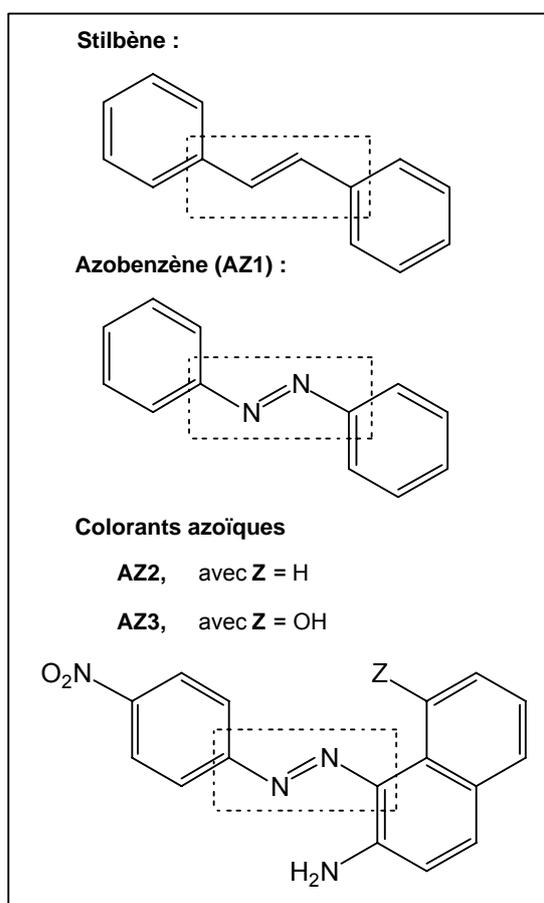
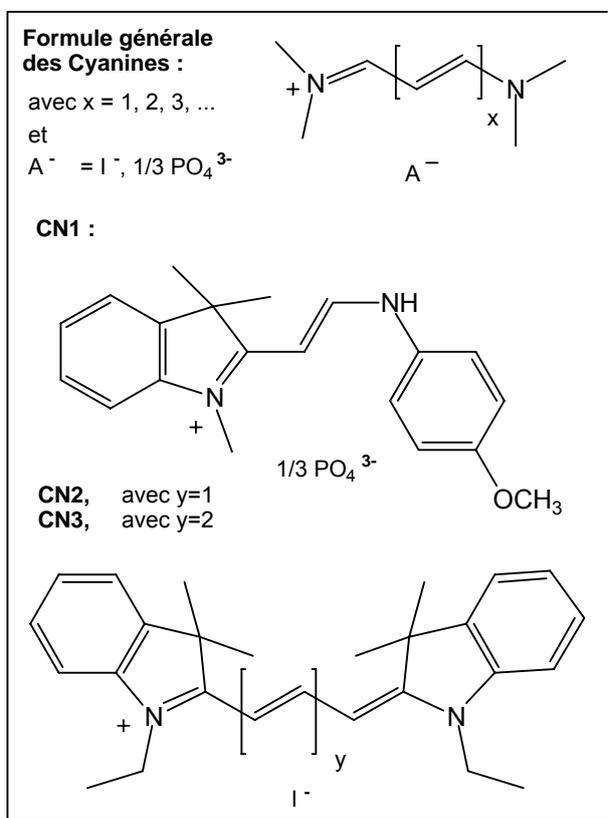


Figure 6. Architectures de base et formules de colorants organiques. Les parties encadrées en pointillés du stilbène et de l'azobenzène (AZ1) représentent respectivement les enchaînements "CCCC" et "CNNC".

Longueurs d'onde de la bande d'absorption principale :

	Ethylène	1,3-butadiène	CN1	CN2	CN3	AZ2	AZ3
λ (en nm)	180	290	416	560	660	496	547

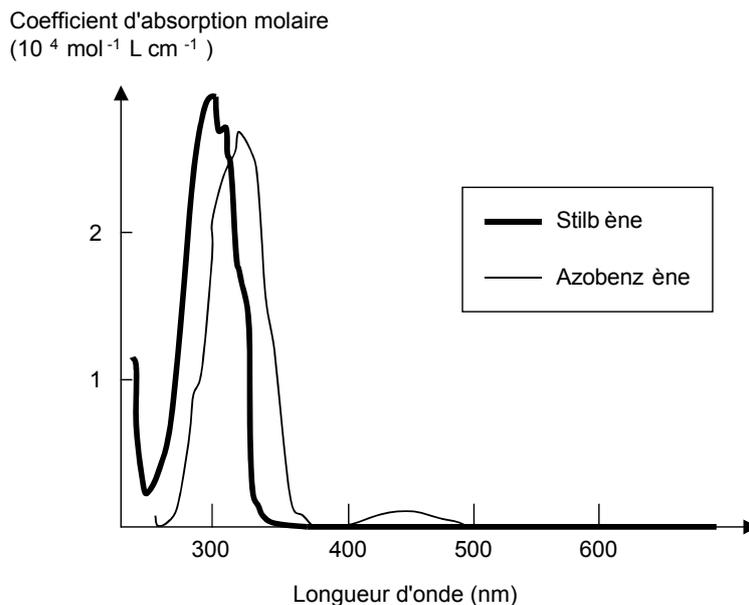


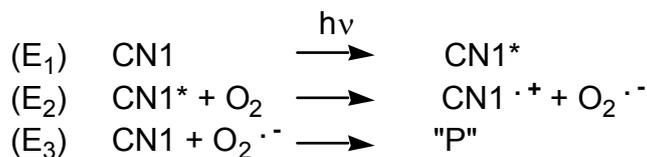
Figure 7. Spectres d'absorption du stilbène et de l'azobenzène (AZ1).

La gravure des données dans les supports de type CD-R ou DVD-R s'effectue en faisant réagir localement le colorant organique contenu dans le disque à l'aide du faisceau d'un graveur, dont la longueur d'onde est généralement autour de 650 nm dans le cas des DVD-R. L'absorption de la lumière par le colorant provoque la décomposition irréversible de ce dernier et la disparition de la couleur. Les cyanines et les azoïques sont des exemples de colorants courants (Figure 6).

Dans cette partie, on étudie la cinétique de décoloration d'une cyanine, la synthèse d'un azoïque et l'origine de l'absorption dans des composés organiques.

1. Aspect cinétique de la réaction photo-induite des cyanines

Cette étude est effectuée en laboratoire sur un composé modèle, la cyanine CN1. Bien que les conditions d'irradiation diffèrent de celles d'un graveur, on estime que les résultats obtenus sur CN1 en laboratoire peuvent aider à la compréhension du comportement des cyanines en situation réelle. La réaction photo-induite de la cyanine CN1 donne lieu à la formation d'une série de composés de dégradation de plus faible conjugaison. La réaction est décrite ci-après (Figure 8). On propose un mécanisme simplifié de la réaction lorsqu'on est en présence de dioxygène. "P" représente de manière générale les produits de dégradation, dont quelques-uns sont représentés sur la Figure 8.



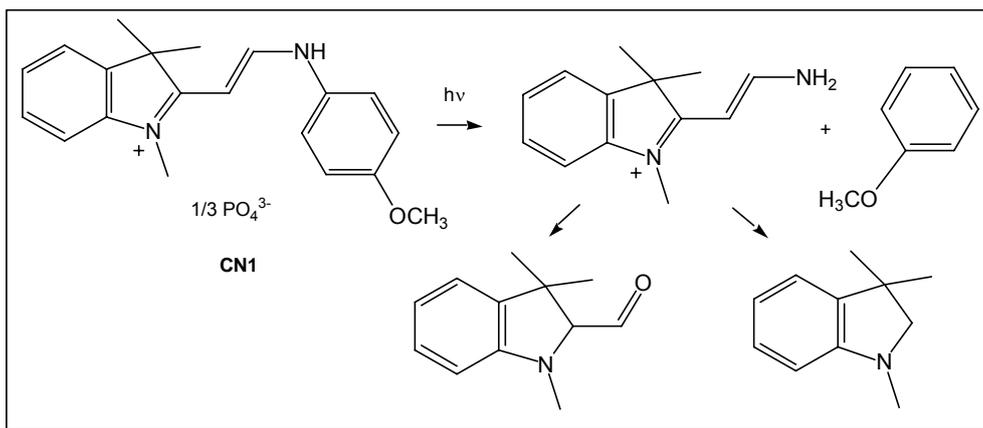


Figure 8. Réaction de photo-dégradation de la cyanine CN1.

On étudie dans cette partie la cinétique de la réaction photo-induite de la cyanine CN1 dans une solution d'acétonitrile. L'irradiation est effectuée à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure dont on sélectionne la raie à $\lambda_{irr} = 405 \text{ nm}$, sous agitation vigoureuse et sous atmosphère ambiante (Figure 9). On note P° la puissance du faisceau lumineux incident qui est de 1 mW . Au cours de l'irradiation, on suit A , l'absorbance de la solution en fonction du temps, en mesurant la puissance transmise P d'un faisceau sonde de puissance P_s à la longueur d'onde $\lambda_s = 416 \text{ nm}$. Aussi bien à λ_{irr} qu'à λ_s , seule CN1 absorbe. On donne son coefficient d'absorption molaire aux deux longueurs d'onde :

$$\epsilon_{irr} = 1,5 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \quad \epsilon_s = 2,0 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Le parcours optique de la cuve est de $L = 1 \text{ cm}$ et le volume de la solution est de $V = 5 \text{ mL}$. La concentration initiale en CN1 est notée c_0 .

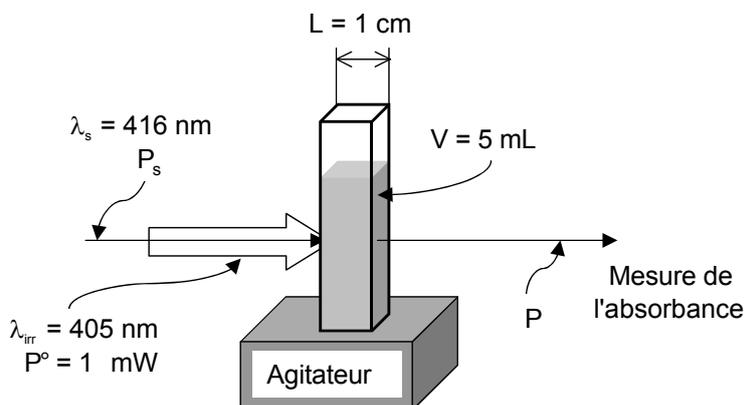


Figure 9. Montage de mesure cinétique sous irradiation.

Le résultat des mesures en fonction du temps t est donné dans le tableau suivant.

t (en min)	0	10	20	30	40	50	60
A	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$

t (en min)	70	90	110	130	160	190
A	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$

- 1.1 Ecrire la loi de Beer-Lambert. Déduire la relation entre **A** et la concentration en CN1. Quelle est la valeur de c_0 ?
- 1.2 Tracer sur une feuille de papier millimétrée $\ln [A(0) / A(t)]$ en fonction de t. On prendra 1 cm pour 10 min pour l'axe des abscisses et 1 cm pour 0,1 unité d'absorbance pour l'axe des ordonnées.
- 1.3 Peut-on déduire un ordre pour cette réaction ? Si oui, donner l'ordre ainsi que la valeur de la constante cinétique que l'on notera k_{hv} .

On suppose que l'on se trouve dans les conditions d'application de l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) pour les espèces $CN1^*$ et O_2^- . On note v_1 , v_2 et v_3 les vitesses respectives des étapes E_1 , E_2 et E_3 du mécanisme.

- 1.4 Montrer que la vitesse de réaction, v , s'écrit exclusivement en fonction de v_1 . On pourra définir v comme étant la vitesse de disparition de CN1.

L'étape E_1 nécessite la présence de photons et sa vitesse ne peut en principe pas être écrite comme celle d'une étape monomoléculaire "ordinaire". Dans les questions 1.5 à 1.9, on tentera d'établir l'expression de v_1 et de montrer que, dans certaines conditions, elle est proportionnelle à $[CN1]$, la concentration de CN1. On ne tient compte que de l'absorption et on néglige les effets tels que la réfraction, la réflexion ou la diffusion de la lumière. Par ailleurs, on considère que seule une fraction Φ des photons absorbés par CN1 conduit à la réaction étudiée. On introduit ici la notion de "mole de photons", qui correspond à N_A photons.

- 1.5 Relier P° à λ_{irr} , h , c et le nombre de moles de photons incidents par unité de temps, N_{hv} .
- 1.6 Quel est le nombre de moles de photons absorbés par CN1 par unité de temps ?
- 1.7 Relier les expressions trouvées en 1.5 et 1.6 à v_1 .
- 1.8 Montrer que, dans certaines conditions de concentration, v_1 donne une expression d'ordre 1 par rapport à $[CN1]$ et, dans d'autres, une expression d'ordre 0. Comparer ces conditions aux conditions expérimentales.
- 1.9 Dans le cas où l'on a une expression d'ordre 1, déduire l'expression de v . Détailler l'expression de k_{hv} en fonction de P° , Φ , ϵ_{irr} , V et L . Déduire la valeur de Φ .

L'écriture dans les CD-R s'effectue suivant ce principe, mais à d'autres longueurs d'onde et avec d'autres colorants. Le volume élémentaire d'une mémoire ("bit") a pour ordre de grandeur $1 \mu m^3$. La gravure s'effectue en focalisant un faisceau de 10 mW à 650 nm sur ce volume. On estime que l'information a pu être gravée, lorsque la moitié des molécules de colorant auront disparu.

- 1.10 En supposant que les données et résultats précédents à 405 nm sur le composé CN1 peuvent être transposés dans le cas des autres cyanines à 650 nm, quel est le temps nécessaire pour graver un "bit" d'information ?
- 1.11 Quelle limitation à l'utilisation des DVD-R fonctionnant sur ce principe peut-on déduire de ce qui précède ?

2. Synthèse de colorants azoïques

Dans cette partie, on aborde la synthèse des colorants AZ2 et AZ3 (Figure 10). La première étape consiste à obtenir le sel de diazonium. Pour cela, dans un ballon refroidi à 5°C, on mélange 1,5 g de paranitroaniline, 5 mL d'acide chlorhydrique (HCl) concentré, 15 mL d'acide acétique (CH₃COOH) et 10 mL d'eau, puis on y ajoute 0,7 g de nitrite de sodium (NaNO₂). Lors d'une seconde étape, on ajoute la solution précédente dans 120 mL d'acide acétique contenant 1,5 g de 2-naphtylamine ou de 7-amino-1-naphthol. Le produit final précipite sous forme de cristaux oranges de AZ2 ou de AZ3.

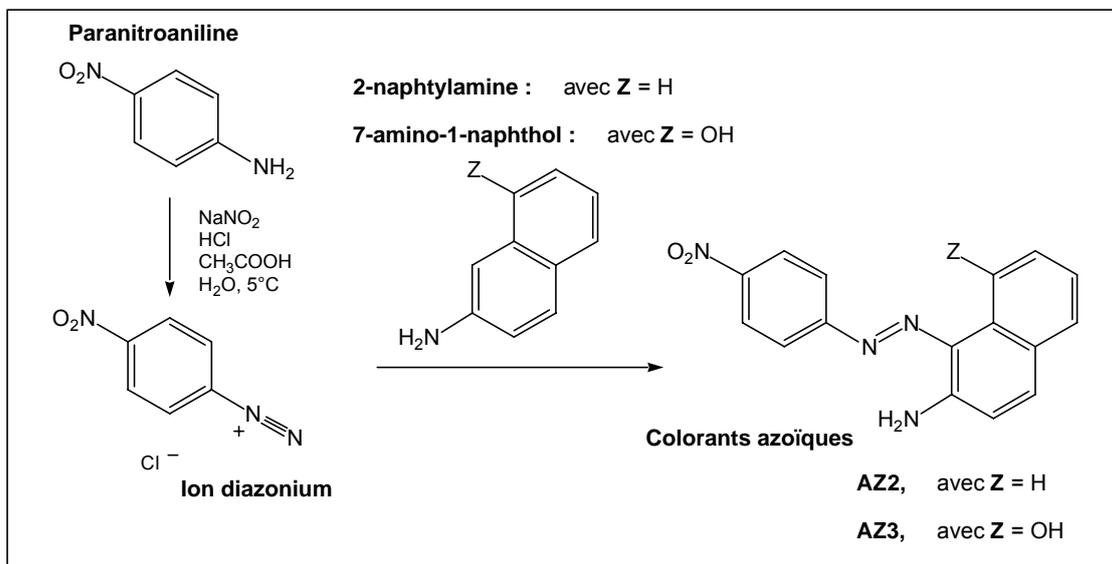


Figure 10. Synthèse des colorants azoïques AZ2 et AZ3.

- 2.1 Ecrire la formule de Lewis de l'ion nitrite. Ecrire les équations montrant qu'une protonation double de l'ion nitrite peut conduire à la formation de l'ion nitrosonium, **NO⁺**.
- 2.2 Proposer des formules de Lewis de **NO⁺**.
- 2.3 Proposer le mécanisme de formation de l'ion diazonium par réaction entre **NO⁺** et la paranitroaniline.
- 2.4 Ecrire des formules de Lewis mésomères pour l'ion diazonium correspondant à des localisations différentes de la charge positive.
- 2.5 Si le milieu réactionnel est porté au-dessus de 5°C, l'ion diazonium se transforme en paranitrophénol, de formule brute **C₆H₅NO₃**, avec un dégagement gazeux. Donner la formule développée du paranitrophénol et la nature du gaz, en écrivant l'équation-bilan de la réaction de formation de ces composés.
- 2.6 Par quel type de réaction l'ion diazonium réagit-il avec le 2-naphtylamine ou le 7-amino-1-naphthol ? Donner le mécanisme de la réaction.

3. Origine de l'absorption dans les colorants

Dans cette partie, on construit le diagramme d'orbitales moléculaires (OM) de composés modèles pour rendre compte des propriétés de colorants. Pour cela, on considère différentes molécules ou fragments de molécules.

On considère l'éthylène (C₂H₄), dont on donne les OM : σ^+ , σ^- , π^+ , ... (Figure 11). Ces dernières sont construites à partir des orbitales de fragments des entités CH₂ : σ_F , π_F , n_σ , ... Ces orbitales,

appelées orbitales de fragment, sont elles-mêmes des combinaisons d'orbitales atomiques (OA) : $1s$ pour les atomes d'hydrogène et $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ pour les atomes de carbone. Le principe de la formation des orbitales de fragment est décrit sur la Figure 11. On ne tient compte que des orbitales de valence.

- 3.1 Donner le caractère (liant, non liant ou antiliant) de chaque orbitale de fragment par rapport aux liaisons C-H, exceptée n_σ .
- 3.2 A quelle OA correspond l'orbitale de fragment appelée n_p ?
- 3.3 Quelles OA doit-on combiner pour obtenir le fragment n_σ . Pourquoi considère-t-on que n_σ est une orbitale non liante ?
- 3.4 Dessiner l'allure des 7 OM de C_2H_4 les plus basses en énergie, en y plaçant les électrons de manière adéquate pour l'état fondamental. On adoptera par exemple le même type de représentation que pour les orbitales de fragment.
- 3.5 Expliquer les différences de dénomination des OM : a) σ ou π , b) la présence ou l'absence de $*$.
- 3.6 D'après ce qui précède, déduire l'indice de liaison entre les deux atomes de carbone de l'éthylène.

On détermine les énergies des OM issues des orbitales p_z du carbone (π et π^*). Sauf indication contraire, on ne tiendra compte dans la suite que de ces orbitales, qui forment le "système π ". On pose :

$$\alpha_i = \iiint_{\text{espace}} 2p_z(i) \hat{H} 2p_z(i) d\tau$$

$$\beta_{ij} = \iiint_{\text{espace}} 2p_z(i) \hat{H} 2p_z(j) d\tau \quad \text{pour } i \neq j$$

$$S_{ij} = \iiint_{\text{espace}} 2p_z(i) 2p_z(j) d\tau$$

$2p_z(i)$ représente l'OA $2p_z$ de l'atome de carbone numéro i . On rappelle que β_{ij} est négatif et que S_{ij} est positif et non nul. L'opérateur \hat{H} , l'hamiltonien, intervient dans l'équation de Schrödinger, tout comme E , l'énergie de l'orbitale ψ :

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$$

- 3.7 Quel est l'intérêt d'étudier particulièrement les OM π et π^* ?
- 3.8 A quoi correspond α_i ? Quelle est la valeur de S_{ij} lorsque $i = j$?
- 3.9 Ecrire le déterminant séculaire dans le cas de l'éthylène.
- 3.10 Calculer les énergies et les expressions des OM du "système π ".
- 3.11 Démontrer que la déstabilisation de l'OM π^* est plus importante que la stabilisation de l'OM π .
- 3.12 Que pourrait provoquer une irradiation lumineuse d'énergie proche de la différence d'énergie entre l'OM la plus haute occupée (HO) et la plus basse vacante (BV) ?

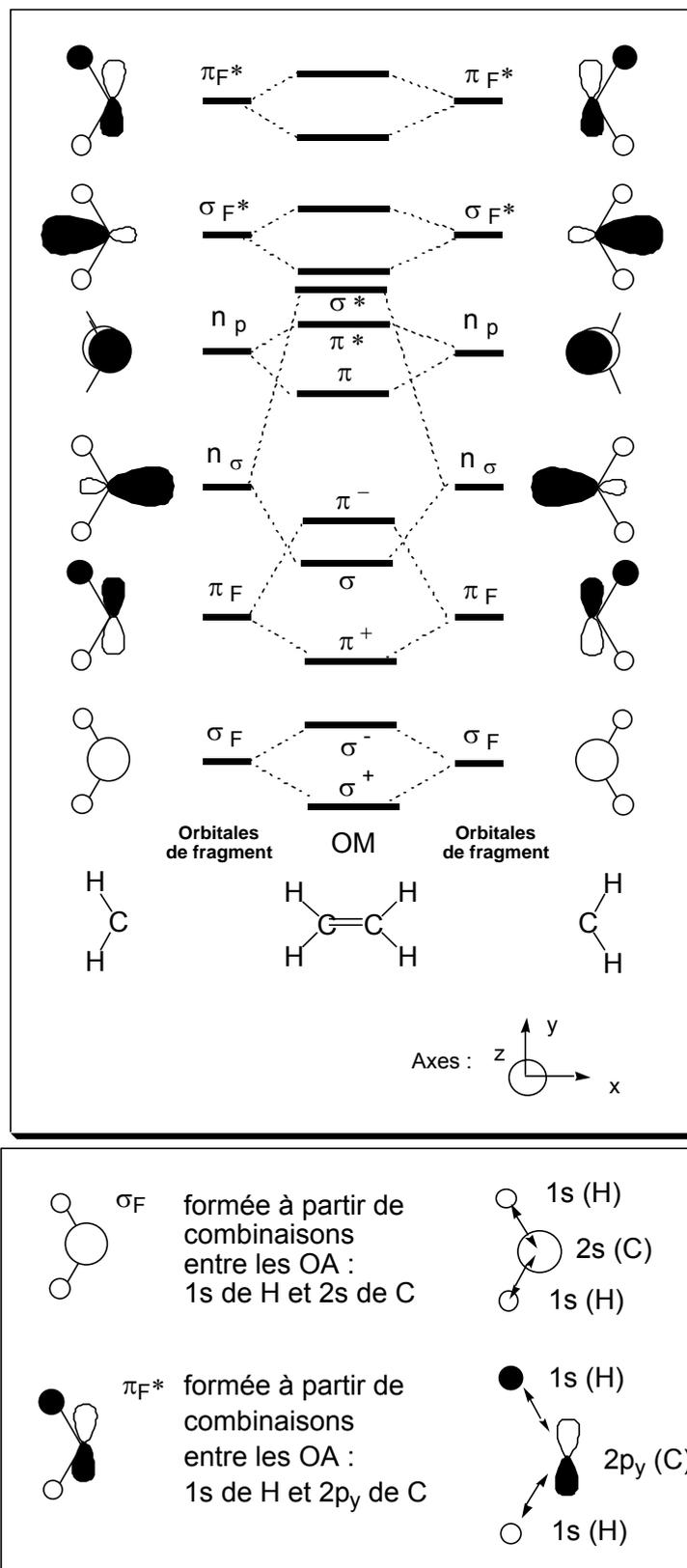


Figure 11. Haut : diagramme d'orbitales moléculaires (OM) de l'éthylène (C_2H_4) construites à partir des orbitales de fragment de CH_2 . Bas : exemples de construction d'orbitales de fragment.

Pour modéliser les propriétés spectrales de l'azobenzène (AZ1, Figure 7) et pour les comparer à celles du stilbène, on étudie le système π des enchaînements "CNCC" pour l'azobenzène et

"CCCC" pour le stilbène (Figure 6).

Cette fois-ci, on prend en compte les OA p_z des atomes de carbone et d'azote. On pose :

$$\begin{aligned} \alpha_i &= \alpha_C \quad \text{pour } C \\ \alpha_i &= \alpha_N = \alpha_C + \beta \quad \text{pour } N \\ \beta_{ij} &= \beta (\neq 0) \quad \text{si } i \text{ et } j \text{ adjacents (C ou N)} \\ \beta_{ij} &= 0 \quad \text{si } i \neq j \pm 1 \text{ et } i \neq j \\ S_{ij} &= 0 \quad \text{si } i \neq j \end{aligned}$$

3.13 Ecrire le déterminant séculaire pour "CCCC" et "CNNC".

La méthode de Hückel, appliquée à ces deux enchaînements, donne les diagrammes du système π représentés en Figure 12. Dans le cas de "CCCC", ψ_2 et ψ_3 sont respectivement la HO et la BV. Dans le cas de "CNNC", une OM supplémentaire, ψ_n , s'insère entre les orbitales ψ_2 et ψ_3 du système π . ψ_n est principalement composée d'orbitales portant les doublets non liants des atomes d'azote et ne fait elle-même pas partie du système π .

- 3.14 Compléter avec les électrons les OM de "CNNC" représentées sur la Figure 12 pour l'état fondamental.
- 3.15 Expliquer le fait que les OM de "CNNC" sont placées à des énergies plus basses que celles de "CCCC".
- 3.16 Donner une expression approchée du niveau d'énergie de ψ_n en fonction de α_C et de β .

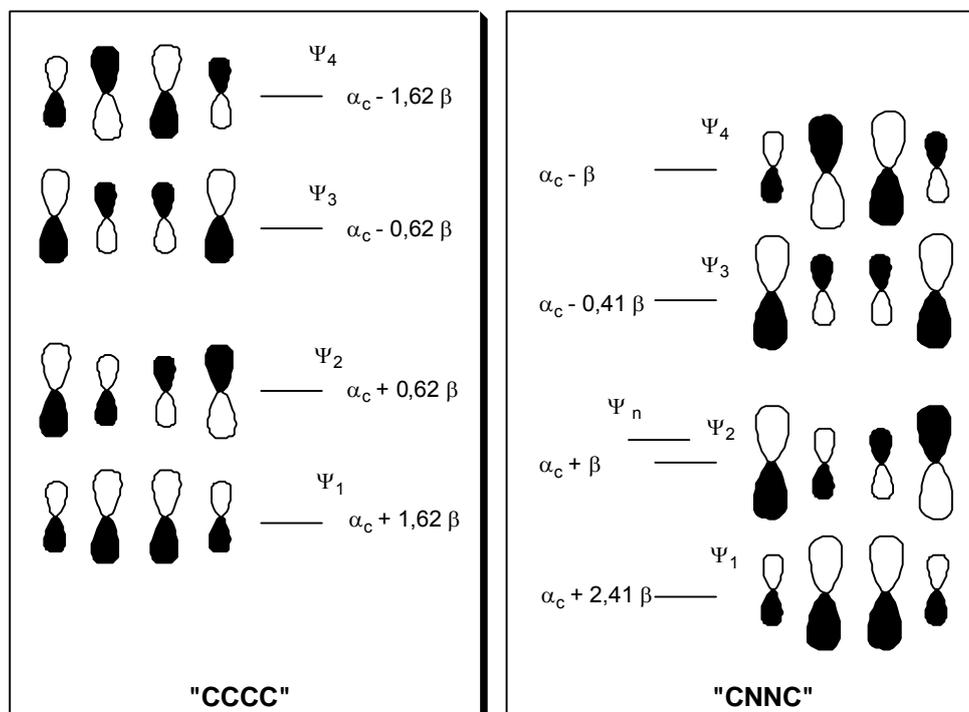


Figure 12. Orbitales du système π (et ψ_n) des enchaînements "CCCC" et "CNNC".

On examine maintenant les spectres d'absorption.

3.17 A l'aide de ce qui précède, comparer les spectres d'absorption du stilbène et de l'azobenzène AZ1 (Figure 7).

- 3.18 Commenter l'évolution de la longueur d'onde de la bande d'absorption lorsqu'on allonge la chaîne carbonée, ainsi que dans la série des cyanines (CN1, CN2 et CN3). Parmi ceux qui figurent dans les données, quel(s) est (sont) le(s) colorant(s) qui convient (conviennent) pour l'utilisation dans les DVD-R ?