Agrégation Externe de Sciences Physiques Option Physique Epreuve de chimie ETUDE CHIMIQUE D'UN SUPPORT DE MEMOIRE OPTIQUE

Corrigé

1.

1.1. Règle de Klechkowski : dans un atome polyélectronique, l'ordre de remplissage des orbitales atomiques est celui pour laquelle la somme n+l est la plus faible. Si la somme est la même pour deux orbitales différentes, celle qui est occupée de préférence est celle pour laquelle n est le plus petit.

Donc par ordre croissant : 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s ...

- **1.2.** Pour l'or : Z(Au) = 79 si l'on fait l'hypothèse que la règle de Klechkowski est vérifiée on aura : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^9 6p^0$. Soit : [Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^9$.
- **1.3.** En réalité, la configuration électronique est : [Xe] $6s^14f^{14}5d^{10}$. En effet, il y a une différence d'énergie très faible entre les niveaux 6s 4f 5d. La plus grande stabilité des sous-couches remplies ou à demi-remplies favorise la configuration : [Xe] $6s^14f^{14}5d^{10}$.
- 1.4. Pour les degrés d'oxydation I et III, on aura :

Au (I): [Xe] $6s^{0}4f^{14}5d^{10}$ Au (III): [Xe] $6s^{0}4f^{14}5d^{8}$

2.

- **2.1.** En solution aqueuse le caractère noble de Au est illustré par le fait que E^0 (Au³⁺ / Au) est très élevé. On peut l'interpréter par le fait que l'écran entre les électrons et le noyau n'est pas très élevé donc l'attraction du noyau sur les électrons est grande. Cela se traduit par une énergie d'ionisation élevée (mais cette dernière est évaluée dans le vide alors que E^0 est évalué en solution aqueuse).
- **2.2.** D'après la relation de Nernst :

$$E(Au^{3+}/Au) = E^{0}(Au^{3+}/Au) + \frac{0.06}{3}\log\frac{[Au^{3+}]}{C^{0}};$$

$$E^{0}(Au^{3+}/Au) = 1.40 - \frac{0.06}{3}\log10^{-5}; E^{0}(Au^{3+}/Au) = 1.50 \text{ V}.$$

On peut aussi accéder à la valeur de E^0 (Au^{3+} / Au) à partir des données.

- pour la demi-équation : (1) $Au^{3+} + 3e^{-} = Au : \Delta_r G^0(Au^{3+}/Au) = -3FE^0(Au^{3+}/Au)$
- pour la demi-équation : (2) $Au^+ + e^- = Au : \Delta_r G^0 (Au^+ / Au) = -FE^0 (Au^+ / Au)$
- pour la demi-équation : (3) $Au^{3+} + 2e^{-} = Au^{+} : \Delta_{r}G^{0}(Au^{3+}/Au^{+}) = -2E^{0}(Au^{3+}/Au^{+})$

Or ·

$$(1) = (2) + (3) \text{ donc}: \Delta_r G^0 \left(A u^{3+} / A u \right) = \Delta_r G^0 \left(A u^{+} / A u \right) + \Delta_r G^0 \left(A u^{3+} / A u^{+} \right)$$

$$-3E^{0}(Au^{3+}/Au) = -E^{0}(Au^{+}/Au) - 2E^{0}(Au^{3+}/Au^{+})$$

$$E^{0}\left(Au^{3+}/Au\right) = \frac{E^{0}\left(Au^{+}/Au\right) + 2E^{0}\left(Au^{3+}/Au^{+}\right)}{3}$$

Application numérique : $E^0 \left(\operatorname{Au}^{3+} / \operatorname{Au} \right) = \frac{1,69 + 2 \times 1,40}{3}$; $E^0 \left(\operatorname{Au}^{3+} / \operatorname{Au} \right) = 1,50 \text{ V}$ Les résultats sont en accord.

2.3. D'après le diagramme, on constate que le domaine d'existence de Au(OH)3 débute à

pH = 1,5 . Donc :
$$[H_3O^+] = 10^{-1.5} \text{ mol.L}^{-1}$$
; $[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$; $[HO^-] = 10^{-12.5} \text{mol.L}^{-1}$

$$K_{s} = \frac{[Au^{3+}][HO^{-}]^{3}}{(C^{0})^{4}}$$

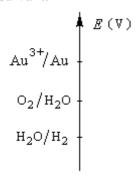
Application numérique : $K_s = 10^{-5} \cdot (10^{-12.5})^3$; $K_s = 10^{-42.5} = 3, 2.10^{-43}$; $pK_s = 42.5$

N.B.: pour l'application numérique, un écart (dû à la lecture sur le diagramme) est accepté.

N.B.: dans toute la suite, on omettra la mention de C^0 ($C^0 = 1 \text{mol.L}^{-1}$).

2.4. Il s'agit de la zone de stabilité de l'eau. Les espèces situées au dessus de cette zone oxydent l'eau. Celles qui sont situées en dessous la réduisent.

2.5. Quelle que soit la valeur du pH, l'ordre des potentiels pour les différents couples est le suivant.



Donc Au ne peut être oxydé ni par O₂ ni par H₂O.

2.6. Soit *x* le degré d'oxydation de Au :

• dans
$$[AuBr_4]^-$$
: $x + 4 \times (-1) = -1$, $x = III$;

• dans
$$[AuBr_2]^-$$
: $x + 2 \times (-I) = -1$, $x = I$.

2.7. a. La constante de stabilité cherchée est : $\beta_1 = \frac{[AuBr_2^-]}{[Au^+][Br^-]^2}$ (1)

$$E\left(AuBr_{2}^{-}/Au\right) = E^{0}\left(AuBr_{2}^{-}/Au\right) + 0.06\log\frac{[AuBr_{2}^{-}]}{[Br_{2}^{-}]^{2}}$$
 (2)

$$E(Au^{+}/Au) = E^{0}(Au^{+}/Au) + 0.06\log[Au^{+}](3)$$

A partir de (1) :
$$[Au^+] = \frac{[AuBr_2^-]}{\beta_1[Br^-]^2}$$

On remplace dans (3):

$$E(Au^{+}/Au) = E^{0}(Au^{+}/Au) + 0.06 \log \frac{[AuBr_{2}^{-}]}{\beta_{1}[Br^{-}]^{2}}$$

$$E(Au^{+}/Au) = E^{0}(Au^{+}/Au) - 0.06 \log \beta_{1} + 0.06 \log \frac{[AuBr_{2}^{-}]}{[Br^{-}]^{2}}$$

On identifie avec (2): $E^0\left(\operatorname{AuBr}_2^-/\operatorname{Au}\right) = E^0\left(\operatorname{Au}^+/\operatorname{Au}\right) - 0,06\log\beta_1$

$$\log \beta_1 = \frac{E^0 \left(Au^+ / Au \right) - E^0 \left(AuBr_2^- / Au \right)}{0.06}$$

Application numérique : $\log \beta_1 = 12,7 = 5,0.10^{12}$

b. La constante de stabilité cherchée est : $\beta_3 = \frac{[AuBr_4]}{[Au^{3+}][Br^-]^4}$ (4).

$$E(Au^{3+}/Au^{+}) = E^{0}(Au^{3+}/Au^{+}) + \frac{0.06}{2}\log\frac{[Au^{3+}]}{[Au^{+}]} (5)$$

A partir de (4) :
$$[Au^{3+}] = \frac{[AuBr_4^-]}{\beta_3[Br^-]^4}$$

On remplace dans (5):

$$E(Au^{3+}/Au) = E^{0}(Au^{3+}/Au) + \frac{0.06}{2}log\frac{[AuBr_{4}^{-}]}{\beta_{3}[Br^{-}]^{4}}\frac{\beta_{1}[Br^{-}]^{2}}{[AuBr_{2}^{-}]}$$

$$E(Au^{3+}/Au) = E^{0}(Au^{3+}/Au) + \frac{0.06}{2}log\frac{\beta_{1}}{\beta_{3}} + \frac{0.06}{2}log\frac{[AuBr_{4}^{-}]}{[AuBr_{2}^{-}][Br^{-}]^{2}}$$

On identifie avec (5)

$$\log \frac{\beta_3}{\beta_1} = \left(E^0 \left(\text{Au}^{3+} / \text{Au}^+ \right) - E^0 \left(\text{AuBr}_4^- / \text{AuBr}_2^- \right) \right) \frac{2}{0,06} = (1,40 - 0,80) \frac{2}{0,06} = 20$$

Application numérique : $\log \beta_3 = 32,7 = 5,0.10^{32}$

2.8.

Pour Au(I):
$$\frac{[AuBr_2^-]}{[Au^+]} = \beta_1 [Br^-]^2 = 10^{12.7} (10^{-2})^2 = 10^{8.7}$$

Pour Au(III):
$$\frac{[AuBr_4^-]}{[Au^{3+}]} = \beta_3 [Br^-]^4 = 10^{32.7} (10^{-2})^4 = 10^{24.7}$$

Pour les deux degrés d'oxydation, le complexe est largement majoritaire.

2.9. À partir de :
$$E\left(AuBr_2^- / Au\right) = E^0\left(AuBr_2^- / Au\right) + 0.06 \log \frac{[AuBr_2^-]}{[Br_1^-]^2}$$

$$E(AuBr_2^-/Au) = 0.93 + 0.06log \frac{10^{-5}}{(10^{-2})^2}$$
; $E(AuBr_2^-/Au) = 0.93 + 0.06log \frac{10^{-5}}{(10^{-2})^2}$
 $E(AuBr_2^-/Au) = 0.87 \text{ V}$.

À partir de :
$$E(AuBr_4^-/AuBr_2^-) = E^0(AuBr_4^-/AuBr_2^-) + \frac{0.06}{2}log\frac{[AuBr_4^-]}{[AuBr_5^-][Br_5^-]^2}$$

Application numérique :

$$E\left(\text{AuBr}_{4}^{-}/\text{AuBr}_{2}^{-}\right) = 0.80 + \frac{0.06}{2}\log\frac{0.5 \cdot 10^{-5}}{0.5 \cdot 10^{-5}\left(10^{-2}\right)^{2}}$$
$$E\left(\text{AuBr}_{4}^{-}/\text{AuBr}_{2}^{-}\right) = 0.92 \text{ V}.$$

$$[AuBr_4]^{-}/[AuBr_2]^{-} \longrightarrow 0,92 \text{ V}$$

$$[AuBr_2]^{-}/Au \longrightarrow 0,87 \text{ V}$$

On constate l'existence d'une zone de prédominance pour $AuBr_2^-$ alors qu'en se fondant sur les valeurs des potentiels standard on aurait pu croire à sa dismutation.

2.10. L'or au degré III est sous forme de $AuBr_4^-$. Il peut donc précipiter sous forme de $Au(OH)_3$.

$$[AuBr_4^-] = C_0$$
; $C_0 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

$$[Br^{-}] = C_1$$
; $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

A partir de :
$$\beta_3 = \frac{[AuBr_4^-]}{[Au^{3+}][Br^-]^4}$$
, $[Au^{3+}] = \frac{[AuBr_4^-]}{\beta_3[Br^-]^4}$

Application numérique :
$$[Au^{3+}] = \frac{10^{-5}}{(10^{-2})^4 10^{32,7}}, [Au^{3+}] = 10^{-29,7} \text{mol.L}^{-1}.$$

On a vu précédemment : $K_s = [Au^{3+}][OH^-]^3$; avec : $K_s = 10^{-42.5}$

$$[OH^{-}] = \left(\frac{K_s}{[Au^{3+}]}\right)^{1/3}; \text{ application numérique}: [HO^{-}] = 10^{-4.3} \,\text{mol.L}^{-1}; [H_3O^{+}] = \frac{K_e}{[HO^{-}]}; [H_3O^{+}] = 10^{-9.7} \,\text{mol.L}^{-1}; pH = 9.7$$

- **2.11.** On doit distinguer deux domaines de pH:
 - pH < 9,7 : pas d'influence du pH sur le potentiel car il n'y a pas d'espèce faisant intervenir H₃O⁺. D'après 2.9 :

$$E\left(AuBr_{2}^{-}/Au\right) = 0.87 \text{ V}$$

 $E\left(AuBr_{4}^{-}/AuBr_{2}^{-}\right) = 0.92 \text{ V}$

• pH > 9,7 on a seulement Au(III)/Au(0).

$$E\left(Au^{3+}/Au\right) = E^{0}\left(Au^{3+}/Au\right) + \frac{0.06}{3}\log[Au^{3+}]$$

$$K_s = [Au^{3+}][OH^-]^3$$
; $[Au^{3+}] = \frac{K_s}{[OH^-]^3}$; $[Au^{3+}] = \frac{K_s[H_3O^+]^3}{K_e^3}$

$$E(Au^{3+}/Au) = E^{0}(Au^{3+}/Au) + \frac{0.06}{3}\log\frac{K_{s}[H_{3}O^{+}]^{3}}{K_{e}^{3}}$$

$$E(Au^{3+}/Au) = E^{0}(Au^{3+}/Au) + 0.02\log K_{s} - 0.06\log K_{e} + 0.06\log[H_{3}O^{+}]$$
Application numérique : $E(Au^{3+}/Au) = 1.39 - 0.06 \text{ pH}$.

Tracé sur document annexe.

N.B.: Les frontières autour de pH=9,7 sont étrangement disposées. Cela est dû notamment aux hypothèses qui ne sont pas applicables dans cette zone.

2.12. Pour qu'il y ait oxydation de Au par le dioxygène en présence de Br⁻, il faut que le potentiel du système O_2/H_2O soit supérieur ou égal au potentiel du système $AuBr_2^-/Au$. $E(O_2/H_2O) \ge E(AuBr_2^-/Au)$

$$E(O_2/H_2O) = 1,23 - 0,06 \,\text{pH} \; ; \; E(AuBr_2^-/Au) = 0,87 \,\text{V} \; ; \; 1,23 - 0,06 \,\text{pH} \geq 0,87 \; ; \; \text{pH} \leq 6 \; .$$

Les demi-équations s'écrivent :

$$1/2 \text{ O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$$

$$Au + 2 Br^- = AuBr_2^- + e^-$$

Bilan :
$$2Au + 1/2 O_2 + 4 Br^- + 2 H^+ = 2AuBr_2^- + H_2O$$

On a également l'oxydation en AuBr₄ dans les conditions suivantes :

$$E(O_2/H_2O) \ge E(AuBr_4^-/Au)$$

$$E(O_2/H_2O) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$
; $E(AuBr_4^-/Au) = 0,92 \text{ V}$; $1,23 - 0,06 \text{ pH} \ge 0,92$; $pH \le 5,2$.
Bilan: $2Au + 3/2 O_2 + 8 Br^- + 6 H^+ = 2AuBr_4^- + 3 H_2O$

- **2.13.** L'oxydation de Au en présence de Br⁻ sert à mettre en solution Au. Cela permet de l'extraire et de le purifier.
- **2.14.** Soit x le degré d'oxydation de Au dans $[AuCN_2]^-$: $x + 2 \times (-I) = -1$, x = I. Puisqu'il s'agit d'un complexe chargé négativement, son nom se termine en *ate*.

 $[AuCN_2]^-$: dicyanoaurate (I)

2.15. On s'intéresse à l'évolution du potentiel du système : $[AuCN_2]^-$ / Au selon la valeur du pH.

$$pH > pK_a (HCN/CN^-)$$

$$Au^+ + e^- = Au$$

$$Au^{+} + 2 CN^{-} = Au(CN)_{2}^{-}$$

$$\beta_{2} = \frac{[Au(CN)_{2}^{-}]}{[Au^{3+}][CN^{-}]^{2}}$$

$$E([AuCN_2]^-/Au) = E^0(Au^+/Au) + 0.06log[Au^+]$$

$$E(\text{AuCN}_2]^- / \text{Au} = E^0 (\text{Au}^+ / \text{Au}) + 0.06 \log \frac{[\text{AuCN}_2^-]}{\beta_2 [\text{CN}^-]^2}$$

Application numérique :

$$E((AuCN_2)^-/Au) = 1,69 + 0,06 \log \frac{10^{-5}}{10^{38,3} (10^{-3})^5}$$
; $E((AuCN_2)^-/Au) = -0,55 V$

• pH < p
$$K_a$$
 (HCN/CN⁻)

Il s'agit de la zone de prédominance de HCN

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]}$$
;

$$E(\text{AuCN}_2)^-/\text{Au} = E^0(\text{Au}^+/\text{Au}) + 0.06 \log \frac{[\text{AuCN}_2^-]}{\beta_2} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a.[\text{HCN}]}\right)^2.$$

Application numérique :

$$E(\text{AuCN}_2]^- / \text{Au} = 1,69 + 0,06 \log \frac{10^{-5}}{10^{38,3}} + 0,12 \log \frac{1}{10^{-9,2}.10^{-3}} - 2 \times 0,06 \text{ pH}$$

 $E(\text{AuCN}_2]^- / \text{Au} = 0,55 - 0,12 \text{ pH}$

2.16. Tracé sur document annexe.

On peut également avoir la formation de complexe $Zn(CN)_4^{2-}$.

2.18. La diminution du potentiel quand le pH augmente permet d'oxyder Au en [AuCN₂] que l'on peut extraire en solution aqueuse.

Par rapport à l'exemple précédent (Br), l'abaissement de potentiel est plus important. On a la possibilité d'oxyder dans une gamme de pH plus large. Un autre avantage est la possibilité de dépôt électrochimique.

3. Evaporation et dépôt de couche d'or

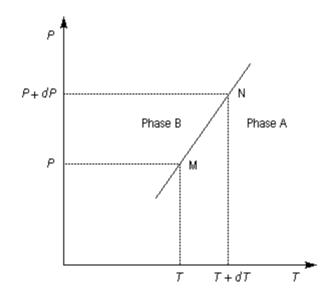
3.1. Considérons un point M (T, P) appartenant à la courbe de changement d'état. L'équilibre pour l'échange de matière entre les deux phases se traduit par : $\mu_A(T, P) = \mu_B(T, P)$. Pour une variation de la température de T à T + dT et P à P + dP, l'égalité est conservée sur la courbe (du point M au point N).

$$\mu_A(T + dT, P + dP) = \mu_B(T + dT, P + dP)$$

On effectue un développement limité à l'ordre 1.

$$\mu_{4}(T + dT, P + dP) = \mu_{4}(T, P) + d\mu_{4}(T, P)$$

$$\mu_B(T + dT, P + dP) = \mu_B(T, P) + d\mu_B(T, P)$$



Donc en tenant compte de l'égalité des potentiels chimiques : $d\mu_A(T,P) = d\mu_B(T,P)$. $d\mu_A(T,P) = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P}\right)_- dP + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T}\right)_- dT$; $d\mu_B(T,P) = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial P}\right)_- dP + \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_- dT$

3.2.

Soit avec:
$$V_m = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T$$
; $-S_m = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P$.
 $V_{Am}.dP - S_{Am}.dT = V_{Bm}.dP - S_{Bm}.dT$

3.3.

Transformation: A=B

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{S_{Bm} - S_{Am}}{V_{Bm} - V_{Am}} \; ; \; S_{Bm} - S_{Am} = \frac{L_{ab}}{T} \; ; \; \text{avec} \; L_{ab} \; \; \text{la variation d'enthalpie qui accompagne la transition de phase A vers B.} \; \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{L_{ab}}{T(V_{Bm} - V_{Am})} \; \text{(formule de Clapeyron)}.$$

3.4. On compare les volumes molaires des différentes phases :

- phase solide : $V_m = \frac{M}{\rho}$; application numérique : $V_m = \frac{197.10^{-3}}{17.0}$; $V_m = 11,6.10^{-3} \, \text{dm}^3 \, \text{mol}^{-1}$;
- phase vapeur : $V_m = \frac{R.T}{P}$; application numérique : $V_m = \frac{8,31.298}{10^5}$; $V_m = 24,8 \, \mathrm{dm}^3 \, \mathrm{mol}^{-1}$.

Le volume de la phase solide est donc bien négligeable devant celui de la phase vapeur.

3.5. On fait l'hypothèse que :
$$L_{ab}(T) = L_0 + L_1.T + L_2.T^2 + ...$$
 A l'ordre un : $L_{ab}(T) = L_0 + L_1.T$

 $V_{Am} - V_{Bm} \approx V_{Am}$ avec : $V_{Am} = \frac{R.T}{P}$; on remplace dans la formule de Clapeyron.

$$\frac{\mathrm{d}P}{P} = \frac{1}{R} \left(\frac{L_0}{T^2} + \frac{L_1}{T} + L_2 \right) \mathrm{d}T \; ; \; \ln \frac{P}{P^0} = \frac{1}{R} \left[L_0 \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + L_1 \ln \frac{T}{T_0} + L_2 \left(T - T_0 \right) \right] \; ;$$

On passe aux logarithmes décimaux.

$$\log \frac{P}{P^0} = \frac{1}{R \ln 10} \left[\left(\frac{L_0}{T_0} - L_1 \ln T_0 - L_2 T_0 \right) - \frac{L_0}{T} + L_1 \ln 10 \log T + L_2 T \right]$$

3.6.

D'après l'énoncé :
$$\log \frac{P}{P^0} = A + \frac{B}{T} + C \log T$$

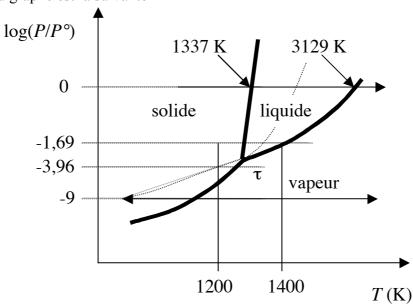
$$A = \frac{1}{R \ln 10} \left(\frac{L_0}{T_0} - L_1 \ln T_0 - L_2 T_0 \right) \; ; \; B = -\frac{L_0}{R \ln 10} \; ; \; C = \frac{L_1}{R} \; , \; D = \frac{L_2}{R \ln 10} .$$

3.7. On calcule les valeurs suivantes :

T(K)	1200	1400			
$EQ S/V \log(P/P^0)$	-3,96	-1,65			
$EQ L/V \log(P/P^0)$	-3,92	-1,69			

3.8. Point τ : il s'agit du point triple

3.9. L'allure du graphe est la suivante



N.B.: la représentation en P,T est également possible.

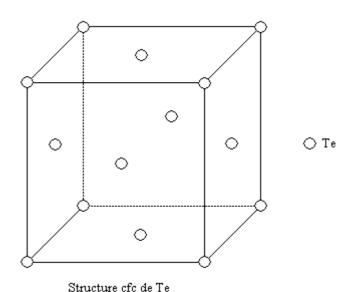
3.10. Sous très faible pression, on passe directement de la phase solide à la phase vapeur sans passer par la phase liquide. Voir diagramme.

- N.B.: l'énoncé comportait une erreur typographique, mais qui ne nuisait pas à la compréhension du problème.
- **3.11.** Un dépôt à la pression de 1 bar nécessiterait le passage par une phase liquide à 1337 K et une vaporisation à 3129 K. Voir diagramme.
- **3.12.** Pour effectuer le dépôt on se place à une pression inférieure à celle du point triple, puis on chauffe. Le passage du solide à la vapeur s'effectue alors à une température inférieure à celle du point triple. La vapeur se dépose ensuite sur un substrat froid par condensation directe à l'état solide. Il s'agit d'un dépôt sous vide.

II. Matériau pour les CD-RW: l'exemple du « GST »

1. Structure de la forme cristalline

- 1.1. La maille conventionnelle du réseau cfc est représentée ci-dessous.
 - un atome à chaque sommet commun à huit mailles ;
 - un atome au milieu de chaque face commun à deux mailles.



1.2. Les atomes sont tangents sur la diagonale d'une face de longueur $l = a\sqrt{2}$:

$$l=4r_{\mathrm{Te}}~;~a=\frac{4r_{Te}}{\sqrt{2}}$$

Application numérique : $a = 0.396 \,\mathrm{nm}$.

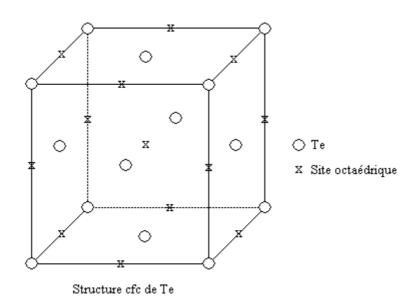
1.3. La masse volumique ρ_{Te} peut être calculée en utilisant une maille de volume V_m . Soit n le nombre d'atomes par maille : $n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$.

9

La masse volumique $\rho_{\rm Te}$ a pour expression : $\rho_{\rm Te} = \frac{n M_{\rm Te}}{N_a V_m}$; $V_m = a^3$; $\rho_{\rm Te} = \frac{n M_{\rm Te}}{N_a a^3}$.

Application numérique :
$$\rho_{\text{Te}} = \frac{4.127,6.10^{-3}}{6,02.10^{23}.(0,396.10^{-9})}$$
; $\rho_{\text{Te}} = 13,65 \,\text{kg.dm}^{-3}$.

- 1.4. Les sites octaédriques sont situés :
 - au centre de la maille ;
 - au milieu de chaque arête commun à 4 mailles.



Le nombre de sites octaédrique est donc : $n_0 = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$.

1.5. La formule du GST est : Ge₂Sb₂Te₅. Avec Ge et Sb dans les sites octaédriques. Le nombre de sites octaédriques est le *même* que le nombre d'atomes par maille. Pour 5 atomes de Te il y a donc 5 sites possibles. Ici seulement 4 sont occupés soit 80 % d'entre eux.

Remarque : si tous les sites étaient occupés, la formule du GST serait : Ge_{5-x}Sb_xTe₅.

1.6. C'est l'atome le plus gros qui va être au contact de Te. C'est-à-dire Sb. Lorsque les atomes sont au contact :

Soit d la distance entre un atome de Sb au centre de la maille et un atome de Te au centre d'une face . $d=r_{\rm Te}+r_{\rm Sb}$.

D'autre part : $d = \frac{a'}{2}$; $a' = 2(r_{Te} + r_{Sb})$. Application numérique : $a' = 2 \times (0.140 + 0.145)$;

 $a' = 0,570 \,\mathrm{nm}$. La plus courte distance entre deux atomes de Te est sur la diagonale d'une face :

 $d = a' \frac{\sqrt{2}}{2}$; application numérique : $d = 0.403 \,\text{nm}$.

1.7. Dans une maille, il y a 4 atomes de Te.

 $\frac{80}{100} \times 4 = 3.2$ interstices occupés en moyenne par Ge et Sb à égalité. La masse d'une maille

est donc :
$$m = \frac{4M_{Te} + 1.6M_{Ge} + 1.6M_{Sb}}{N_a}$$
.

Application numérique : $m = 1,36.10^{-24} \text{ kg}$.

Le volume de la maille vaut :
$$V_m = a^{'3}$$
 ; application numérique : $V_m = (5,7.10^{-10})^3$. On en déduit : $\rho = \frac{m}{a^{'3}}$. Application numérique : $\rho = \frac{1,36.10^{-24}}{(5,7.10^{-10})^3}$; $\rho = 7,34$ kg.dm⁻³ .

- N.B.: les arrondis successifs font apparaître une valeur légèrement différente.
- **1.8.** Comparons les valeurs théoriques et expérimentales.

	Valeur expérimentale	Valeur calculée			
Masse volumique (kg.dm ⁻³)	6,13	7,34			
$d_{\text{Te-Te}}$ (nm)	0,43	0,40			
$d_{\mathrm{Te-S}b}$ (nm)	0,290	0,285			

Les valeurs expérimentales montrent que la maille réelle est moins dense que la maille compacte théorique.

2. Transition de phase

- 2.1. Il existe une autre catégorie de sites : les sites tétraédriques. Leur centre est situé au milieu des 8 petits cubes d'arête a/2 en lesquels on peut décomposer la maille. Il y a donc 8 sites tétraédriques.
- 2.2. Le contact entre l'atome de Te et un atome occupant le centre du site s'effectue sur la diagonale du cube d'arête a/2 donc :

$$d_{S-Te} = \frac{a'\sqrt{3}}{4}$$
. Application numérique : $d_{S-Te} = \frac{0,570 \times 1,73}{4}$; $d_{S-Te} = 0,247 \,\text{nm}$.

2.3. Comparons la distance entre un atome de Te et un atome logé dans un site octaédrique ou tétraédrique respectivement.

$$d_{\text{octa-Te}} = 0.285 \,\text{nm}$$

$$d_{\text{tétra-Te}} = 0,247 \,\text{nm}$$

On constate que : $d_{\text{octa-Te}} - d_{\text{tétra-Te}} = 0.38 \,\text{nm}$. Il y a donc une diminution.

La distance expérimentale vaut : $d_{\text{exp}} = 0.140 + 0.125$; $d_{\text{exp}} = 0.265 \, \text{nm}$, valeur intermédiaire entre les deux précédentes.

En toute vraisemblance, l'atome de Ge a tendance à se déplacer vers un site tétraédrique, alors que l'atome de Sb reste immobile. Ge a plus de facilité à faire ce déplacement en raison de sa petite taille.

- **2.4.** Un matériau amorphe peut passer à l'état cristallin à sa température de cristallisation. Le passage amorphe vers cristallin nécessite de franchir une barrière énergétique.
- 2.5. Pour effectuer le passage cristallin vers amorphe, il faut porter le matériau à la température de fusion. La vitesse de refroidissement doit être rapide (trempe) pour obtenir un matériau amorphe. Dans cet exemple, ce dernier est thermodynamiquement moins stable que le solide cristallin. On se place en contrôle cinétique.

11

2.6. Amorphe vers cristallin : chauffage à haute température et refroidissement lent, donc forte puissance et faible vitesse de rotation.

Cristallin vers amorphe : chauffage à température (relativement) moyenne et refroidissement rapide, donc faible puissance et vitesse de rotation rapide.

III. Polymères

1.

1.1.

$$n \longrightarrow X$$

Monomère

Monomère

Monomère

Le motif est le contenu entre parenthèses. *n* est le degré de polymérisation.

1.2.

$$NC \longrightarrow NC \longrightarrow NC \longrightarrow NC \longrightarrow NC$$

Rupture homolytique : chaque fragment récupère un électron.

Rupture hétérolytique : un des deux fragments récupère l'un des doublets.

1.3.

Le radical I est majoritaire. Plusieurs explications sont admises :radical le plus substitué, l'hyperconjugaison ou le contrôle stérique.

1.4.

1.5. A priori X,Y,R_1 et R_2 sont différents, de sorte que le carbone qui porte ces groupes est asymétrique.

$$X = X$$
 $R_1 = R_2$

Les polymères stéréoréguliers peuvent être séparés en polymères :

- *isotactiques* : les substituants identiques sont toujours du même côté de la chaîne carbonée ;
- *syndiotactique* : les substituants identiques sont situés de part et d'autre de la chaîne carbonée.



Lorsque les groupes sont répartis au hasard,le polymère n'est pas *stéréorégulier*. Il est *atactique*.

1.6.

A.
$$AM_{i}$$

A. AM_{i}

A. AM_{i}

A. AM_{i+j}

A. AM_{i+j}

(i+j motifs)

Bilan : formation d'une liaison covalente simple et d'une chaîne polymère avec i + j motifs

A = CN à chaque extrémité

1.7. Formation de chaînes polymères avec respectivement i et j motifs.

$$A \xrightarrow{AM_{i}} \xrightarrow{H} \xrightarrow{X} + y \xrightarrow{X} \xrightarrow{AM_{j}} A \xrightarrow{AM_{i}} \xrightarrow{A} \xrightarrow{AM_{i}} \xrightarrow{H} + y \xrightarrow{X} \xrightarrow{AM_{j}} A \xrightarrow{AM_{i}} \xrightarrow{H} A \xrightarrow{AM_{i}} \xrightarrow{H} A \xrightarrow{AM_{i}} A \xrightarrow{AM_{i}$$

1.8.
$$V_P = -\frac{d[M]}{dt}$$

$$V_P = k_P[A^{\circ}][M] + k_P[AM^{\circ}][M] + \dots + k_P[AM_i^{\circ}][M] + \dots$$

$$V_P = k_P[R^{\circ}][M]$$

$$\frac{d[A^{\circ}]}{dt} = 2k_d["A"] - k_p[A^{\circ}][M] - k_t[A^{\circ}][R^{\circ}] = 0$$

$$\frac{d[AM^{\circ}]}{dt} = k_p[A^{\circ}][M] - k_p[AM^{\circ}][M] - k_t[AM^{\circ}][R^{\circ}] = 0$$

.....

$$\frac{d[AM_i^\circ]}{dt} = k_p[AM_{i-1}^\circ][M] - k_p[AM_i^\circ][M] - k_t[AM_i^\circ][R^\circ] = 0$$

On fait la somme:

$$2k_d["A"] = k_t[R^\circ]^2$$

$$[R^{\circ}] = \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}["A"]}$$

N.B.: en réalité, la réactivité de A est différente de celles des radicaux AMi et sa réaction avec M fait apparaître une autre constante cinétique. Ici, l'assimilation des vitesses de réaction a été proposée afin de simplifier les calculs.

1.10.
$$V_p = \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}} k_p ["A"]^{1/2} [M].$$

2.

2.1.

Les fonctions phénol sont déprotonées par une base comme HO^- car pK_a (PhOH/PhO $^-$)= 9,9.

Si l'on remplace les groupes phényle par des groupes alkyles, il faut utiliser une base beaucoup plus forte comme NH₂⁻.

2.2.

$$-\underline{\overline{0}} - R - \underline{\overline{0}} + Z \qquad \qquad -\underline{\overline{0}} - R - \underline{\overline{0}} - \underline{\overline{0}} - Z$$

$$-\underline{\overline{0}} - R - \underline{\overline{0}} - \underline{\overline{0}} - Z \qquad \qquad -\underline{\overline{0}} - R - \underline{\overline{0}} - Z \qquad \qquad + Z$$

2.3.

2.4.

$$n + \overline{0} - R - \overline{0}H + n Z \longrightarrow Z \longrightarrow (\overline{0} - R - \overline{0} - C \xrightarrow{n} + 2nZ^{-} + 2nH^{+}$$

En milieu basique les ions H⁺ sont neutralisés par les ions HO⁻.

3.

3.1. La réaction de l'isocyanate et de l'hydroxyde (alcool, phénol) donne la fonction uréthane. Equation

$$R'-N=0$$
 + HO R

Mécanisme proposé.

N.B.: en réalité, le mécanisme est mal connu et, ici, tout mécanisme cohérent est accepté.

3.2. Synthèse du polyuréthane.

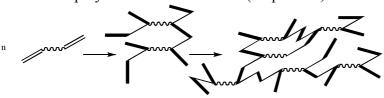
3.3. Synthèse du prépolymère.

Sur l'extrémité droite du polymère de 3.2, il y a une fonction isocyanate. Celle-ci peut réagir avec HEA suivant la réaction :

L'extrémité gauche peut réagir avec un diisocyanate, puis HEA.

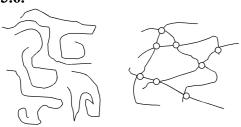
Pour rendre tout cela possible, on se met en excès de diisocyanate par rapport au diol pour réaliser la première étape.

- **3.4.** HEA comporte uniquement une fonction qui permet la propagation de la polymérisation (du moins dans les conditions données). Une introduction prématurée de HEA risque de conduire à des chaînes trop courtes.
- **3.5.** Le prépolymère comporte des fonctions alcène qui peuvent polymériser par mécanisme radicalaire. En présence de lumière, l'Irgacure 184 génère des radicaux, qui amorcent la réaction de polymérisation radicalaire (cf. partie 1).



Les traits épais correspondent aux liaisons formées entre les prépolymères.

3.6.



Linéaire Réticulé

Les cercles symbolisent les nœuds de réticulation.

Prépolymère : linéaire, soluble, thermoplastique.

« Polymère 2 » : réticulé, insoluble, thermodurcissable.

4.

4.1. Etablissons le tableau comparatif suivant :

	PMMA	PC
Transmission optique sur 3 mm T (%)	90 %	92%
Masse volumique ρ (kg.L ⁻¹)	1,19	1,20
Prise d'eau $P_{H,O}$ (masse d'eau / masse de polymère) à 25 ° C.	1,9 %	0,3 %

Coefficient de dilatation thermique α (K ⁻¹)	2,0	1,7
Température de transition vitreuse T_g (° C)	105	145
Module d'Young E_y (GPa)	3,11	2,4

Avantages du PMMA/PC

- plus léger ;
- moins de déformation avec des contraintes mécaniques équivalentes.

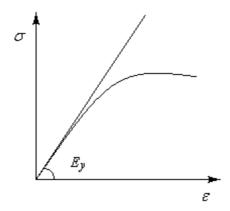
Avantages du PC/PMMA

- moins de perte de signal optique;
- gonfle moins en présence d'eau;
- se déforme moins avec la température ;
- utilisation possible à plus haute température.

4.2. On introduit les grandeurs suivantes :

- σ : contrainte (homogène à une pression);
- ε : allongement relatif.

On a la courbe suivante :



Le module d'Young a pour expression : $E_y = \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\varepsilon}$. Au voisinage de l'origine, la relation entre

 σ et ε est linéaire donc : $E_y = \frac{\sigma}{\varepsilon}$.

4.3. Le « polymère 2 » est réticulé alors que le « polymère 1 » est linéaire.

Pour le « polymère 2 », E_v est plus élevée : le polymère est donc plus rigide.

 T_g est plus élevée : il est plus difficile d'atteindre l'état caoutchouteux (il y a généralement dégradation avant d'atteindre la valeur de T_g).

IV. Colorants organiques pour les CD-R

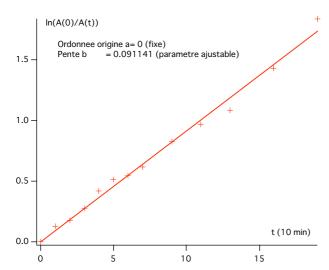
1.1. La loi de Beer-Lambert s'écrit : $A = \varepsilon_s[\text{CN1}]L$.

À l'instant t = 0, $A_0 = \varepsilon_s [\text{CN1}]_0 L$, $c_0 = \frac{A_0}{\varepsilon_s L}$.

Application numérique : $c_0 = \frac{5.10^{-2}}{2.10^4 \times 1}$; $c_0 = 2,5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

1.2. On a le tableau de valeurs ci-dessous :

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	70	90	110	130	160	190
$A(10^{-2})$	5,0	4,4	4,2	3,8	3,3	3,0	2,9	2,7	2,2	1,9	1,7	1,2	0,8
$\ln \frac{A_0}{}$	0	0,13	0,17	0,27	0,42	0,51	0,54	0,62	0,82	0,97	1,08	1,43	1,83
A													



On obtient une droite de coefficient directeur : $p = 9,1.10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

1.3. L'équation de la réaction s'écrit : CN1 = P

La réaction possède un ordre α si la vitesse peut s'écrire sous la forme : $v = k[\text{CN1}]^{\alpha}$.

$$-\frac{\mathrm{d[CN1]}}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{CN1}]^{\alpha}.$$

Si
$$\alpha = 1$$
; $\frac{d[CN1]}{[CN1]} = -k dt$; $ln[CN1] = -k t + Cte$.

Pour
$$t = 0 \ln[\text{CN1}] = \ln[\text{CN1}]_0$$
; $Cte = \ln[\text{CN1}]_0$

Donc dans l'hypothèse d'un ordre un, on doit avoir : $\ln \frac{[\text{CN1}]_0}{[\text{CN1}]} = kt$.

A une longueur d'onde fixée, on a vu plus haut que :

$$A = \varepsilon_s [\text{CN1}]L$$
; $A_0 = \varepsilon_s [\text{CN1}]_0 L$ donc:

 $\frac{[\text{CN1}]_0}{[\text{CN1}]} = \frac{A_0}{A} \text{ ; puisque : } \ln \frac{A_0}{A} = f(t) \text{ est une droite, cela veut dire qu'on a bien un ordre un avec une constante de vitesse égale au coefficient directeur de la droite trouvée au 2.2.}$ Application numérique : $k = 9,1.10^{-3} \, \text{min}^{-1}$.

1.4. L'équation de la réaction s'écrit : CN1 = P

Donc la vitesse de la réaction s'écrit : $v = -\frac{d[CN1]}{dt}$.

Traduisons le mécanisme en termes cinétiques.

 $CN1 \rightarrow CN1^*$ (en présence de lumière) vitesse v_1 ;

$$CN1^* + O_2 \rightarrow CN1^{\circ} + O_2^{\circ}$$
 vitesse v_2 ;

$$CN1 + O_2^{\circ} \rightarrow P$$
 vitesse V_3 .

Donc:
$$v = -\frac{d[CN1]}{dt} = v_1 + v_3$$

- O_2° est un intermédiaire auquel on peut appliquer l'AEQS : $\frac{d[O_2^{\circ}]}{dt} = 0$ or $\frac{d[O_2^{\circ}]}{dt} = v_2 v_3$ donc : $v_2 = v_3$.
- $CN1^*$ est un intermédiaire auquel on peut appliquer l'AEQS : $\frac{d[CN1^*]}{dt} = 0$

$$\frac{d[CN1^*]}{dt} = v_1 - v_2 \text{ donc : } v_2 = v_1.$$

En revenant à :
$$v = -\frac{d[CN1]}{dt} = v_1 + v_3$$
 on voit que : $v = -\frac{d[CN1]}{dt} = 2v_1$.

1.5. La puissance du faisceau incident correspond à l'énergie transportée par les photons de fréquence v_{irr} par unité de temps donc :

$$P^{0} = N_{hv} N_{A} h v_{irr} \text{ ou } P^{0} = N_{hv} N_{A} \frac{h c}{\lambda_{irr}} \text{ soit : } N_{hv} = \frac{P^{0} \lambda_{irr}}{N_{A} h c}.$$

N.B. : en plus des autres grandeurs énumérées dans l'énoncé, N_A entre dans l'expression de P^0 .

1.6. Soit N_t la quantité de matière de photons transmis. Celle de photons absorbés est :

$$N_{abs} = N_{hv} - N_t.$$

Par ailleurs:
$$A_{irr} = \log \frac{N_{hv}}{N_t} \text{donc}$$
: $N_{abs} = N_{hv} \left(1 - \frac{N_t}{N_{hv}} \right)$; $N_{abs} = N_{hv} \left(1 - 10^{-A_{irr}} \right)$

$$A_{irr} = \varepsilon_{irr} [\text{CN1}]L$$
; $N_{abs} = \frac{P^0 \lambda_{irr}}{N_4 hc} \left(1 - 10^{-\varepsilon_{irr} [\text{CN1}]L} \right)$

1.7. Pour passer à la vitesse de la réaction il faut tenir compte du fait que seule une fraction Φ des photons est efficace (d'autre part puisqu'il s'agit de vitesse spécifique, il faut diviser par le volume réactionnel).

$$v_1 = \frac{P^0 \lambda_{irr} \Phi}{N_{A} h c V} \left(1 - 10^{-\varepsilon_{irr} [\text{CN1}] L} \right)$$

1.8. a. Si la concentration en CN1 est grande, le terme en $10^{-\varepsilon_{irr}[\text{CN1}]L} \ll 1$. Donc, $v_1 = \frac{P^0 \lambda_{irr} \Phi}{N \cdot hcV}$.

b. Si la concentration en CN1 est faible, $1 - 10^{-\varepsilon_{irr}[\text{CN1}]L} = \varepsilon_{irr}[\text{CN1}]L \ln 10$. Donc :

$$v_1 = \frac{P^0 \lambda_{irr} \Phi}{N_A h c V} \varepsilon_{irr} [\text{CN1}] L \ln 10$$

Les conditions expérimentales correspondent à une faible concentration en CN1.

1.9. Puisque $v = 2v_1$, $v = \frac{2P^0 \lambda_{irr} \Phi}{N_{ihc} V} \varepsilon_{irr} [\text{CN1}] L \ln 10$. On a donc: $v = k_{hv} [\text{CN1}]$ avec:

$$k_{hv} = \frac{2P^0 \lambda_{irr} \Phi}{N_A h c V} \varepsilon_{irr} L \ln 10. \text{ On en déduit : } \Phi = \frac{N_A h c V k_{hv}}{2P^0 \lambda_{irr} \varepsilon_{irr} L \ln 10}.$$

Application numérique :

$$\Phi = \frac{1,5.10^{-4}.6,02.10^{23}.5.10^{-3}.6,63.10^{-34}.3.10^{8}}{2.10^{-3}.405.10^{-9}.1.5.10^{4}.\ln 10}, \text{ d'où : } \Phi = 3,2.10^{-3}.$$

1.10. La durée nécessaire pour graver un bit d'information vaut :

$$\tau = \frac{\ln 2}{k_{hv}}$$
; on obtient cette fois:

$$k_{hv} = \frac{2.10^{-2}.650.10^{-9}.3, 2.10^{-3}}{6,02.10^{23}.6,64.10^{-34}.3.10^{8}.\left(10^{-5}\right)^{3}}1,5.10^{4}.10^{-4}.\ln 10 = 1,2.10^{6}\,\mathrm{s^{-1}} \text{ et } \tau = 0,58\,\mu\mathrm{s}\,.$$

1.11. Le faisceau de lecture a la même action que le faisceau d'écriture donc il pourrait graver là où il ne faudrait pas. Mais il est beaucoup moins intense.

2. Synthèse de colorants azoïques

2.1.

$$\overline{0} = \overline{N} - \overline{0}^{\overline{1}} + 2H^{+} = \overline{0} = \overline{N} - 0H_{2}^{+}$$

$$\underline{\overline{0}} = \overline{\overline{N}} - \overset{+}{0} \overset{+}{H_2} 0$$

2.2.

$$\left[\underline{\overline{0}} = \overline{N} \stackrel{+}{=} \longleftarrow \longrightarrow \stackrel{+}{1} 0 \equiv NI \right]$$

2.3.

$$O_2N - \sqrt{\overline{N}H_2} - \overline{N} + \underline{\overline{0}} - \overline{N} + \underline{\overline{0}} - \overline{N} = \underline{\overline{0}}$$

$$O_{2}N \longrightarrow \stackrel{H}{\longrightarrow} \stackrel{\overline{N}}{\longrightarrow} \stackrel{\overline{O}}{\longrightarrow} O_{2}N \longrightarrow \stackrel{\overline{N}}{\longrightarrow} \stackrel{\overline{N}}{\longrightarrow} \stackrel{\overline{N}}{\longrightarrow} \stackrel{\overline{O}}{\longrightarrow} O_{2}N \longrightarrow \stackrel{\overline{N}}{\longrightarrow} \stackrel{\overline{N}}{\longrightarrow} \stackrel{\overline{N}}{\longrightarrow} O_{2}N \longrightarrow \stackrel{\overline{N}}{\longrightarrow} \stackrel{\overline{N}}{\longrightarrow} O_{2}N \longrightarrow \stackrel{\overline{N}}{\longrightarrow} O_{2}N \longrightarrow$$

2.4.

La première forme mésomère est celle dont la contribution est la plus grande au point de vue de la longueur de la liaison : $d(C - N) = 0.142 \,\text{nm}$, $d(N - N) = 0.108 \,\text{nm}$.

2.5.

$$O_2N$$
 \longrightarrow O_2N \longrightarrow O_2N \longrightarrow O_1N \longrightarrow O_2N \longrightarrow

2.6. Il s'agit d'une substitution électrophile aromatique.

$$+ IN = NO_{2}$$

$$+ IN = NO_{2}$$

$$NO_{2}$$

3. Origine de l'absorption dans les colorants

3.1.

 π_F^* et σ_F^* sont antiliantes.

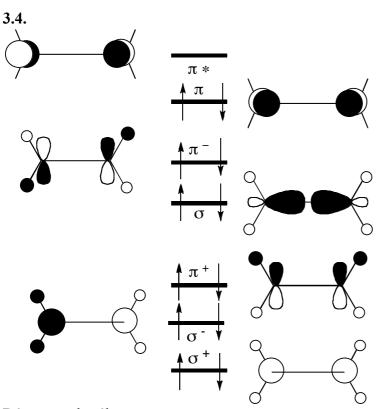
 n_P est non liante (O).

 π_F et σ_F sont liantes.

3.2. n_P 2p_z de C seule

3.3. Pour obtenir n_{σ} , il faut combiner 2s et $2p_x$ de l'atome de carbone et les deux 1s des atomes d'hydrogène.

On a une interaction liante entre la 1s de H et la $2p_x$ de C et antiliante entre la 1s de H et la 2s de C. Globalement, la résultante est quasiment non liante.



Décompte des électrons :

- H: 1 électron par atome;
- C : 4 électrons par atome (on ne tient pas compte des électrons de 1s).

Au total, il y a 12 électrons, donc les 6 OM de plus basse énergie sont remplies.

3.5.

 σ : symétrique par rapport au plan de la molécule (axial).

 π : antisymétrique par rapport au plan de la molécule (latéral).

Sans * :liant.

Avec *: antiliant.

N.B.: ici, on a également utilisé les notations + et -.

3.6. Soit

 n_{EL} le nombre d'électrons liants

 n_{AL} le nombre d'électrons antiliants.

On appelle indice de liaison la grandeur : $I = \frac{1}{2} (n_{EL} - n_{AL})$

Application numérique : $I = \frac{1}{2}(4 \times 2 - 2 \times 2) = 2$. Le résultat est donc en conformité avec l'écriture de la formule de Lewis.

- **3.7.** Les orbitales frontières sont : π et π^* . Les propriétés physiques et la réactivité font souvent intervenir ces orbitales frontières.
- **3.8.** Soit : α_i l'énergie de l'orbitale $2p_z(i)$. $S_{ii} = 1$
- **3.9.** Dans le cas de l'éthylène, il n'y a que deux électrons π donc le déterminant séculaire va s'écrire :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

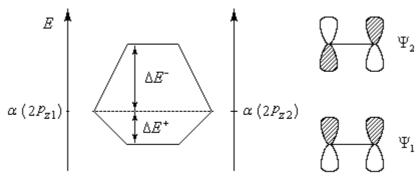
3.10. La résolution de l'équation fournit les valeurs de l'énergie.

$$E^- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$
; $E^+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$

$$\Psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} [p_z(1) - p_z(2)]$$

$$\Psi_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} [p_z(1) + p_z(2)]$$

Les résultats sont résumés sur le diagramme suivant :



3 11

$$\Delta E^- = \frac{\alpha S - \beta}{1 - S}$$
; $\Delta E^+ = \frac{\alpha S - \beta}{1 + S}$

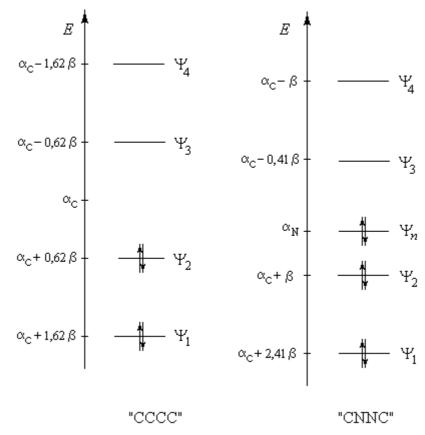
S est positif. On en déduit que : $\left|\Delta E^{-}\right| > \left|\Delta E^{+}\right|$. La déstabilisation est plus forte que la stabilisation.

23

- **3.12.** Il y a excitation d'un électron de la HO vers la BV.
- **3.13.** Les déterminants séculaires s'écrivent :

• pour « CCCC »
$$\begin{vmatrix} \alpha_{c} - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha_{c} - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha_{c} - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha_{c} - E \end{vmatrix} = 0$$
• pour « CNNC »
$$\begin{vmatrix} \alpha_{c} - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha_{c} + \beta - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha_{c} + \beta - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha_{c} + \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

3.14.



N.B.: la configuration électronique de "CCCC" n'était pas explicitement demandée.

- **3.15.** L'électronégativité de l'azote est supérieure à celle du carbone. Cela abaisse l'énergie des OM.
- **3.16.** Pour Ψ_n , l'ordre de grandeur de l'énergie est celle de l'orbitale $2p_z(N)$ donc : $\alpha_N = \alpha_C + \beta$.
- **3.17.** La bande d'absorption du stilbène à $\lambda = 300\,\mathrm{nm}$ correspond à une transition $\Psi_2 \to \Psi_3$ (transition $\pi \to \pi^*$). Il y a une bande semblable pour l'azobenzène à la longueur d'onde de La transition correspondante dans le cas de l'azobenzène est à $\lambda = 310\,\mathrm{nm}$. Le résultat théorique obtenu via le diagramme des OM ne va pas dans le même sens. Le modèle n'est pas suffisamment fin pour rendre compte de cette différence, mais permet d'attribuer ces bandes à une transition $\pi \to \pi^*$.

Pour l'azobenzène, il y a une autre bande. D'après le modèle, elle est attribuée à une transition de plus faible énergie $\Psi_n \to \Psi_3$ (transition $n \to \pi^*$).

3.18. Si l'on compare l'éthylène et le butadiène, on constate que la longueur d'onde du maximum d'absorption est plus grande pour le butadiène, ce qui correspond à une différence d'énergie entre les niveaux considérés plus faible. Ce résultat peut être mis en relation avec les résultats précédents qui montrent que la différence E_{BV-HO} est plus faible pour le butadiène ($E_{BV-HO}=-1,24\beta$) que pour l'éthylène ($E_{BV-HO}=-2\beta$, en négligeant S). On a une évolution comparable dans la série des cyanines : l'allongement de la chaîne entraîne une augmentation du λ_{\max} d'absorption et une diminution de l'énergie E. CN3 a une longueur d'onde du maximum d'absorption de $\lambda_{abs}=660\,\mathrm{nm}$, proche de 650 nm, longueur d'onde d'utilisation des DVD-R.