

SESSION 2022

---

**AGREGATION  
CONCOURS EXTERNE SPECIAL**

**Section : PHYSIQUE-CHIMIE  
Option : PHYSIQUE**

**COMPOSITION DE PHYSIQUE-CHIMIE**

Durée : 6 heures

---

*Calculatrice autorisée selon les modalités de la circulaire du 17 juin 2021 publiée au BOEN du 29 juillet 2021.*

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

**Cette épreuve comporte deux parties : une partie à dominante physique et une partie à dominante chimie. Les deux parties de l'épreuve devront être rédigées sur deux copies distinctes.**

*Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.*

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

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

## Partie à dominante physique

### Des spectromètres de masse aux premiers ordinateurs quantiques, l'aventure des pièges radio-fréquences

En 1989, Wolfgang Paul et Hans Dehmelt se partageaient le prix Nobel de physique pour le développement des pièges à ions. Dans le cas du piège de Paul, ce prix récompense une découverte qui date de 1954, et qui permet depuis d'observer des particules chargées pendant une très longue durée, et donc de réaliser des observations et des manipulations très précises. Dans sa leçon délivrée lors de la remise du prix Nobel (Rev. Mod. Phys. **62** (1990) 531), Wolfgang Paul insiste sur la possibilité offerte par ses pièges d'observer des particules uniques, ce qui ouvrait une nouvelle ère pour la mesure en physique atomique, restreinte jusque là à des mesures sur des ensembles. En effet, la première observation "à l'oeil nu" d'un atome unique date de 1980 et était l'observation d'un ion unique piégé en piège de Paul (Neuhauser *et al.*, Phys. Rev. A **22** (1980) 1137). Nous vous proposons ici d'étudier le principe de fonctionnement du piège de Paul et quelques unes de ses applications.

*La partie II du problème qui suit peut être abordée sans que toutes les questions de la partie I aient trouvé une solution. La clarté des raisonnements et la qualité de la rédaction interviendront pour une part importante dans l'appréciation des copies. Pour cela, l'identification de la question traitée doit être évidente.*

## Données

Charge élémentaire $e$	$1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masse d'un électron $m_e$	$9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
unité de masse atomique $u_{\text{ma}}$	$1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Masse d'un atome de mercure, isotope 199	$3,21 \times 10^{-25} \text{ kg}$
Masse d'un atome de calcium, isotope 40	$6,68 \times 10^{-26} \text{ kg}$
Constante de Planck $h = 2\pi\hbar$	$6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Constante de Boltzmann $k_B$	$1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Permittivité diélectrique du vide $\epsilon_0$	$8,85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

## Formules

— propriétés des opérateurs de dérivation dans l'espace :

$$\text{div}(\mathbf{grad}U) = \Delta U \quad (1)$$

— Laplacien en coordonnées cartésiennes d'une fonction  $f(x, y, z)$  :

$$\Delta f = \frac{\partial^2 f(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f(x, y, z)}{\partial z^2} \quad (2)$$

— Laplacien en coordonnées sphériques d'une fonction  $f$  qui ne dépend que de  $r$  :

$$\Delta f = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \times \frac{df(r)}{dr} \right) = \frac{2}{r} \frac{df(r)}{dr} + \frac{d^2 f(r)}{dr^2} \quad (3)$$

— gradient en coordonnées sphériques d'une fonction  $f$  qui ne dépend que de  $r$  :

$$\mathbf{grad}(f(r)) = \frac{df}{dr} \mathbf{u}_r \quad (4)$$

Les vecteurs sont notés en **gras** dans tout le sujet.

— notation pour les dérivées temporelles :

$$\dot{f}(t) = \frac{df(t)}{dt} \quad (5)$$

— développement limité à l'ordre 2 en  $x \simeq 0$

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} \quad (6)$$

# Partie I : Confinement et guidage de particules chargées par des potentiels oscillants

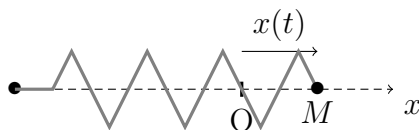


FIGURE 1 – Particule élastiquement liée à un point fixe

Une particule notée  $M$  est reliée élastiquement à un point fixe via un ressort de longueur à vide  $\ell_0$  et de raideur  $k$  comme représenté sur la figure 1.

1. Dans un premier temps, la particule est astreinte à se déplacer selon l'axe  $(Ox)$  horizontal. L'origine  $O$  est placée au niveau de la position d'équilibre du point  $M$ . Donner l'expression de la force de rappel élastique notée  $\mathbf{F}_{\text{él}}$ . En déduire l'expression de l'énergie potentielle élastique notée  $E_{\text{p,él}}(x)$  associée.
2. Obtenir l'équation du mouvement vérifiée par la position  $x(t)$  du point  $M$  et définir la pulsation propre notée  $\omega_0$ . Donner la forme des solutions avec les conditions initiales suivantes  $x(0) = x_0$  et  $\dot{x}(0) = 0$ .
3. Donner un autre exemple de système physique qui vérifie une telle équation différentielle en précisant la pulsation propre et la grandeur physique qui vérifie l'équation.
4. Généraliser l'expression de l'énergie potentielle  $E_{\text{p,él}}(x, y, z)$  lorsque la particule peut se déplacer dans l'espace à trois dimensions.

On en déduit que la forme la plus générale du puits d'énergie potentielle dans lequel cette particule évolue est donnée par l'expression :

$$\Phi(x, y, z) = \alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2. \quad (7)$$

Pour guider ou piéger des particules chargées de charge  $Q$ , on souhaite générer pour ces particules un tel puits d'énergie potentielle. Pour cela, on applique des potentiels électriques à des électrodes pour engendrer un potentiel électrostatique noté  $V(x, y, z)$  dans l'espace inter-électrodes.

5. Donner la relation qui lie l'énergie potentielle  $\Phi(x, y, z)$  et le potentiel électrostatique  $V(x, y, z)$ .
6. Montrer que le potentiel électrostatique  $V(x, y, z)$  doit vérifier l'équation de Laplace dans l'espace vide inter-électrodes. En déduire la relation qui lie  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .
7. Dans le cas où on ne souhaite contrôler le mouvement des particules chargées que dans le plan  $(x, y)$ , montrer que le potentiel électrostatique est de la forme  $V(x, y) = A(x^2 - y^2)$ . Tracer le profil spatial de l'énergie potentielle  $\Phi(x, y)$  selon les axes  $(Ox)$  et  $(Oy)$  pour un produit  $QA > 0$  et commenter sa capacité à guider une particule chargée.

8. Dans le cas d'un contrôle du mouvement dans les trois dimensions de l'espace et d'un potentiel électrostatique à symétrie cylindrique d'axe ( $Oz$ ), montrer que celui-ci est de la forme  $V(x, y, z) = A(x^2 + y^2 - 2z^2)$ . Tracer le profil spatial de l'énergie potentielle  $\Phi(x, y, z)$  selon les axes ( $Ox$ ) et ( $Oz$ ) pour un produit  $QA > 0$  et commenter sa capacité à piéger une particule chargée.

## Équation du mouvement d'une particule unique dans un quadrupole à deux dimensions

On s'intéresse ici à la situation où le mouvement de la particule chargée est contrôlé selon deux dimensions, dans le plan  $(x, y)$ . Dans la pratique, on génère le potentiel décrit plus haut en plaçant 4 barreaux conducteurs identiques aux quatre coins d'un carré et en les polarisant par  $+V/2$  et  $-V/2$  alternativement, c'est un quadrupole (voir la figure 2 pour un schéma de principe). On note  $r_0$  la plus courte distance entre le centre du carré et la surface de chacun des barreaux et  $R$  le rayon de chaque barreau. Par convention, on choisit d'appliquer  $+V/2$  aux barreaux dont les centres sont sur l'axe  $Ox$ , avec  $V > 0$ . Les barreaux sont numérotés de 1 à 4 et le barreau numéroté  $i$  engendre en un point  $P$  de l'espace inter-électrodes un champ électrique noté  $\mathbf{E}_i(P)$  et un potentiel électrique noté  $V_i(P)$ .

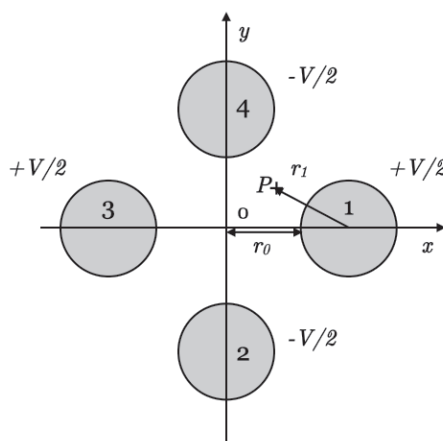


FIGURE 2 – Section dans le plan  $(x, y)$  d'un quadrupole de rayon interne  $r_0$ . Les barreaux, de rayon  $R$ , sont numérotés de 1 à 4 et polarisés alternativement  $+V/2$  et  $-V/2$ .

9. Considérons tout d'abord un seul barreau, de longueur  $L$  suffisante pour qu'on puisse considérer le problème comme invariant par translation le long de sa longueur. Il est polarisé par le potentiel  $+V/2$ . Donner la direction du champ électrique créé par le barreau dans l'espace qui l'entoure. Justifier que la norme ne dépende que de  $r_1$ , la distance entre le centre du barreau et le point considéré.
10. Démontrer que le barreau est chargé en surface, avec une densité surfacique de charge  $\sigma$  que l'on peut exprimer en fonction de  $E_1(R)$ .

11. Obtenir l'expression de  $E_1(r_1)$  en fonction de  $\sigma$ ,  $R$ ,  $r_1$  et  $\epsilon_0$ .
12. En déduire l'expression du potentiel électrostatique  $V_1(r_1)$ , créé en  $r_1 \geq R$ .
13. Quand les 4 barreaux sont polarisés en configuration quadrupole, les densités surfaciques de charge des barreaux 2, 3 et 4 sont respectivement  $-\sigma$ ,  $+\sigma$  et  $-\sigma$ . En invoquant le théorème de superposition, donner l'expression du potentiel créé par ces 4 barreaux en un point  $P$  de l'espace interne aux quatre barreaux, repéré par  $(x, y)$ . Pour cela, on nomme  $r_i$ , la distance du point  $P$  au centre du barreau  $i$  (voir Fig. 2).
14. Pour un point  $P$  en  $(x, y = 0)$ , exprimer les distances  $r_i$  en fonction de  $x$ ,  $r_0$  et  $R$ . Pour un point proche du centre du quadrupole tel que  $|x| \ll (r_0 + R)$ , montrer que le potentiel créé par les 4 barreaux peut s'écrire comme :

$$V(x, y = 0) = \frac{\sigma R}{\epsilon_0} \frac{2x^2}{(r_0 + R)^2} \quad (8)$$

15. En utilisant l'expression générale démontrée dans la question (7) et les conditions aux bords imposées par les barreaux, expliciter la forme du potentiel électrostatique  $V(x, y)$  régnant entre les barreaux en fonction de  $V$ ,  $r_0$ ,  $x$  et  $y$ . En déduire l'expression du champ électrique statique noté  $\mathbf{E}_0(x, y)$  entre les barreaux.
16. On considère que la force de gravitation est négligeable devant les forces électriques. On qualifie de stable une trajectoire qui reste confinée dans un volume fini de l'espace. Décrire qualitativement la trajectoire d'une particule chargée de charge positive  $+Q$  introduite à une extrémité des barreaux en  $(x_0, y_0, -\frac{L}{2})$  avec une vitesse initiale parallèle à l'axe  $Oz$  de la forme  $\vec{v}_0 = v_0 \vec{u}_z$ .

Pour guider cette particule jusqu'à la sortie du quadrupole en  $z = +L/2$ , la solution est de retourner périodiquement le champ électrique pour focaliser et défocaliser sa trajectoire alternativement le long des directions  $Ox$  et  $Oy$ . Les potentiels appliqués à chaque barreau sont tels que

$$V/2 = (U_{DC} - V_{RF} \cos(\Omega t))/2 \quad (9)$$

où  $U_{DC}$  reste une composante statique à laquelle est maintenant ajoutée une composante oscillante à la fréquence  $\Omega/2\pi$ , d'amplitude  $V_{RF}$ .

17. Écrire les équations du mouvement d'une particule chargée de charge  $+Q$  et de masse  $m$  à l'intérieur d'un tel quadrupole (la force de Lorentz induite par le champ magnétique induit est négligeable).
18. Montrer qu'en introduisant des grandeurs sans dimension  $a_x$ ,  $a_y$ ,  $q_x$ ,  $q_y$  on peut mettre les équations du mouvement sous la forme de deux équations dites de Mathieu :

$$\begin{cases} \frac{4}{\Omega^2} \frac{d^2x}{dt^2} + (a_x - 2q_x \cos(\Omega t))x = 0 \\ \frac{4}{\Omega^2} \frac{d^2y}{dt^2} + (a_y - 2q_y \cos(\Omega t))y = 0 \end{cases} \quad (10)$$

Montrer que les paramètres  $a_x$ ,  $a_y$ ,  $q_x$  et  $q_y$  s'écrivent

$$a_x = -a_y = \frac{K_a Q U_{DC}}{m r_0^2 \Omega^2}; \quad q_x = -q_y = \frac{K_q Q V_{RF}}{m r_0^2 \Omega^2}; \quad (11)$$

avec  $K_a$  et  $K_q$  des constantes à déterminer.

Les solutions des équations de Mathieu sont de la forme

$$x(t) = Ae^{i\omega_x t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} e^{in\Omega t} + Be^{-i\omega_x t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} e^{-in\Omega t} \quad (12)$$

avec  $A$ ,  $B$  et  $C_0$  dépendant des conditions initiales et

$$\omega_{x,y} = \beta_{x,y} \Omega / 2, \quad (13)$$

$\beta_x$  et  $\beta_y$  ne dépendant que des paramètres de Mathieu  $a_{x,y}$  et  $q_{x,y}$ .

19. Montrer qu'en combinant les Eq. (10) et (12), on obtient la relation de récurrence suivante entre  $C_{2n}$ ,  $C_{2n+2}$  et  $C_{2n-2}$ .

$$C_{2n} ((\beta_x + 2n)^2 - a_x) + q_x (C_{2n-2} + C_{2n+2}) = 0 \quad (14)$$

20. Dans le cadre de l'approximation ( $a_x, q_x^2 \ll 1$ ), on peut montrer que  $\beta_x$  est réel, que  $\beta_x^2 \simeq a_x + q_x^2/2$ , que  $C_{+2} = C_{-2} = C_2$  et que la série de Fourier de l'équation (12) peut être tronquée aux termes  $n = -1, 0, +1$  tout en fournissant une description pertinente du mouvement. Montrer alors que pour un ion avec une vitesse nulle à  $t = 0$ , la position le long de l'axe  $Ox$  est décrite par l'équation

$$x(t) = X \cos(\omega_x t) \left( 1 - \frac{q_x}{2} \cos(\Omega t) \right) \quad (15)$$

21. Dans un quadrupole tel que  $r_0 = 5$  mm, où le potentiel appliqué n'a pas de composante statique et où le potentiel oscille à une fréquence de 1 MHz, donner les valeurs que peut prendre  $V_{RF}$  pour que des ions  $^{40}\text{Ca}^+$  aient une trajectoire décrite par l'équation (15), soit  $|q_x| < 0, 3$ .
22. En utilisant la relation qui lie  $\omega_x$  à  $\Omega$  (voir Eq. (13)), tracer  $x(t)$  pour  $a_x = 0$  et  $q_x = 0, 2 \times \sqrt{2} = 0, 283$ . Montrer qu'il existe 2 temps caractéristiques différents au sein du mouvement et décrire l'amplitude relative de chaque contribution.

Un tel mouvement peut être compris en faisant des approximations sur ces temps caractéristiques du mouvement. Supposons tout d'abord qu'il n'y a pas de potentiel statique ( $U_{DC} = 0$ ). Si le champ électrique oscillant  $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) \cos(\Omega t)$  est uniforme ( $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0$ ), le mouvement de la particule se réduit à un simple mouvement forcé d'amplitude  $\mathbf{s}$ ,  $\mathbf{R}_1(t) = (-\mathbf{s} \cos(\Omega t))$ .

23. Écrire l'équation vérifiée par le vecteur position  $\mathbf{R}_1(t)$  et en déduire l'expression de  $\mathbf{s}$  en fonction de  $\mathbf{E}_0$ ,  $Q$ ,  $m$  et  $\Omega$ .

Si  $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$  n'est pas uniforme, la position  $\mathbf{r}(t)$  de l'ion décrit un mouvement qui peut être décomposé en  $\mathbf{r}(t) = \mathbf{R}_0(t) + \mathbf{R}_1(t)$  avec  $\mathbf{R}_0(t)$  un mouvement lent induit par la variation de l'amplitude du champ oscillant, appelé *macro-mouvement* et  $\mathbf{R}_1(t)$  le mouvement forcé par l'oscillation temporelle du champ, appelé *micro-mouvement*. Son amplitude est équivalente à  $\mathbf{s}(\mathbf{r}(t))$  qui dépend du champ oscillant local, et donc de la position de l'ion à l'instant  $t$ , de telle sorte que  $\mathbf{R}_1(t) = -\mathbf{s}(\mathbf{r}(t)) \cos(\Omega t)$ . Une solution simple à ce problème peut être obtenue en faisant deux approximations :

1. **l'approximation adiabatique** qui suppose que le temps typique d'évolution de  $\mathbf{s}(\mathbf{r}(t))$  est bien plus long qu'une période d'oscillation du champ électrique.
  2. l'approximation d'un petit micro-mouvement qui autorise le développement au premier ordre de  $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}(t))$  autour de  $\mathbf{R}_0(t)$ .
24. Traduire la première approximation en terme d'inégalité, impliquant  $(\mathbf{s}, \dot{\mathbf{s}}, \Omega)$ .

25. En déduire que

$$\ddot{\mathbf{r}}(t) = \ddot{\mathbf{R}}_0(t) + \mathbf{s}(\mathbf{r}(t))\Omega^2 \cos(\Omega t) \quad (16)$$

26. En assimilant  $\mathbf{s}(\mathbf{r}(t))$  à  $\mathbf{s}(\mathbf{R}_0(t))$ , on peut montrer que

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}(t)) = \mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0(t)) - \frac{Q \cos(\Omega t)}{2m\Omega^2} \mathbf{grad}(E_0^2(\mathbf{R}_0(t))) \quad (17)$$

En déduire que

$$m\ddot{\mathbf{R}}_0(t) = -\frac{Q^2}{2m\Omega^2} \mathbf{grad}(E_0^2(\mathbf{R}_0(t))) \cos^2(\Omega t) \quad (18)$$

27. En considérant que  $\mathbf{R}_0(t)$  ne suit que l'évolution de l'enveloppe du champ électrique et pas ses oscillations temporelles rapides, montrer que

$$m\ddot{\mathbf{R}}_0(t) = -\frac{Q^2}{4m\Omega^2} \mathbf{grad}(E_0^2(\mathbf{R}_0(t))). \quad (19)$$

En conclure que, en ce qui concerne le macro-mouvement  $\mathbf{R}_0(t)$ , tout se passe comme si la particule était dans un puits d'énergie potentielle statique  $\Psi^*(\mathbf{r})$  appelé **pseudo-énergie potentielle** dont l'expression générale est

$$\Psi^*(\mathbf{r}) = \frac{Q^2 E_0^2(\mathbf{r})}{4m\Omega^2}. \quad (20)$$

28. Donner la forme analytique de cette pseudo-énergie potentielle dans le cas particulier du quadrupole à deux dimensions fait de quatre barreaux (voir question 15) en fonction de  $Q$ ,  $V_{RF}$ ,  $r_0$ ,  $x$  et  $y$ . Qu'en conclure sur la trajectoire d'une particule chargée injectée à l'entrée du quadrupole ?
29. Dans le cas où un potentiel statique  $U_{DC}$  est aussi appliqué, le principe de superposition permet d'exprimer la pseudo-énergie potentielle statique totale qui contrôle le macro-mouvement de la particule chargée. En utilisant la forme générale du potentiel statique démontrée dans la question 15), donner cette expression analytique dans le cas d'un quadrupole à deux dimensions.

## Fonctionnement d'un spectromètre de masse

Les quadrupoles radio-fréquences tels que nous venons de les décrire peuvent fonctionner comme des filtres de masse. Couplés à une source d'ionisation et à un détecteur, ils deviennent des spectromètres de masse, très utilisés en analyse chimique. L'effet de filtrage en masse tire partie de la divergence des trajectoires des particules pour certaines



valeurs de  $(a_x, q_x)$  et  $(a_y, q_y)$ . En effet, pour que les trajectoires restent dans un domaine borné de l'espace, et que les particules ne soient pas expulsées latéralement du quadrupole avant de l'avoir traversé, il faut que les valeurs de  $\beta_x$  et  $\beta_y$  soient réelles. On dit alors que les trajectoires sont stables. La valeur maximale que  $|a_x| = |a_y|$  peuvent prendre pour assurer la stabilité de la trajectoire vaut  $a_m = 0,237$  et il faut alors que  $|q_x| = |q_y| = q_m = 0,707$  pour que la trajectoire soit stable.

Dans sa leçon du prix Nobel, Wolfgang Paul montre le premier spectre de masse qui a permis de résoudre les deux isotopes du rubidium  $^{85}\text{Rb}$  (masse  $m_1$ ) et  $^{87}\text{Rb}$  (masse  $m_2$ ). Dans ces expériences, les atomes sont d'abord ionisés une fois par bombardement électronique avant d'entrer dans le quadrupole. La stratégie utilisée était de faire varier sur une faible plage la fréquence  $\Omega/2\pi$  du piège autour de la valeur 2,44 MHz et pour des valeurs de  $U_{DC}$  et  $V_{RF}$  fixées et donc un rapport  $u = U_{DC}/V_{RF}$  fixe (voir Fig. 3).

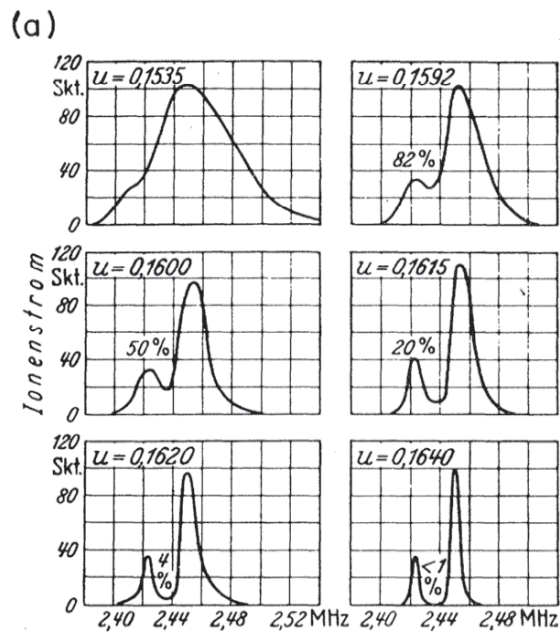


FIGURE 3 – Premiers spectres de masse du rubidium, où l'axe des abscisses donne la fréquence  $\Omega/2\pi$  qui est balayée pour plusieurs valeurs de  $u = U_{DC}/V_{RF}$ . L'axe des ordonnées donne le signal du détecteur, proportionnel au nombre de particules chargées qui l'atteignent. Issue de W. Paul, Reviews of Modern Physics, Vol. 62, No. 3 (1990), page 531.

30. Pour la valeur maximale de  $u$  utilisée dans l'expérience, on peut supposer que seules les particules ayant des trajectoires décrites par les paramètres de Mathieu  $|q_x| = q_m$  et  $|a_x| = a_m$  seront détectées en sortie du filtre. En déduire une relation simple entre les masses  $m_1$  et  $m_2$  et les valeurs de fonctionnement du piège  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  pour lesquelles ces masses sont détectées en sortie du filtre.
31. En supposant les masses de ces deux isotopes connues, en déduire l'écart relatif attendu entre les deux fréquences de piégeage défini par  $(\Omega_2 - \Omega_1)/\Omega_1$  en fonction de  $m_1$  et

$m_2$ . Calculer la valeur attendue de cet écart relatif en prenant les masses des deux isotopes du rubidium  $m_1 = 85$  uma et  $m_2 = 87$  uma, comparer ce résultat aux données expérimentales.

32. Déduire des spectres l'abondance relative des deux isotopes en précisant l'isotope majoritaire.

### Électronique : filtrage passe-bande.

Les amplitudes des potentiels radio-fréquences appliqués aux barreaux atteignent couramment des centaines de volts. Pour les atteindre, une phase d'amplification est nécessaire mais il est primordial d'éliminer toutes les fréquences harmoniques de la fréquence de fonctionnement  $\Omega/2\pi$  avant amplification.

33. Proposer un circuit passif ( $R, L, C$ ) qui peut être utilisé comme filtre passe-bande et donner sa fonction de transfert.
34. Comment choisir les composants ( $R, L, C$ ) pour que l'amplitude du signal oscillant à la fréquence  $\Omega/2\pi$  ne soit pas atténuée.
35. Comment choisir les composants ( $R, L, C$ ) pour que l'amplitude du signal oscillant à la fréquence  $2 \times \Omega/2\pi$  soit atténuée d'un facteur supérieur à 10.

## Partie II : Comportement collectif d'un ensemble de particules chargées

On s'intéresse maintenant à des situations de confinement de particules identiques chargées, en 3 dimensions, dans un piège à symétrie cylindrique d'axe  $Oz$ , dit piège de Paul. Le potentiel oscillant créé à l'intérieur du piège s'écrit alors

$$V(x, y, z, t) = (U_{DC} - V_{RF} \cos(\Omega t)) \frac{x^2 + y^2 - 2z^2}{2r_0^2} \quad (21)$$

Le concept de pseudo-énergie potentielle (voir Eq. (20)) s'applique toujours et permet d'expliquer le confinement dans les 3 directions de l'espace. Quand plusieurs particules sont piégées simultanément, leur dynamique n'est plus représentée fidèlement par des équations de Mathieu à cause de la répulsion coulombienne qui s'exerce entre elles. Quand le nombre de particules piégées atteint plusieurs centaines, les grandeurs collectives sont pertinentes pour décrire les propriétés d'équilibre et le théorème du viriel permet alors d'obtenir des informations globales sur tout le nuage. Le théorème du viriel, qui suppose un système à l'état stationnaire dont le barycentre est immobile, permet de relier les moyennes dans le temps (représentées par une barre) de l'énergie cinétique du système à celle de son viriel  $\mathcal{V}$  par

$$\overline{E_C} = -\frac{1}{2} \overline{\mathcal{V}} \quad (22)$$

où le viriel est la somme sur les particules  $i$  du produit scalaire de la force  $\mathbf{f}_i$  qui s'exerce sur cette particule et de sa position  $\mathbf{r}_i$  par rapport à un référentiel fixe

$$\mathcal{V} = \sum_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i \quad (23)$$

36. Dans le cadre de l'approximation de la pseudo-énergie potentielle, il est légitime d'utiliser une notation simplifiée de la forme  $\Psi^*(x, y, z) = \alpha_x x^2 + \alpha_y y^2 + \alpha_z z^2$ . Donner l'expression de la force notée  $\mathbf{f}_i^*$  associée à cette pseudo-énergie potentielle qui s'exerce sur la particule numérotée  $i$  dont les coordonnées sont  $(x_i, y_i, z_i)$ . En déduire la relation qui lie le viriel  $\mathcal{V}^*$  associé à la pseudo-énergie potentielle de confinement et l'énergie potentielle de confinement du nuage  $E_P^*$  (somme des énergies potentielles associées aux forces  $\mathbf{f}_i^*$ ).
37. Pour calculer le viriel des forces de répulsion coulombienne  $\mathcal{V}_{Coul}$ , on considère tout d'abord un système de 2 particules chargées identiques, nommées 1 et 2. On note  $\mathbf{r}_{12}$  le vecteur  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ , et  $r_{12} = \|\mathbf{r}_{12}\|$  la distance entre ces 2 particules. Donner l'expression de l'énergie potentielle d'interaction coulombienne. Exprimer ensuite la force  $\mathbf{f}_1$  de répulsion coulombienne exercée par la particule 2 sur la particule 1, et la force  $\mathbf{f}_2$  de répulsion coulombienne exercée par la particule 1 sur la particule 2. En déduire que le viriel est égal à l'énergie potentielle de répulsion coulombienne.
38. Dans un ensemble de  $N$  particules en interaction coulombienne,  $\mathbf{f}_1$  devient la force exercée sur la particule 1 par toutes les autres particules. Étendre la démonstration précédente à un ensemble de  $N$  particules en interaction coulombienne et montrer que

$$\mathcal{V}_{Coul} = \overline{E_P^{Coul}} \quad (24)$$

## Limite froide pour un nuage d'ions piégés

Lorsque les particules piégées, toujours de charge  $+Q$ , sont des atomes ionisés de la famille des alcalino-terreux, on peut procéder à du refroidissement laser Doppler sur cette espèce, pour atteindre des situations où l'énergie cinétique liée à l'agitation thermique  $\overline{E_C}$  est inférieure à l'énergie potentielle du nuage par au moins 2 ordres de grandeur.

39. Donner la relation qui lie  $E_P^{Coul}$  et  $E_P^*$  dans cette limite froide.

Dès qu'il y a plusieurs centaines d'ions dans un nuage froid, une description continue devient pertinente, basée sur la densité moyenne de particule  $n(\mathbf{r})$  et le potentiel coulombien  $\Psi_{Coul}(\mathbf{r})$  créé en  $\mathbf{r}$  par toutes les particules chargées.

On considère que les potentiels de confinement ont été choisis pour réaliser une pseudo-énergie potentielle de la forme

$$\Psi^*(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} m \omega_r^2 (x^2 + y^2 + z^2) = \frac{1}{2} m \omega_r^2 r^2 \quad (25)$$

pour des particules de masse  $m$ . Le nuage formé a une symétrie sphérique. Dans la même limite d'un nuage refroidi par laser où l'énergie cinétique d'agitation thermique est négligeable, les ions forment une structure stable et l'équilibre mécanique est assuré en chaque position du nuage d'ions.

40. En exploitant l'équilibre mécanique d'une charge  $Q$  située à une distance  $r$  du centre du piège, donner l'expression de champ électrique  $\mathbf{E}_{Coul}(\mathbf{r})$  créé par l'ensemble des charges en  $\mathbf{r}$ , en fonction de  $Q$  et de  $\Psi^*(\mathbf{r})$ .

41. En invoquant le théorème de Maxwell-Gauss, en déduire que la densité moyenne du nuage s'exprime comme

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\epsilon_0}{Q^2} \Delta \Psi^*(\mathbf{r}) \quad (26)$$

et en donner la forme particulière dans le cas du potentiel sphérique de l'équation (25).

42. Dans le cas d'un nuage formé de  $N$  ions de masse  $m$  et de charge  $Q$ , donner la relation qui relie ce nombre  $N$ , le rayon du nuage  $R$ ,  $\omega_r$ ,  $m$ ,  $Q$  et  $\epsilon_0$ . Pour une valeur typique de 100 kHz pour  $\omega_r/2\pi$ , calculer le rayon d'un nuage formé de 1000 ions mercure dont l'isotope 199 est ionisé une fois ( $Q = +e$ ).

## Deux ions dans un piège

On piège simultanément deux ions identiques (masse  $m$  et charge  $Q$ ) dans un piège linéaire d'axe de symétrie  $Oz$  et tel que la pseudo-énergie potentielle de confinement est très anisotrope :  $m\omega_x^2 \gg m\omega_z^2$ , de telle sorte que les deux ions, quand ils sont refroidis par laser, restent sur l'axe  $Oz$  du piège, en position  $z_1$  et  $z_2$ .

43. Grâce à un bilan des forces, donner l'expression de la distance  $l$  qui sépare les deux ions quand ils sont à leur position d'équilibre, en fonction de  $m$ ,  $Q$ ,  $\omega_z$  et  $\epsilon_0$ . Pour faciliter le calcul, on peut exploiter la symétrie du système.
44. Calculer cette valeur pour deux ions de calcium (isotope 40) dans un piège tel que  $\omega_z/2\pi = 100$  kHz.
45. Même froids, les ions font de petites oscillations autour de leur position d'équilibre. En considérant que la distance  $z_2 - z_1$  qui sépare les deux ions varie peu autour de  $l$  et qu'elle peut être décrite au premier ordre comme  $(l + \epsilon)$  avec  $\epsilon \ll l$ , en écrivant l'équation de la dynamique pour chaque ion, montrer que cette distance  $z_2 - z_1$  oscille à la fréquence  $\sqrt{3}\omega_z/2\pi$ .

## Partie à dominante chimie

### Le di(acétylacétonato)cuivre (II) ou $\text{Cu}(\text{acac})_2$

L'association d'un élément métallique avec une ou plusieurs entités chimiques, qu'on nomme de façon générale des ligands, conduit à une espèce chimique appelée complexe. Un ligand peut être un atome, une molécule ou un ion. Un des éléments métalliques susceptible de conduire à la formation d'un complexe est le cuivre.

Ainsi, on peut obtenir un complexe en associant du cuivre, sous forme d'ion cuivre (II), avec un ligand issu de la pentane-2,4-dione (ou acétylacétone). L'espèce chimique obtenue, solide à température ambiante, est appelée le di(acétylacétonato)cuivre (II).

L'intérêt porté au di(acétylacétonato)cuivre (II), noté de façon simplifiée  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , s'est accru ces dernières années. D'une part, sa synthèse est assez simple à mettre en œuvre, et d'autre part, il possède des propriétés intéressantes qui permettent son utilisation dans beaucoup de domaines de la chimie.

Par exemple, il peut être utilisé pour déposer un film de cuivre à la surface de matériaux comme ceux utilisés en électronique. Le procédé permettant ce dépôt est appelé CVD (chemical vapor deposition). Il repose sur la décomposition thermique du complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  à l'état gazeux, dont un des produits de décomposition est le cuivre métallique.

La décomposition thermique du complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  fait toujours l'objet de nombreuses recherches dans le but d'améliorer l'efficacité des méthodes d'obtention des films de cuivre, ou d'obtention de nanoparticules de cuivre. Ainsi, des chercheurs japonais se sont intéressés à la décomposition thermique du complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  en solution dans du dioxyde de carbone supercritique plutôt que de l'utiliser pur à l'état sublimé.

Le complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  permet également de catalyser des réactions de couplage en chimie organique, avec des résultats égalant ou dépassant ceux obtenus par des catalyseurs plus usuels dans ce domaine de la chimie, comme le palladium.

*Les différentes parties de cette épreuve sont largement indépendantes. Chaque réponse doit être correctement rédigée et justifiée par des arguments précis et concis.*

## DONNEES ET DOCUMENTS

1 Å (Ångström) =  $10^{-10}$  m

Masses molaires  $M$  en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

	H	O	S	Cu
$M$	1,01	16,00	32,07	63,55

Extrait du tableau périodique

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

## Constantes

Célérité de la lumière dans le vide :  $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante de Planck :  $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

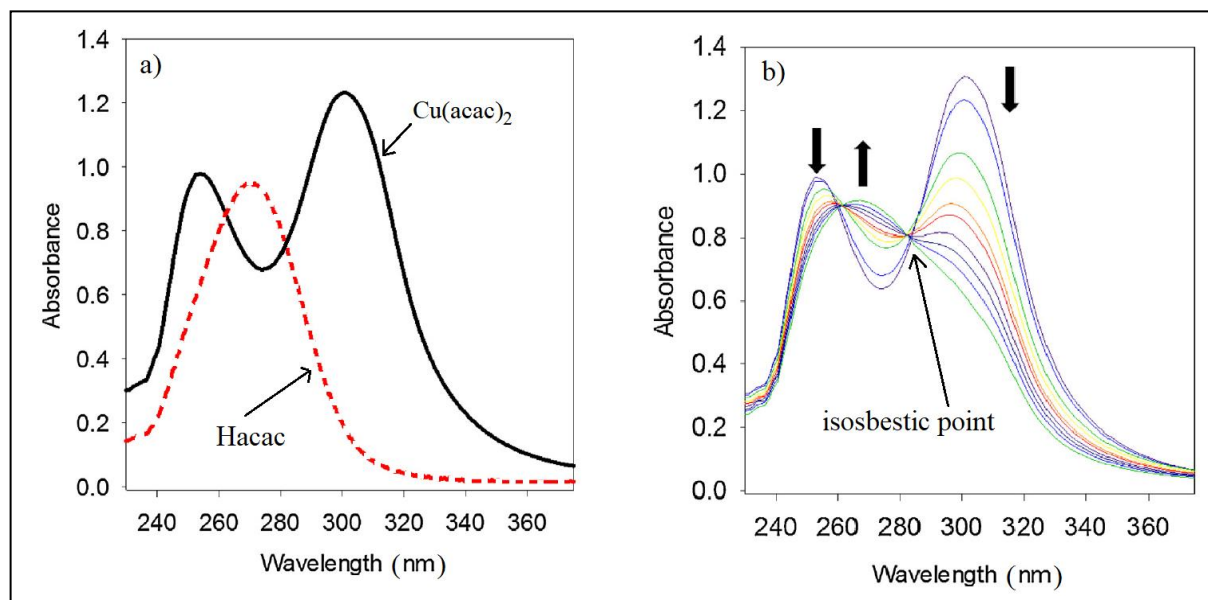
Charge élémentaire :  $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

Constante de Faraday :  $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

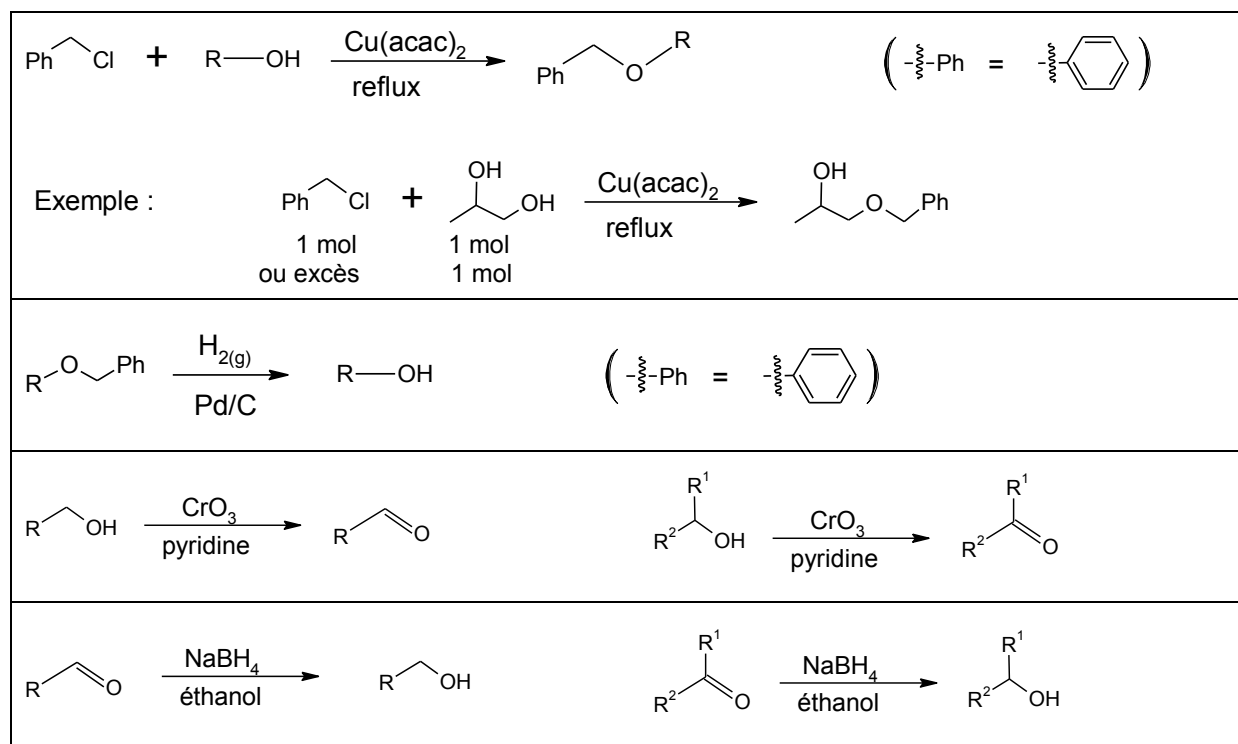
**Document 1** : Protocol for the synthesis of  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  (d'après *JCE*, 1971, 48, 133-134)

Measure 2.5 mL acetylacetone ( $M = 100.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $d = 0.975$ ) into a 100-mL beaker and add the minimum amount of dilute ammonia solution to dissolve the ketone and give a homogeneous solution. Add this slowly, with stirring, to a solution of 3.2 g  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in about 50 mL cold water. After precipitation is complete, collect the dark blue product by vacuum filtration. Thoroughly wash the crystals with water until the filtrate is colorless. Wash slowly with ethanol and finally with a little acetone. Suck dry at the pump. The precipitate should now be in the form of a blue powder (mass obtained: 2.5 g;  $M = 261.75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Recrystallize about 1.0 g from methanol on a water bath. On cooling in an ice bath  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  is obtained as dark blue dichroic needles (mass obtained: 0.80 g).

**Document 2 :** a) UV-vis spectra at 393 K, 20 MPa in supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) of Cu(acac)<sub>2</sub> and acetylacetone (Hacac); b) UV-vis spectra changes observed in scCO<sub>2</sub> at 453 K, 20 MPa during the kinetic study for t = 0 to t = 3 min (d'après *J. of Supercritical Fluids*, 2017, 123, 82-91)

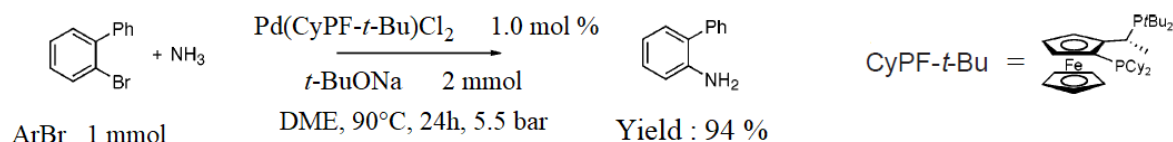


**Document 3 :** Banque de réactions



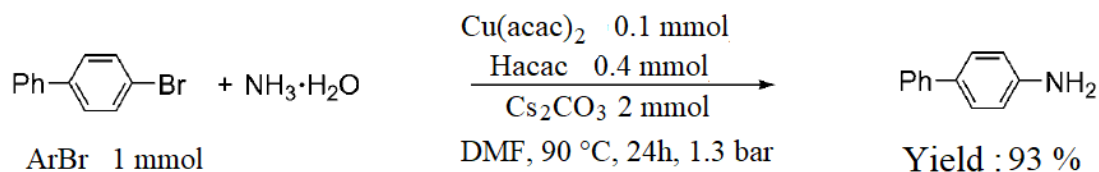
**Document 4A** : Palladium-catalyzed coupling on ammonia with aryl bromides ArBr (d'après *JACS*, 2006, 128, 10028-10029)

Reactions conducted in a bomb with 1.0 mol % of Pd(CyPF-*t*-Bu)Cl<sub>2</sub> as catalyst, 1 mmol of ArBr, an excess (5.5 bar) of NH<sub>3</sub>, with *t*-BuONa, at 90 °C for 24 h in DME (20 mL) formed an aniline derivative in high yield. The pressure of the ammonia and the concentration of the reactants were crucial to observe high conversion.



**Document 4B** : Copper-catalyzed coupling on ammonia with aryl bromides ArBr (d'après *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 337-339)

Commercial 28 % aqueous NH<sub>3</sub> (5 mmol) was used in a common glass reactor. DMF, cesium carbonate Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 mmol), Cu(acac)<sub>2</sub> (10 %) and acetylacetonone (Hacac; 0.4 mmol) were found to be the best combination to obtain an aniline derivative from ArBr (1 mmol).





## A- À propos de l'élément cuivre

1. Établir la configuration électronique du cuivre ( $Z = 29$ ) à l'état fondamental en respectant la règle de Klechkowski. En déduire la configuration électronique de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  à l'état fondamental.

Il existe principalement deux isotopes stables du cuivre :  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$ .

2. Déterminer la constitution du noyau de cuivre  $^{63}\text{Cu}$ . Calculer l'abondance isotopique naturelle (%) de chacun des deux isotopes stables  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$  sachant que la masse molaire du cuivre est de  $63,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Proposer deux explications à la différence observée entre l'abondance naturelle calculée précédemment et celle relevée dans la littérature, qui est de  $69,17 \%$ .

L'isotope  $^{64}\text{Cu}$  est radioactif, son temps de demi-vie est égal à  $12,7 \text{ h}$ . Ses modes de désintégration sont décrits dans le **tableau 1**.

Decay mode	$\beta^+$ emission	$\beta^-$ emission	EC (Electron Capture)	1346 keV $\gamma$ -ray (following EC)
Intensity [%]	$17.8 \pm 0.4$	$38.4 \pm 1.2$	$43.8 \pm 1.4$	

**Tableau 1** : Intensities of decay modes of  $^{64}\text{Cu}$  (d'après *Radiochim. Acta* 2007, 95, 67-73)

3. Calculer la longueur d'onde du photon  $\gamma$  émis lors du retour à l'état fondamental du noyau formé suite à la capture d'un électron par un noyau  $^{64}\text{Cu}$ .
4. Écrire les équations des réactions nucléaires associées aux trois principaux modes de désintégration du noyau  $^{64}\text{Cu}$ .

L'isotope  $^{64}\text{Cu}$  est utilisé en imagerie médicale (tomographie par émission de positons TEP) ou pour le traitement du cancer du rectum.

5. On injecte par voie intraveineuse à un patient adulte un échantillon de  $^{64}\text{Cu}$ -ATSM (complexe lipophile qui diffuse dans les membranes cellulaires) dont l'activité est  $3,0 \text{ MBq}$  par kilogramme de masse corporelle. Calculer l'activité de l'échantillon injecté au patient après une durée de  $15 \text{ h}$ .

Pour obtenir du cuivre métallique de grande pureté (considérée égale à  $100\%$ ), on procède à l'électrolyse d'une solution acide de sulfate de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). L'anode est constituée de cuivre impur et la cathode de cuivre très pur. La tension appliquée aux bornes de l'électrolyseur est de  $0,35 \text{ V}$  et l'intensité du courant utilisé est de  $12,5 \text{ A}$ .

6. Écrire les équations des réactions électrochimiques se déroulant aux électrodes de l'électrolyseur.

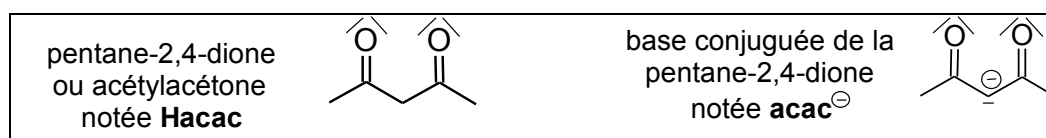
7. Dessiner un schéma du montage de l'électrolyseur en fonctionnement en indiquant le sens du courant et le sens de déplacement des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans la solution.
8. Tracer l'allure de la courbe courant-potential relative au couple  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ , considéré comme un système rapide sur électrode de cuivre, et indiquer l'intensité du courant ainsi que la tension de fonctionnement de l'électrolyseur. La détermination du potentiel du couple  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ , à intensité nulle, n'est pas attendue.

On souhaite purifier une masse de 40 g de cuivre d'une pureté (en masse) de 97% sachant que le rendement faradique de l'électrolyse est de 98%.

9. Définir le rendement faradique de l'électrolyse et calculer la durée nécessaire à la réalisation de l'opération.

### B- Préparation et caractérisation du complexe $\text{Cu}(\text{acac})_2$

Le complexe di(acétylacétonato)cuivre (II) ou  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  est préparé à partir de la base conjuguée de la pentane-2,4-dione ou acétylacétone. La **figure 1** regroupe les formules topologiques de la pentane-2,4-dione et de sa base conjuguée ainsi que leurs notations associées.

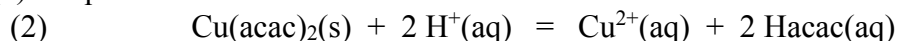


**Figure 1** : Formules topologiques et notations de la pentane-2,4-dione et de sa base conjuguée

La synthèse du complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  est réalisée selon le mode opératoire décrit dans le **document 1**.

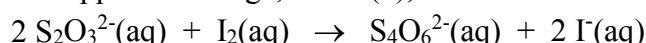
10. Ajuster l'équation de la réaction, notée (1), modélisant la synthèse décrite dans le protocole.
 
$$(1) \quad \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Hacac}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) = \text{Cu}(\text{acac})_2(\text{s}) + \text{NH}_4^+(\text{aq})$$
11. Calculer la quantité initiale d'ion  $\text{Cu}^{2+}$  et de Hacac. En déduire la quantité attendue de complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  en supposant que la réaction (1) est quasi-totale et que l'ammoniac est introduit en excès. Calculer le rendement de la synthèse après purification.
12. Au terme de sa synthèse, le complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  est purifié par recristallisation. Expliquer comment est choisi le solvant utilisé dans ce type d'opération.

Pour déterminer la pureté du solide préparé, on pèse 0,260 g de complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  recristallisé et sec, puis on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à consommation du solide selon la réaction (2) d'équation :



L'espèce chimique Hacac est éliminée par ajout d'éther éthylique puis séparation des phases. L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  présent dans la phase aqueuse est dosé par iodométrie. Pour cela, on ajoute un excès d'iodure de potassium ( $\text{K}^+$ ,  $\text{I}^-$ ) tout en agitant doucement jusqu'à l'obtention d'une solution brune et limpide, qui est titrée par une solution de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) de concentration  $C_{\text{thio}} = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le volume versé à l'équivalence est  $V_{\text{thio}} = 9,90 \text{ mL}$ .

L'équation de la réaction support de titrage, notée (3), est :



13. Écrire l'équation d'oxydoréduction, notée (4) et supposée quasi-totale, se produisant lors de l'ajout de l'ion iodure à la solution contenant l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  connaissant les couples mis en jeu :  $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$  et  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{CuI}_2^-(\text{aq})$ .
14. Établir la relation entre la quantité d'ion  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  versé à l'équivalence et la quantité d'ion  $\text{Cu}^{2+}$  initialement présent dans la phase aqueuse. Calculer la pureté du complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  obtenu au terme de la recristallisation du solide dans le méthanol.

Les aiguilles du complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  obtenues à l'issue de la recristallisation sont également analysées par diffraction aux rayons X en vue d'établir les paramètres de maille du solide cristallisé.

formule brute	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{CuO}_4$
masse molaire	261,75 g/mol
$a =$	10,3415 Å
$b =$	4,7104 Å
$c =$	11,3828 Å
Alpha	90,000 °
Beta	91,780 °
Gamma	90,000 °
Volume	554,22 Å <sup>3</sup>
$Z$ ; masse volumique calculée	2 ; 1,568 Mg/m <sup>3</sup>

**Tableau 2** : Données de cristallographie relatives au complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  (d'après *J. Chil. Chem. Soc.*, 2013, 58, 2122-2124)

15. Indiquer à quoi correspond la grandeur  $Z$  donnée à la dernière ligne du **tableau 2**. Retrouver sa valeur en exploitant d'autres données du **tableau 2**.
16. Préciser la nature des interactions assurant la cohésion au sein du solide cristallisé  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  et prévoir les propriétés mécaniques macroscopiques attendues pour ce type de cristaux.

Sur la plage de température 424 K – 454 K, les grandeurs standard de réaction associées à la sublimation du complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  sont :  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ = 106,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_{\text{sub}}S^\circ = 187,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

17. Écrire l'équation de la réaction modélisant la sublimation du complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ . Commenter le signe des grandeurs standard de réaction associées à la sublimation du complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ .
18. Calculer la pression de la phase gazeuse en équilibre avec le solide à la température  $T = 424 \text{ K}$  ( $151 \text{ }^\circ\text{C}$ ), la phase gazeuse étant assimilée à un gaz parfait.
19. À l'état gazeux, le complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  se décompose en cuivre métallique. Expliquer en quoi le complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  peut constituer un solide de choix pour déposer des films de cuivre par CVD sur des matériaux utilisés en électronique par exemple.

### C- Étude cinétique de la décomposition thermique du complexe $\text{Cu}(\text{acac})_2$ en milieu supercritique

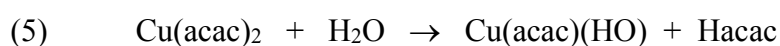
L'étude de la décomposition thermique du complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  dans du dioxyde de carbone supercritique ( $\text{scCO}_2$ ) a permis d'établir les résultats rassemblés dans le **tableau 3**.

423 K		433 K		443 K		453 K	
$P$ (MPa)	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$P$ (MPa)	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$P$ (MPa)	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$P$ (MPa)	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
15	0.080	15	0.119	15	0.174	15	0.250
20	0.088	20	0.127	20	0.181	20	0.254
25	0.104	25	0.147	25	0.204	25	0.278

**Tableau 3** : Kinetic constant  $k$  of thermal decomposition of  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  in supercritical carbon dioxide ( $\text{scCO}_2$ ) (d'après *J. of Supercritical Fluids*, 2017, 123, 82-91)

20. Définir un facteur cinétique. Indiquer les facteurs cinétiques étudiés dans le **tableau 3**. Indiquer également l'ordre de la réaction de décomposition du complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  dans le dioxyde de carbone supercritique.
21. Calculer l'énergie d'activation, sous la pression  $P = 25 \text{ MPa}$ , de la réaction de décomposition du complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  dans le dioxyde de carbone supercritique.

Le suivi cinétique de la réaction de décomposition du complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  est réalisé par spectroscopie UV-visible. Les auteurs de l'étude avancent que la réaction observée dans le dioxyde de carbone supercritique, pendant la durée où la réaction admet un ordre, est l'hydrolyse du complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  selon la réaction (5) d'équation :



L'espèce formée  $\text{Cu}(\text{acac})(\text{HO})$  n'est pas soluble dans le dioxyde de carbone supercritique et par conséquent ne présente pas d'absorption dans le domaine de l'UV.

À 283 nm, on observe sur la figure b) du **document 2** un point commun à tous les spectres, appelé point isobestique. On notera  $\epsilon_{\text{Cu}}$  et  $\epsilon_{\text{Hacac}}$  les coefficients d'absorption molaire respectivement du complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  et de l'espèce Hacac.

22. Exprimer l'absorbance de la solution où se déroule la réaction (5) en fonction de la concentration initiale  $C_0$  en complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  et de l'avancement volumique  $x$  de la réaction (5). En déduire une relation entre les coefficients d'absorption molaire  $\epsilon_{\text{Cu}}$  et  $\epsilon_{\text{Hacac}}$  à 283 nm du complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  et de l'espèce Hacac, pour pouvoir observer un point isobestique lors de l'étude cinétique de la décomposition thermique du complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ .
23. Expliquer pourquoi l'existence de ce point isobestique est une indication forte de l'absence d'autres transformations d'espèces absorbantes dans le milieu et de l'unicité de la transformation du complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ .

#### D- Utilisation du complexe $\text{Cu}(\text{acac})_2$ comme catalyseur en chimie organique

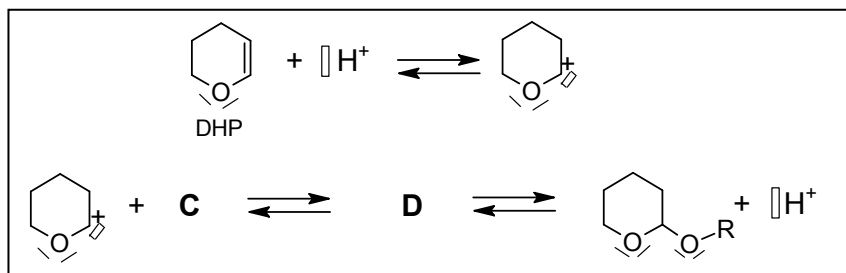
24. À l'aide de la banque de réactions du **document 3**, dessiner la formule topologique du produit obtenu par action du trioxyde de chrome  $\text{CrO}_3$  dans la pyridine sur l'espèce **A** de la **figure 2**.



**Figure 2** : Formules topologiques des espèces **A** et **B**

25. Proposer une séquence réactionnelle s'appuyant sur une stratégie de protection/déprotection pour réaliser la transformation de **A** en **B**, dont la structure est donnée **figure 2**. On précise que le mécanisme des réactions n'est pas attendu.

Plutôt que d'utiliser  $\text{Ph-CH}_2\text{Cl}$  comme dans le **document 3**, un alcool peut également être protégé selon le mécanisme partiellement fourni à la **figure 3**.



**Figure 3** : Mécanisme partiellement représenté de la protection d'un alcool  $\text{R-OH}$  à l'aide de l'espèce DHP

26. Reproduire le mécanisme de la **figure 3** en ajoutant les structures manquantes de **C** et de **D** et les flèches courbes modélisant les modifications de structures. Écrire l'équation de la réaction associée à ce mécanisme et préciser sa nature.
27. Au cours du mécanisme, il se forme un carbocation. Dessiner la formule topologique de l'autre carbocation susceptible de se former et expliquer pourquoi celui représenté à la **figure 3** se forme le plus vite.

On estime qu'à l'heure actuelle 70 % des médicaments synthétisés contiennent des espèces benzéniques substituées. Ces espèces sont obtenues par réaction entre un nucléophile NuH et une espèce benzénique ArX (X = Br ou I). On peut ainsi préparer des dérivés de l'aniline (ArNH<sub>2</sub>) par réaction entre ArBr et NH<sub>3</sub>. Cette réaction nécessite une catalyse. Le **document 4** indique les conditions opératoires et les résultats obtenus pour la synthèse d'un dérivé de l'aniline par deux catalyses différentes, une à base de cuivre, l'autre à base de palladium.

28. Proposer des arguments en faveur de la voie de synthèse utilisant une catalyse à base de cuivre par rapport à celle utilisant le palladium.

## INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

### Physique

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500A	101A	0590

### Chimie

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500A	101B	0591

