

SESSION 2000

PC010



CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

ÉPREUVE COMMUNE-FILIÈRES PC - TPC

## CHIMIE 2

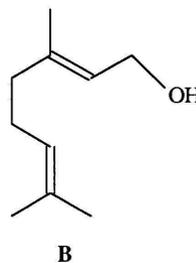
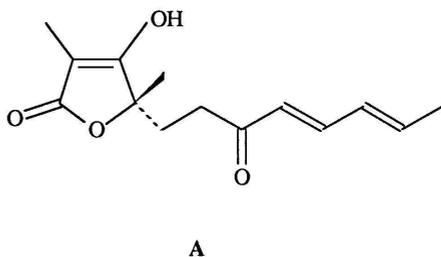
DURÉE : 4 heures

*L'usage des calculatrices et des ordinateurs n'est pas autorisé.*

*La partie B comporte un document-réponse à rendre avec la copie.*

## PARTIE A

Le vertinolide **A** est une mycotoxine, isolée en 1982 par Dreiding à partir du *verticillium intertextum*, qui a fait l'objet d'une synthèse à partir du géraniol **B** par Ganem (J. Org. Chem. **1983**, *48*, 3761-3764).



## I. Synthèse du géraniol

Une des multiples synthèses du géraniol **B** (Linstrumelle - 1977) part du 1-chloro-3-méthyl-but-2-ène **C** : le magnésien de **C** réagit avec un composé **D** (comportant un OH non protégé) selon une réaction de type Würtz.

1. Donner la structure de **D**.
2. Rappeler le protocole expérimental à suivre pour la préparation de l'organomagnésien.
3. Le composé **D** comporte une fonction alcool.

Quelle réaction secondaire se produit alors avec le magnésien ? Quelle conséquence faut-il en tirer pour réussir la synthèse de **B** ?

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

4. Décrire les opérations pratiques qui permettent d'isoler le géraniol du milieu réactionnel puis de le purifier. Le géraniol est un liquide qui bout à 230 °C sous pression atmosphérique.

5. Combien de stéréoisomères présente le composé **B** ?

Quelle est la stéréochimie du composé **B** représenté ci-dessus ?

6. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du géraniol, enregistré dans  $\text{CDCl}_3$  sur un appareil de 200 MHz, présente trois signaux caractéristiques dans la région 4 à 5,5 ppm (voir figure ci-dessous).

Attribuer ces signaux à l'aide de la table figurant en annexe (page 5). Quelle est la multiplicité attendue pour chacun des signaux ? Le spectre est-il en accord avec votre interprétation ? Justifier.

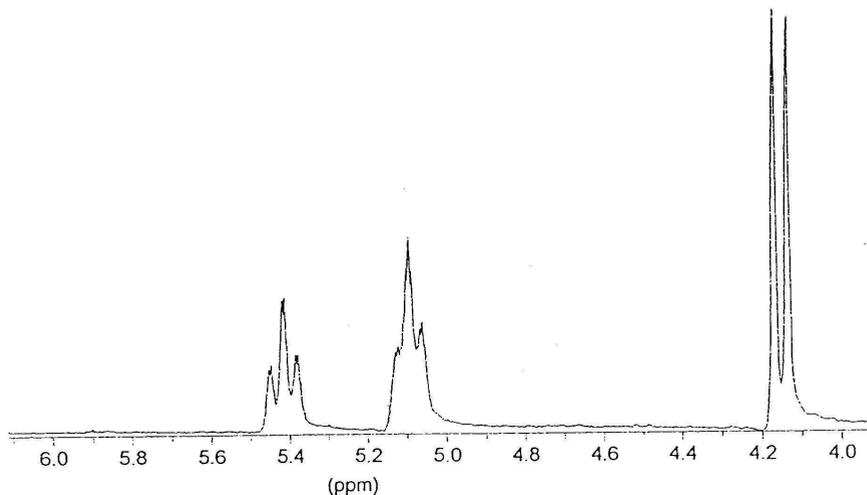
**spectre RMN du géraniol entre 4 et 6 ppm**

intégrations :

1H

1H

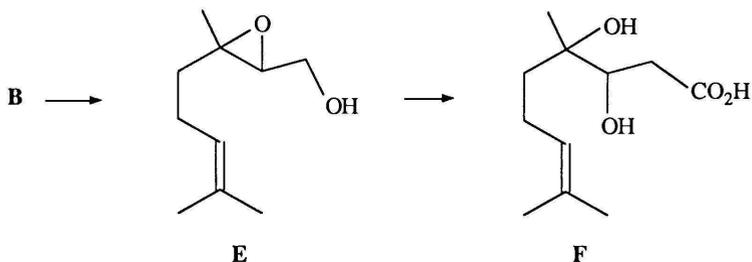
2H



7. L'écart des pics du signal centré à 4,14 ppm est de 0,037 ppm. En déduire la constante de couplage observée.

## II. Synthèse de l'acide 3,4-dihydroxy-4,8-diméthylnon-7-énoïque

Le géranol subit ensuite les transformations suivantes :



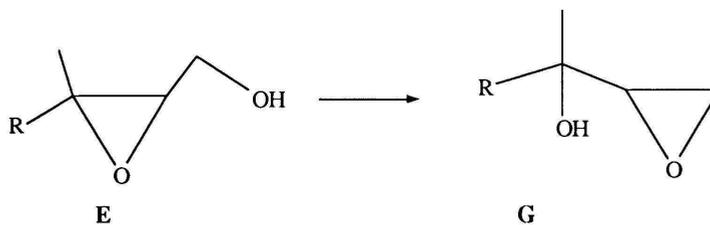
8. Quelle est la réaction qui permet de préparer le composé **E** à partir du géranol ?

A quelle classe appartient ce composé **E** ?

9. Proposer un réactif permettant d'effectuer le type de réaction précédente.

10. La synthèse de **E** a pu être réalisée de manière à contrôler la stéréochimie des carbones asymétriques créés (méthode dite de Sharpless : seule la double liaison qui possède un OH allylique réagit). Représenter selon un modèle de type Cram le composé **E** de configuration 2S, 3S. On justifiera l'ordre de priorité retenu.

L'acide **F** est obtenu par réaction du composé **E** avec du cyanure de sodium en large excès dans un milieu éthanol - eau (25 - 75 v/v) porté à reflux pendant 5 h. L'obtention de **F** met en jeu plusieurs étapes successives qui se produisent "dans le même pot". La première étape du processus est une réaction d'isomérisation de **E** en **G** :

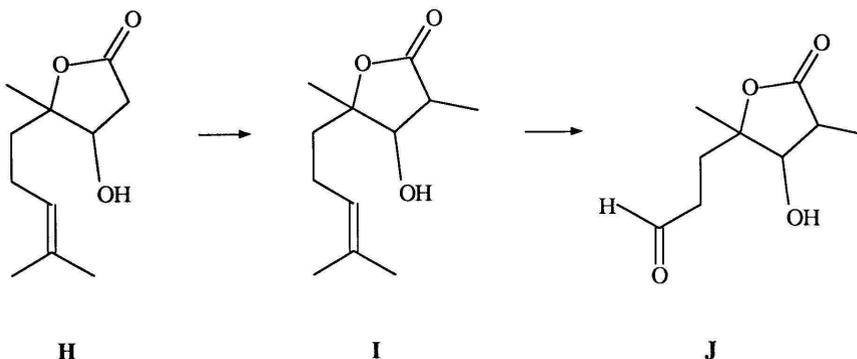


Tournez la page S.V.P.

11. Cette isomérisation, décrite par Payne en 1962, se produit en milieu alcalin. Est-ce le cas pour la réaction effectuée ? Justifier en sachant que  $pK_a$  de HCN = 9,3.
12. Proposer un mécanisme d'isomérisation mettant en jeu la base conjuguée de E.
13. Si l'on part d'un composé E de configuration 2S,3S quelle sera la configuration des carbones asymétriques du composé G ?
14. La formation de l'acide F à partir de G s'effectue en 2 étapes avant acidification du milieu. Lesquelles ?
15. Donner le mécanisme des 2 étapes précédentes.
16. Représenter l'acide F obtenu selon Cram.

### III. Obtention du vertinolide

L'acide F est ensuite cyclisé sous forme de butyrolactone H par chauffage dans le benzène en présence d'acide paratoluène sulfonique (acide fort). La lactone subit alors les transformations suivantes :



17. Nommer (sans donner le mécanisme) la réaction qui permet d'obtenir la lactone H à partir de F ? Quel rôle joue l'acide lors de cette réaction ?
18. Quel autre produit pourrait-on obtenir selon le même type de réaction ? Comment justifier l'obtention de H ?
19. Quel est le nom de la réaction mise en oeuvre pour former I à partir de H ? Comment réalise-t-on cette transformation dans le cas d'une cétone (préciser les réactifs et le solvant) ?
20. Proposer une méthode de synthèse de l'aldéhyde J à partir de I.

21. Le spectre IR de **J** présente en particulier 3 bandes d'absorption à 3425, 1764 et 1724  $\text{cm}^{-1}$ . A quels types de liaisons attribuez vous ces absorptions ? (voir table ci-dessous)

22. En examinant les chaînes carbonées latérales du vertinolide et de l'aldéhyde **J** proposer une méthodologie permettant cet allongement de chaîne.

### Annexe 1 : déplacements chimiques caractéristiques

(les atomes concernés figurent en gras)

types d'atomes d'hydrogène	domaine de déplacement chimique (ppm)
R- <b>CH</b> <sub>3</sub>	0,8 - 1,0
R- <b>CH</b> <sub>2</sub> -R'	1,2 - 1,4
R <sub>3</sub> <b>CH</b>	1,4 - 1,7
R <sub>2</sub> <b>C</b> =CR' <b>CH</b> <sub>3</sub>	1,6 - 1,9
R- <b>CH</b> <sub>2</sub> -OH	3,3 - 4,2
R- <b>CH</b> <sub>2</sub> -OH	1,0 - 5,0
R <sub>2</sub> <b>C</b> =CHR'	5,0 - 5,7

### Annexe 2 : fréquences d'absorption infrarouge

(composés non aromatiques, non conjugués et non cycliques)

liaison	type de composé	fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )
C-H	alcane	2850 - 2960
=C-H	alcènes	3010 - 3100
C-C	alcane	600 - 1500
C=C	alcènes	1620 - 1680
C-O	alcools, éthers, esters..	1000 - 1300
C=O	aldéhydes	1720 - 1740
C=O	cétones	1705 - 1725
C=O	esters	1735 - 1750
O-H	alcools	3200 - 3600

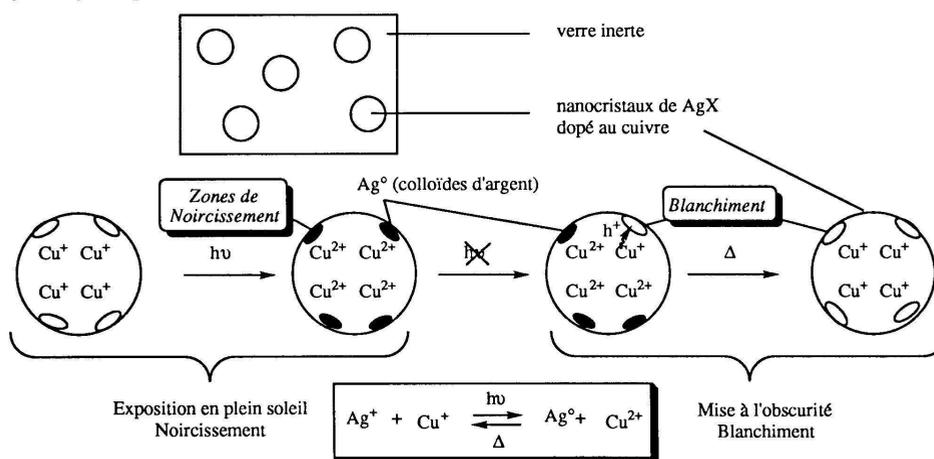
Tournez la page S.V.P.

## PARTIE B

**AVERTISSEMENT :** Aucune connaissance sur les phénomènes physiques et les mécanismes mis en jeu dans le photochromisme n'est nécessaire pour traiter ce problème. De plus, les différentes parties sont largement indépendantes. Dans tout le problème, la température est fixée, sauf indication contraire, à 300 K.

*Cette partie comporte un document-réponse à rendre avec la copie.*

Les verres photochromes ont une importance économique reconnue dans le domaine de l'optique. Ces matériaux sont constitués d'une phase vitreuse inerte dans laquelle ont été précipités des nanocristaux photosensibles, donc de taille nanométrique (environ 10 nm), d'halogénure d'argent AgX dopé avec des ions  $\text{Cu}^+$  (cf. Schéma 1).



**Schéma 1** : Représentation schématique d'un verre photochrome

Leur propriété originale est de se colorer (*noircissement*), sous l'effet d'une excitation lumineuse, puis de se décolorer lorsque l'irradiation cesse (*blanchiment*), sous l'effet de l'agitation thermique ambiante.

Le noircissement est dû à la formation de colloïdes d'argent (assemblages d'atomes d'argent, notés  $\text{Ag}^\circ$ ) en surface des nanocristaux. Le processus est voisin de celui de la photographie, mais dans ce dernier cas les particules photosensibles sont beaucoup plus grosses (environ  $10^3$  nm) et surtout, l'absence de dopant et les propriétés particulières de la gélatine empêchent la réversibilité de la réaction, assurant ainsi la pérennité de l'impression.

On se propose d'étudier les processus mis en jeu dans les verres photochromes.

**DONNEES**

- **Rayons ioniques en nm :**  $r(\text{Ag}^+) = 0,115$  et  $r(\text{Cl}^-) = 0,180$  pour la coordinence 6 ;  
 $r(\text{Ag}^+) = 0,100$  pour la coordinence 4.
- **Numéros atomiques :** du cuivre :  $Z_{\text{Cu}} = 29$  ; de l'argent  $Z_{\text{Ag}} = 47$ .
- **Constante des gaz parfaits :**  $R = 8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- **Données thermodynamiques :** Enthalpie et entropie molaires standard de formation de paires de Frenkel (notées respectivement  $\Delta_f H_{\text{Fr}}^\circ$  et  $\Delta_f S_{\text{Fr}}^\circ$ ) [cf. Equilibre (1)] et nombre de sites cationiques par nanocristal,  $N_c$  :

Composé	$\Delta_f H_{\text{Fr}}^\circ$	$\Delta_f S_{\text{Fr}}^\circ$	$N_c$ (Photochromisme)	$N_c$ (Photographie)
AgCl	$140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$90 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	$10^4$	$10^{10}$

- **Energie d'activation (en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :**  
Energie d'activation associée à la migration des ions  $\text{Ag}^+$  interstitiels :  $E_{\text{Ag}_i^+} = 6$  ;  
Energie d'activation associée à la migration des défauts de charge négative  $h^+$  :  $E_{h^+} = 36$ .
- **Données numériques :**  $\exp(-23,5) = 6 \cdot 10^{-11}$  ;  $\sqrt{2} = 1,4$

**I - Le cristal parfait d'halogénure d'argent**

**I - 1** Le chlorure d'argent, AgCl, présente une structure de type NaCl jusqu'à sa température de fusion.

**I - 1a)** Quels sont les ions constitutifs du réseau-hôte du chlorure d'argent ? Préciser leur mode d'empilement ?

**I - 1b)** Quels sites de ce réseau occupent alors les autres ions ?

**I - 1c)** Déterminer le nombre de motifs AgCl par maille.

**I - 2** Représenter en perspective, sur le document-réponse (**Figure 1**) à rendre avec la copie, la maille élémentaire de paramètre  $a/2$  du chlorure d'argent.

**I - 3** Rayon ionique de  $\text{Ag}^+$

**I - 3a)** Exprimer la valeur maximale géométriquement possible du rayon  $r_{\text{Ag}^+}^{\text{max}}$  de l'ion  $\text{Ag}^+$  dans le réseau AgCl en fonction du paramètre de maille  $a$  et du rayon des ions  $\text{Cl}^-$ .

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

**I - 3b)** Expérimentalement, on trouve que le paramètre de maille de AgCl vaut :  $a_{\text{AgCl}} = 0,555 \text{ nm}$ . En déduire la valeur de  $r_{\text{Ag}^+}^{\text{max}}$  dans les cristaux de AgCl.

**I - 3c)** Que peut-on en conclure quant au caractère de la liaison Ag-Cl dans ce cristal ?

## II - Le cristal réel d'halogénure d'argent

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux *nanoparticules cristallines de AgCl précipitées* au sein des verres photochromes. Ces nanocristaux de AgCl ne sont pas parfaits et il existe différents types de défauts :

- des défauts *intrinsèques*, dûs à un désordre thermodynamique, correspondant à la migration des ions  $\text{Ag}^+$  des sites occupés de façon idéale dans le réseau-hôte,  $\text{Ag}_{\text{réseau}}^+$ , vers des sites interstitiels,  $\text{Ag}_i^+$ .

Cette migration s'accompagne de l'apparition de lacunes,  $V_{\text{Ag}}$ , les couples  $(\text{Ag}_i^+, V_{\text{Ag}})$  portent le nom de paires de Frenkel. Ce phénomène est décrit par l'équilibre (1) :



- des défauts *extrinsèques*, dûs à la présence d'impuretés ou d'un agent dopant (par exemple les ions du cuivre) en position interstitielle ou en position de substitution dans le réseau AgCl.

### II - 1 Etude des défauts.

**II - 1a)** Quels sont les sites interstitiels possibles dans le réseau AgCl ? Préciser leur coordinence.

**II - 1b)** Représenter en perspective la position de ces sites dans un cube d'arête  $a/2$  en complétant la **Figure 2**, (document-réponse).

**II - 2** Déterminer le nombre  $N_i$  de ces sites interstitiels en fonction du nombre de sites cationiques  $N_c$  par nanocristal.

**II - 3** Dans la suite, on considérera que l'activité des ions  $\text{Ag}^+$  en position interstitielle et celle des lacunes sont respectivement égales à  $a_{\text{Ag}_i^+} = \frac{n_{\text{Ag}_i^+}}{N_i}$  et  $a_{V_{\text{Ag}}} = \frac{n_{V_{\text{Ag}}}}{N_c}$  et que l'activité des ions  $\text{Ag}^+$  en position idéale dans le réseau-hôte est égale à 1, soit  $a_{\text{Ag}_{\text{réseau}}^+} = 1$ .

**II - 3a)** Etablir, lorsque l'équilibre (1) est atteint, l'expression donnant le nombre de paires de Frenkel,  $n_F$ , au sein des nanocristaux en fonction de  $N_c$ ,  $T$ ,  $\Delta_f H_{\text{Fr}}^\circ$ ,  $\Delta_f S_{\text{Fr}}^\circ$  et  $R$ .

**II - 3b)** Calculer numériquement le nombre de paires de Frenkel dans le cas du photochromisme et de la photographie. Commenter les deux valeurs obtenues.

**II - 4** La formation des colloïdes d'argent s'effectue à partir des ions  $\text{Ag}^+$  qui migrent vers la surface du réseau, à travers les sites interstitiels selon une direction  $[111]$ , c'est-à-dire suivant la diagonale de la maille cubique élémentaire. Au cours de ce déplacement concerté, un ion  $\text{Ag}_i^+$  se dirige vers un site cationique du réseau initialement occupé et chasse l'ion  $\text{Ag}_{\text{réseau}}^+$  qui s'y trouve vers un autre site interstitiel selon la même direction. Ce mécanisme est appelé "*mécanisme interstitiel colinéaire*".

**II - 4a)** Compléter, sur le document-réponse, la **Figure 3** représentant le déplacement d'un ion  $\text{Ag}^+$  en position interstitielle selon le mécanisme colinéaire.

**II - 4b)** Représenter dans un plan judicieusement choisi, la projection de l'orifice laissé libre par les ions  $\text{Cl}^-$ , supposés indéformables, et permettant le passage de  $\text{Ag}^+$ .

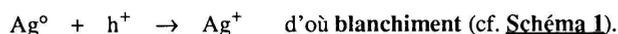
**II - 4c)** La taille de cet orifice (de l'ordre de 0,047 nm) est nettement inférieure au rayon ionique de  $\text{Ag}^+$ . Des propriétés physiques des ions, quelle est celle qui permet d'expliquer le mieux la migration effective des ions  $\text{Ag}^+$  ?

### III - Etude cinétique du blanchiment

Le processus de noircissement et de blanchiment fait intervenir les ions du cuivre, *présents uniquement en simple substitution d'ions*  $\text{Ag}_{\text{réseau}}^+$  : c'est-à-dire  $\text{Cu}^+$  introduits comme dopants, ainsi que les ions  $\text{Cu}^{2+}$  photoinduits qui en résultent.

Lorsque le verre photochrome est exposé à une irradiation lumineuse, le cuivre se trouve entièrement sous la forme de  $[\text{Cu}^{2+}, \text{V}_{\text{Ag}}]$ , donc associé à des lacunes d'argent  $\text{V}_{\text{Ag}}$  qui assurent l'électroneutralité du cristal.

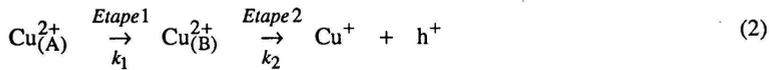
En revanche, lorsque l'exposition à l'irradiation cesse,  $[\text{Cu}^{2+}, \text{V}_{\text{Ag}}]$  revient à l'état de  $\text{Cu}^+$ , ce qui crée un défaut de charge négative, noté  $h^+$ . Ce défaut de charge migre alors vers les colloïdes d'argent  $\text{Ag}^0$  qui redonnent finalement  $\text{Ag}^+$  selon la réaction :



Par une méthode physique appropriée, il a été possible de mettre en évidence deux types d'ions  $[\text{Cu}^{2+}, \text{V}_{\text{Ag}}]$ , notés  $[\text{Cu}_{(\text{A})}^{2+}, \text{V}_{\text{Ag}}]$  et  $[\text{Cu}_{(\text{B})}^{2+}, \text{V}_{\text{Ag}}]$  ou plus simplement  $\text{Cu}_{(\text{A})}^{2+}$  et  $\text{Cu}_{(\text{B})}^{2+}$ , et de déterminer également leurs concentrations.

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

Le mécanisme de transformation de ces ions est le suivant :



où  $k_j$  désigne les constantes cinétiques,  $E_{a_j}$  les énergies d'activation associées ( $j = 1$  à  $3$ ).

**III - 1** Etablir, *sans le résoudre*, le système d'équations différentielles portant sur l'évolution des concentrations en  $\text{Cu}_{(A)}^{2+}$ ,  $\text{Cu}_{(B)}^{2+}$  et  $\text{Cu}^+$  en fonction de  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$  [cf. Equilibres (2) et (3)].

**III - 2** La résolution de ce système conduit à l'expression suivante de la concentration totale des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en fonction du temps (où  $D_1$  et  $D_2$  sont deux constantes et  $\alpha_1 = k_1 + k_3$  et  $\alpha_2 = k_2$ ) :

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{total}} = D_1 \exp(-\alpha_1 \cdot t) + D_2 \exp(-\alpha_2 \cdot t)$$

L'affinement des courbes expérimentales a permis d'obtenir  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  à différentes températures. Les représentations de  $\ln \alpha_1$  et  $\ln \alpha_2$  en fonction de  $1/T$  sont des droites de pentes égales respectivement à  $-5 \cdot 10^3$  et  $-4 \cdot 10^3$ . On admettra que  $E_{a_1}$  est peu différente de  $E_{a_3}$  [cf. Eq. (3) et Eq.(4)].

**III-2a)** Déterminer les valeurs numériques des énergies d'activation  $E_{a_1}$  et  $E_{a_2}$ .

**III-2b)** En comparant ces valeurs à l'énergie d'activation associée à la migration des défauts de charges négatives  $\text{h}^+$  et à celle associée à la migration des ions  $\text{Ag}_i^+$ , laquelle des deux propositions suivantes semble la plus réaliste ? Justifier.

**A-** le mécanisme de blanchiment est fortement gouverné par la migration de  $\text{Ag}_i^+$ .

**B-** le mécanisme de blanchiment est fortement gouverné par la migration des défauts de charge  $\text{h}^+$  migrant par saut de lacunes  $V_{\text{Ag}}$  ou autrement dit par saut d'ions argent de positions cationiques idéales en positions cationiques idéales adjacentes à travers une lacune d'argent (cf. **Figure 6**, document-réponse).

**III - 3** Les ions  $\text{Cu}_{(A)}^{2+}$  sont associés à des lacunes d'argent situées dans une direction [110], c'est-à-dire selon une diagonale d'une face de la maille cubique élémentaire, tandis que les ions  $\text{Cu}_{(B)}^{2+}$  sont associés à des lacunes d'argent dans une direction [010], c'est-à-dire selon une direction perpendiculaire à l'une des faces de la maille cubique élémentaire. Sur la **Figure 4a** est représentée la structure dans laquelle on trouve les ions  $\text{Cu}_{(A)}^{2+}$  (document-réponse).

Compléter la **Figure 4b** se rapportant aux ions  $\text{Cu}_{(B)}^{2+}$  (document-réponse).

**III - 4** On étudie dans cette question l'allure du diagramme énergétique des orbitales  $d$  des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

**III - 4a)** Quel serait le diagramme énergétique des orbitales  $d$  du cuivre, en position de substitution dans le cristal, dans des sites parfaitement octaédriques ?

**III - 4b)** En raison de la présence des lacunes  $V_{\text{Ag}}$ , la symétrie des sites n'est pas parfaitement octaédrique. Il en résulte un éclatement énergétique des niveaux des orbitales  $d$  du cuivre (cf **Figure 5**, document-réponse).

Les orbitales les plus hautes occupées de  $\text{Cu}_{(\text{A})}^{2+}$  et de  $\text{Cu}_{(\text{B})}^{2+}$  sont respectivement de la forme :

$$\Psi_0(\text{A}) = 0,95d_{z^2} - 0,29d_{x^2-y^2} \text{ assimilée par la suite à une orbitale } d_{z^2} \text{ pure ;}$$

$$\Psi_0(\text{B}) = -0,02d_{z^2} + 0,99d_{x^2-y^2} \text{ assimilée par la suite à une orbitale } d_{x^2-y^2} \text{ pure.}$$

Donner la structure électronique fondamentale des ions  $\text{Cu}_{(\text{A})}^{2+}$  et  $\text{Cu}_{(\text{B})}^{2+}$  en complétant la **Figure 5** (document-réponse).

*Remarque :* dans les deux cas, l'axe  $z$  pointe dans la direction de la lacune

**III - 5** Une étude cinétique plus approfondie a permis de montrer que ce sont principalement les défauts de charge  $h^+$  provenant des ions  $\text{Cu}_{(\text{A})}^{2+}$  [cf. Eq. (4)] qui sont responsables du blanchiment.

On cherche ici à montrer par une étude orbitale simplifiée que les défauts de charge  $h^+$  provenant des ions  $\text{Cu}_{(\text{A})}^{2+}$  sont effectivement mobiles. Dans la suite, on ne considère que les interactions entre orbitales frontières et on suppose que les orbitales de valence des ions chlorure sont profondes en énergie (ce qui conduit à négliger leurs interactions avec celles des autres ions).

Les diagrammes orbitales avant et après le saut de la lacune ont été établis sur les **Figures 6a et 6b** (document-réponse), dans le cas des ions  $\text{Cu}_{(\text{A})}^{2+}$ .

**III - 5a)** Indiquer l'occupation électronique des orbitales moléculaires avant et après le saut de la lacune  $V_{\text{Ag}}$  sur les **Figures 6a et 6b** (document-réponse).

Justifier brièvement le résultat en rappelant la configuration électronique des ions.

**III - 5b)** Sur quel ion (cuivre ou argent) se trouve localisé essentiellement le défaut de charge négative  $h^+$  avant et après migration de la lacune ?

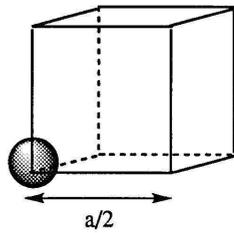
[On considérera que  $h^+$  se situe sur l'orbitale atomique ou moléculaire remplie à 1 électron].

**III - 5c)** Donner l'équation-bilan correspondant au saut de la lacune. Comment expliquer la grande mobilité des défauts de charges générés par les ions  $\text{Cu}_{(\text{A})}^{2+}$  ?

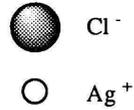
**Fin de l'énoncé**

**Document-réponse à rendre avec la copie**

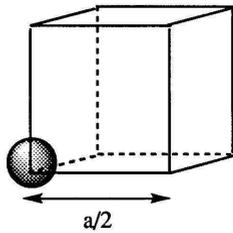
I-2



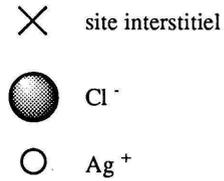
**Figure 1 :** maille élémentaire de AgCl  
(à compléter)



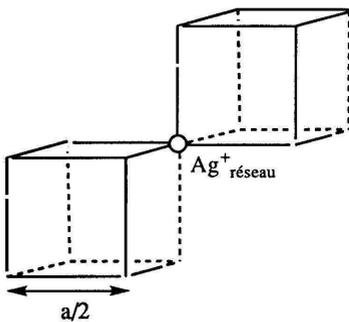
II - 1b)



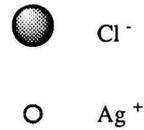
**Figure 2 :** position des sites interstitiels  
(à compléter)



II - 4a) Dans un but de simplification, *seuls seront représentés les ions chlorure* (tous sont fixes) ainsi que l'ion Ag<sup>+</sup> qui migre.

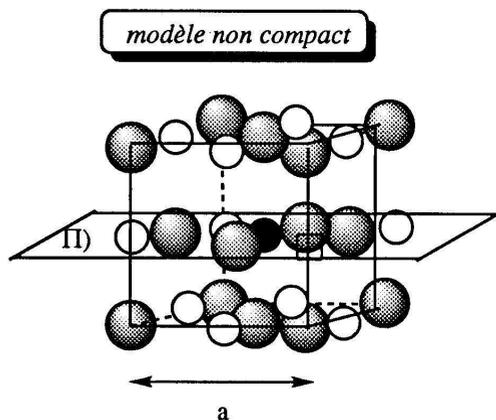


**Figure 3 :** déplacement suivant  
(à compléter) le mécanisme *colinéaire*

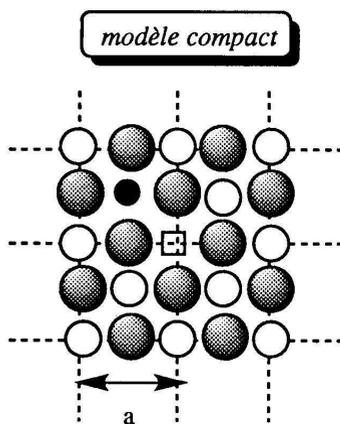


J. 0999-B

III - 3) Structures dans lesquelles se trouvent les ions  $\text{Cu}_{(\text{A})}^{2+}$  et  $\text{Cu}_{(\text{B})}^{2+}$

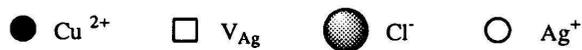


**Figure 4a** : Cas de  $\text{Cu}_{(\text{A})}^{2+}$



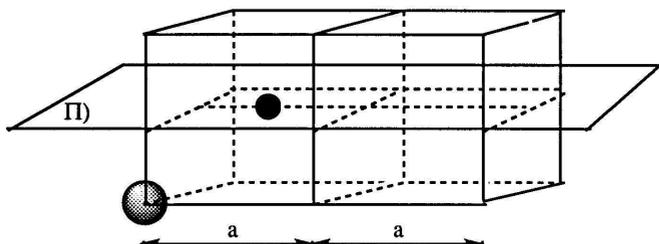
Répartition des ions et de la lacune  $\text{V}_{\text{Ag}}$  dans le plan  $\Pi$

**Figure 4a2**



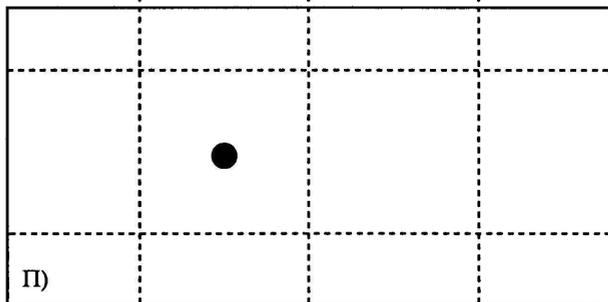
*Remarque : les échelles sont différentes entre les deux figures pour plus de clarté*

**Figure 4b :** cas de  $\text{Cu}_{(B)}^{2+}$



**Figure 4b1**

(à compléter)



Répartition des ions  
et des lacunes  $V_{Ag}$   
dans le plan  $\Pi$

a

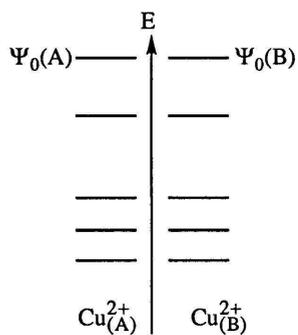
**Figure 4b2**

(à compléter)

**Figure 4 :** Structures accueillant les ions  $\text{Cu}_{(A)}^{2+}$  et  $\text{Cu}_{(B)}^{2+}$



III-4b)



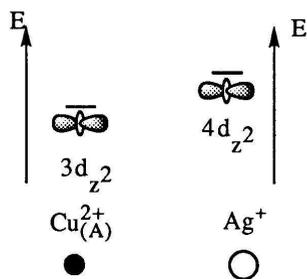
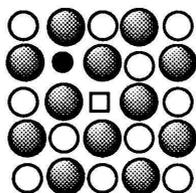
**Figure 5 :**  
Diagramme énergétique  
des orbitales  $d$  des ions  
 $\text{Cu}_{(A)}^{2+}$  et  $\text{Cu}_{(B)}^{2+}$

(à compléter)

Tournez la page S.V.P.

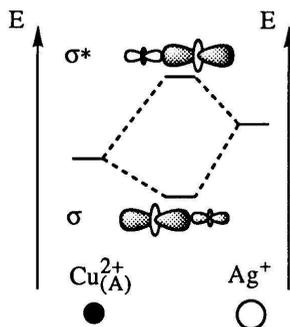
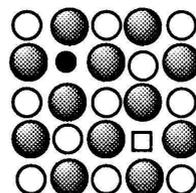
III-5a) :

**Figure 6a :**  
Avant le saut de  $V_{Ag}$



(à compléter)

**Figure 6b :**  
Après le saut de  $V_{Ag}$



(à compléter)

$$\sigma^* = \alpha' \cdot 3d_{z^2} - \beta' \cdot 4d_{z^2}$$

$$0 < \alpha' \ll \beta'$$

$$\sigma = \alpha \cdot 3d_{z^2} + \beta \cdot 4d_{z^2}$$

$$0 < \beta \ll \alpha$$