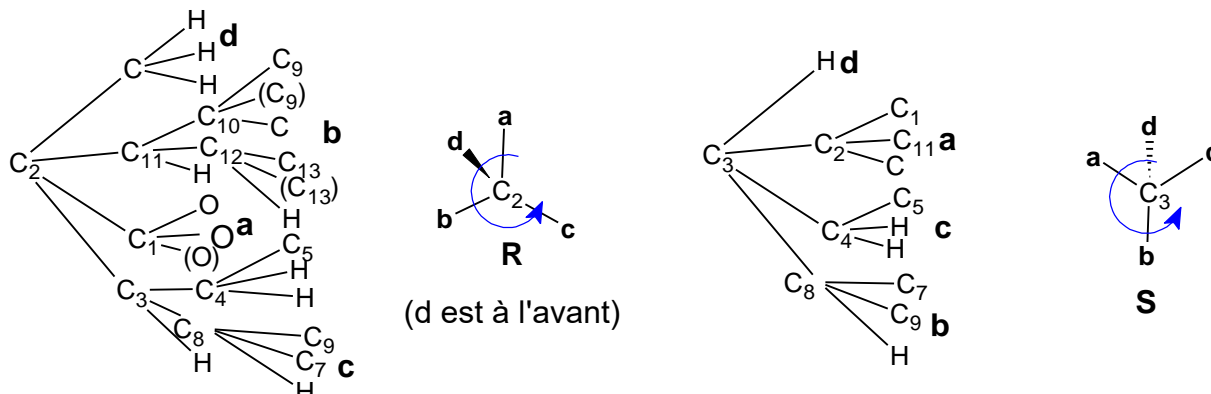
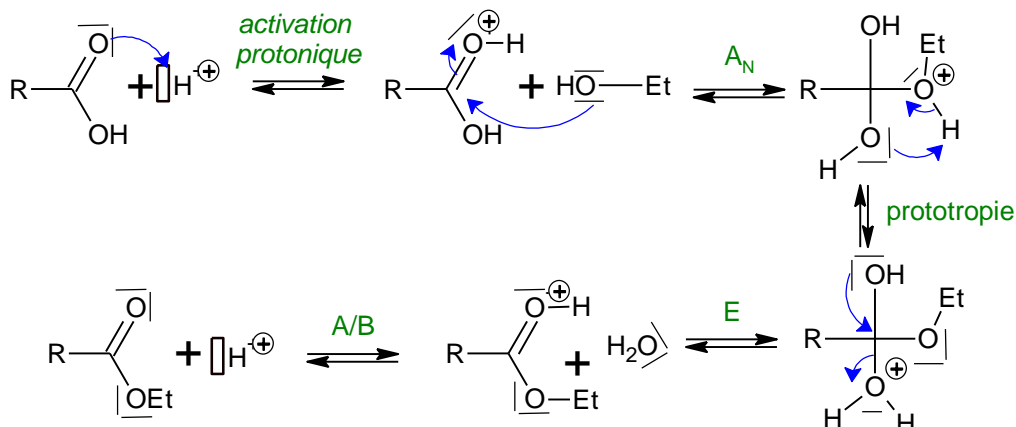


## Partie 1 : mines-ponts 2025

1. On applique les règles CIP



## 2. Estérification de Fisher Classique :



**3. Bilan  $6 + 2 \text{ EtOH} \rightleftharpoons 7 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ , EtOH est le solvant  $\Rightarrow$  en large excès  $\Rightarrow$  **6** est limitant**  
**Calcul des quantités de matière :**

$$n_6 = \frac{m_6}{M_6} = \frac{6.7}{4 \times 12 + 5 \times 16 + 6 \times 1} = \frac{6.7}{134} = 0.050 \text{ mol}$$
$$n_7 = \frac{m_7}{M_7} = \frac{8.6}{8 \times 12 + 5 \times 16 + 14 \times 1} = \frac{8.6}{190} \approx 0.045 \text{ mol}$$

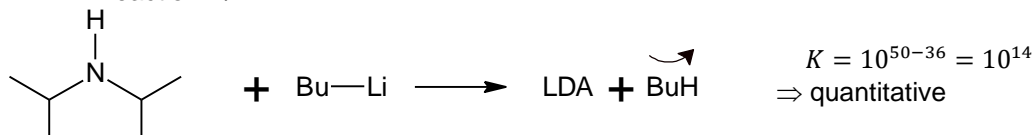
$$\Rightarrow \rho = \frac{\xi_{réel}}{\xi_{max}} \times 100 = \frac{n_7}{n_6} \times 100 = 90\%$$

Le rendement classique avec un alcool primaire est de 67%. On a donc fait un **déplacement d'équilibre** en utilisant **l'alcool en excès**

L'utilisation d'un **Dean-Stark** peut aussi être proposée mais il faut alors un solvant adapté dont l'énoncé ne parle pas (cyclohexane ou toluène).

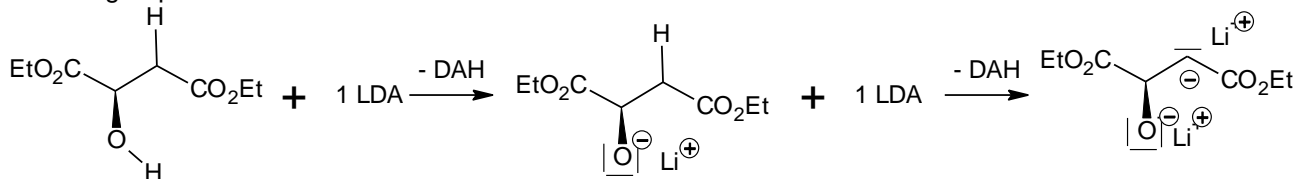
On a aussi utilisé de l'**acide sulfurique quasi-pur** afin de ne pas introduire de l'eau dans le milieu.

#### 4. Réaction A/B :



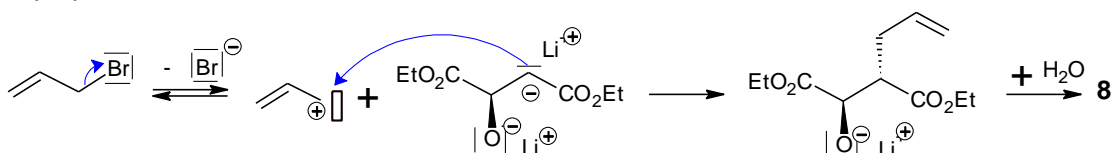
Le BuLi est une bonne base et un assez bon nucléophile qui pourrait réagir par  $A_N$  sur l'esther (comme les RMgX) alors que la LDA est une bonne base et un mauvais nucléophile car très encombrée.

5. Le H le plus acide est celui de l'alcool, il faut donc 2 équivalents de LDA pour arracher le H en  $\alpha$  du groupe Électro attracteur



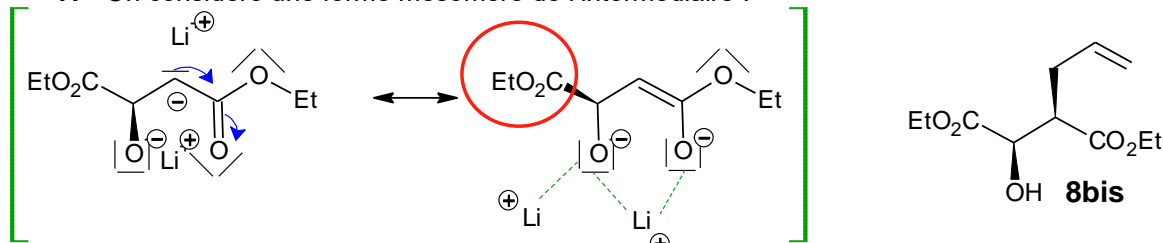
6. Pour passer de **7** à **8**, on a une C-alkylation, donc une S<sub>N</sub> de l'intermédiaire sur le dérivé halogéné. Le R-Br est primaire mais allylique donc le carbocation est stabilisé par effet +M de -CH=CH<sub>2</sub>.

On propose une S<sub>N</sub>1 :



Rmq : le solvant étant aprotique, il est possible qu'une partie du mécanisme passe par une S<sub>N</sub>2.

7. On considère une forme mésomère de l'intermédiaire :



La face de l'énol qui porte le groupe -CO<sub>2</sub>Et est plus encombrée, l'A<sub>E</sub> se fait donc préférentiellement de l'autre côté, cad par l'arrière. On observe ainsi une **diastéréosélectivité faciale**.

Le composé minoritaire **8bis** est un diastéréoisomère de **8** : seul le C\* créé est inversé.

8. Il faut faire une réduction totale des fonctions ester en alcool primaire

Le réactif **9** est donc **LiAlH<sub>4</sub>** : COP 1) **LiAlH<sub>4</sub>**, THF 2) **H<sup>+</sup>**, H<sub>2</sub>O

9.

| H               | I | Voisins et J  | Multiplet attendu        | Attribution ppm |
|-----------------|---|---|--------------------------|-----------------|
| H <sub>a</sub>  | 2 | 1 H <sub>b</sub>  | d                        | 3.70-4.00*      |
| H <sub>b</sub>  | 1 | 1 H <sub>c</sub> + 2 H <sub>a</sub>                                       | dt ou td ou quad         | 3.70-4.00*      |
| H <sub>c</sub>  | 1 | 2 H <sub>f</sub> + 1 H <sub>b</sub> + 2 H <sub>d</sub>                    | ttd ou dtt ou tdt ou hex | 1.62-2.42*      |
| H <sub>d</sub>  | 2 | 1 H <sub>c</sub> (6-8Hz)  | d                        | 3.70-4.00*      |
| H <sub>e</sub>  | 1 | 0   | s                        | 5.48            |
| H <sub>f</sub>  | 2 | 1 H <sub>g</sub> + 1 H <sub>c</sub> (6-8Hz)                               | dd ou t                  | 1.62-2.42*      |
| H <sub>g</sub>  | 1 | 1H <sub>h</sub> (13-18Hz) + 1 H <sub>h'</sub> (8-12Hz) + 2 H <sub>f</sub> | ddt                      | 5.79            |
| H <sub>h</sub>  | 1 | 1H <sub>h'</sub> (0-3Hz) + 1 H <sub>g</sub> (13-18Hz)                     | dd ou d                  | 5.06            |
| H <sub>h'</sub> | 1 | 1H <sub>h</sub> (0-3Hz) + 1H <sub>g</sub> (8-12Hz)                        | Dd ou d                  | 5.05            |
| H <sub>i</sub>  | 1 | 0   | s (large car protique)   | 4.20            |
| H <sub>Ph</sub> | 5 | Entre eux   | m                        | 7.15-7.55       |

\*Les protons f et c sont moins déblindés car plus éloignés des O

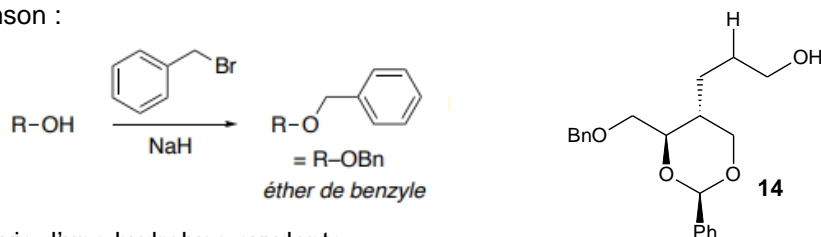
Rmq : finalement J<sub>hh'</sub> = 0 Hz

attribution

| δ (ppm) | 1.62-2.42 | 3.70-4.00 | 4.20 | 5.05 | 5.06 | 5.48 | 5.79 | 7.15-7.55 |
|---------|-----------|-----------|------|------|------|------|------|-----------|
| H       | c, f      | a, b, d   | i    | h'   | h    | e    | g    | -Ph       |

10. On identifie la protection de l'alcool R-OH par un éther benzylique R-OBn

On propose une réaction de Williamson :



11. C'est une hydroboration suivie d'une hydrolyse oxydante.

Elle suit la **régiosélectivité ANTI-Markovnikov** : elle est dictée par un contrôle stérique : le bore se fixe sur le C le moins encombré pour former un alkylborane qui sera ensuite oxydé en alcool.

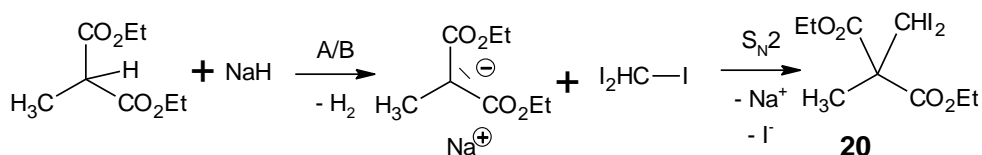
Le **thiosulfate est un réducteur qui permet de réduire l'excès d'eau oxygénée**, cela évite la potentielle oxydation de l'alcool en aldéhyde et éventuellement en acide carboxylique.

12. **14**→**16** : protection de la fonction alcool par un éther silylé cf document 1 : **15** : **TBSCl** : (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl dans Et<sub>3</sub>N

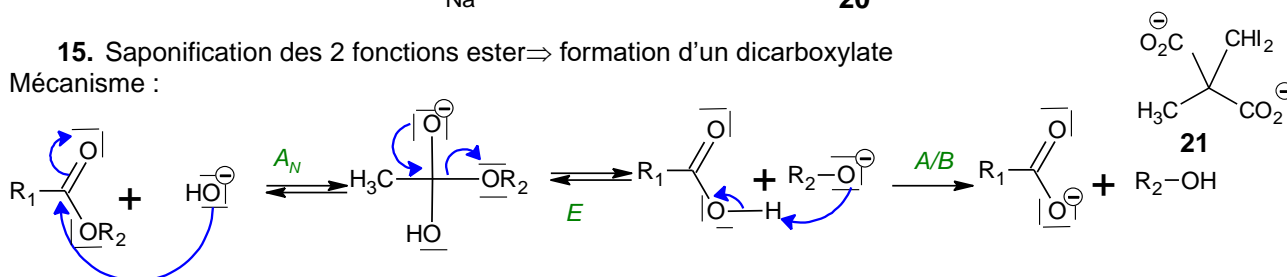
**16**→**18** : déprotection de la fonction éther de benzyl : cf document 1 : **16** : **H<sub>2</sub>** sur Pd/C

13. **18**→**4** : **oxydation ménagée** de la fonction alcool en aldéhyde.

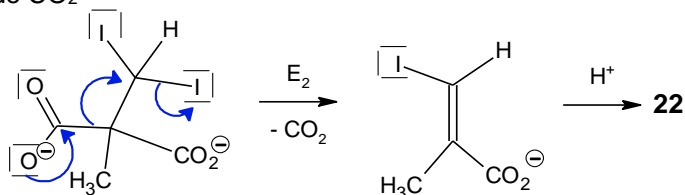
14. **C-alkylation d'un β-diester** (analogie avec la C-alkylation des cétones) via un mécanisme S<sub>N</sub>2.



15. Saponification des 2 fonctions ester  $\Rightarrow$  formation d'un dicarboxylate  
Mécanisme :



16. Dégagement de  $\text{CO}_2$

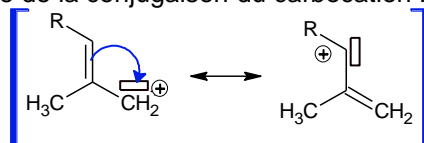


17.

| Etape                   | A   | B   | D   |
|-------------------------|---|---|---|
| NOM                     | AO  | Echange de ligands                                    | ER  |
| $\Delta n_o(\text{Pd})$ | $0 \rightarrow +II$<br>$\Rightarrow \Delta n_o = +II$ | $+II \rightarrow +II$<br>$\Rightarrow \Delta n_o = 0$ | $+II \rightarrow 0$<br>$\Rightarrow \Delta n_o = -II$ |

18. On peut proposer 3 méthodes :

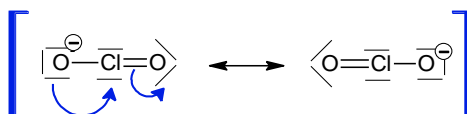
- Par ajout de HBr :  $\mathbf{24} + \text{HBr} \rightarrow \mathbf{25} + \text{H}_2\text{O}$ , mais on a un risque d'addition sur la fonction alcène et par ailleurs un risque régiosélectivité à cause de la conjugaison du carbocation : présence de 2 sites électrophiles



- Par activation par un ester sulfonique puis  $\text{S}_\text{N}$  avec Br : 1) TsCl, pyr ; 2) NaBr on a le même risque de présence de 2 sites électrophiles. Cependant les conditions basiques interdisent la réaction avec l'alcène.
- Par un agent bromurant  $\text{PBr}_3$  :  $\text{PBr}_3 + 3 \text{ROH} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3 \text{RBr}$

Le mieux serait certainement les 2 dernières méthodes.

19.  $\text{ClO}_2^-$   $N_v = 7 + 2 \times 6 + 1 = 20 \Rightarrow$  10 doublets à placer : avec octet pour O et charge - sur le O plus électronégatif si possible

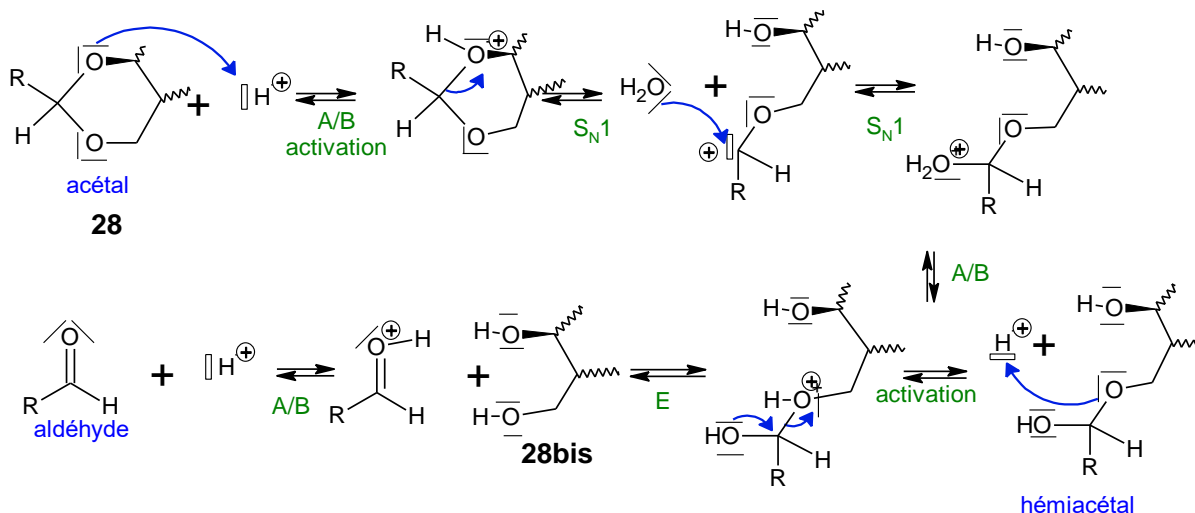


20. Il faut solubiliser **les sels ioniques**  $\text{NaClO}_2$  et  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  dans un solvant ionisant et dispersant :  $\text{H}_2\text{O}$ .

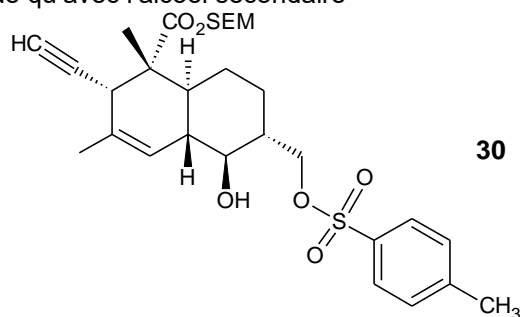
Il faut aussi solubiliser **27** et le 2-méthylbut-2-ène : solvant organique polaire :  $t\text{BuOH}$

Le mélange des 2 solvants permet de **solubiliser tous les réactifs**.

21. Hydrolyse acide des acétals



22. La formation de l'ester sulfonique est **sensible à l'encombrement stérique** : la réaction avec l'alcool primaire est plus rapide qu'avec l'alcool secondaire



23. Le passage de 30→31 correspond à une réduction par  $S_N2$  d'un hydruure sur 30.

On ne **peut pas utiliser NaH**, car  $H^-$  est un **mauvais nucléophile** : les  $e^-$  sont peu polarisables car trop proches du noyau. NaH est donc une **excellente base qui va déprotoner l'alcool** (ce que l'on ne souhaite pas) mais un très mauvais nucléophile.

A l'inverse  $NaBH_4$  possède des hydruures beaucoup plus polarisables donc assez bon nucléophiles mais c'est une base « lente ».

## Partie II : G2E 2020

24. On se place à la limite de précipitation de  $Fe(OH)_{2(s)}$ , pour laquelle  $K_s(Fe(OH)_2)$  est vérifié, et où par conservation de la matière  $[Fe^{2+}] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le produit de solubilité de  $Fe(OH)_{2(s)}$  se met sous la forme :

$$K_s(Fe(OH)_2) = [Fe^{2+}] \cdot [HO^-]^2 \text{ et } [H_3O^+] = K_e \cdot \sqrt{\frac{[Fe^{2+}]}{K_s(Fe(OH)_2)}}$$

$$\text{Et ainsi : } pH = pK_e + \frac{1}{2} \cdot (-\log([Fe^{2+}]) - pK_s(Fe(OH)_2)) = 14 + \frac{1}{2} \cdot (-\log(3,0 \cdot 10^{-4}) - 15,1)$$

$$pH = 14 + \frac{1}{2} \cdot \left( -\frac{\ln(3)}{\ln(10)} + 3 - 15,1 \right) \approx 14 + \frac{1}{2} \cdot \left( -\frac{1,1}{2,3} + 3 - 15,1 \right) \approx 14 + \frac{1}{2} \cdot (-0,5 + 3 - 15,1) = 8,1 = pH_{lim}$$

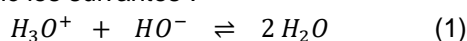
25. Au cours du temps, on remarque que la concentration en ions  $Fe^{2+}$  libres augmente, alors que celle en ions  $Cu^{2+}$  libres diminue. Les ions  $Cu^{2+}$  libres sont donc piégés sous forme de sulfure solide  $CuS$ , alors que les ions  $Fe^{2+}$  libres sont libérés en milieu acide par protonation de  $Fe(OH)_2$ .

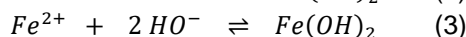
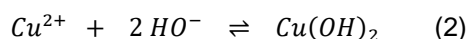
On en déduit donc que le  $CuS$  est moins soluble que  $FeS$ , et par conséquent que  **$pK_s(CuS) > pK_s(FeS)$** .

26. Au cours du temps, les bactéries sulfato-réductrices produisent des ions sulfates qui vont réagir avec les ions  $Cu^{2+}$  pour donner  $CuS$ , qui est le sulfure métallique le moins soluble et donc le premier à précipiter. La concentration molaire en  $Cu^{2+}$  diminue donc au cours du temps. A contrario, comme le pH est de 3,6 donc sous la limite de précipitation de l'hydroxyde  $Fe(OH)_2$ , celui-ci se dissout et libère des ions  $Fe^{2+}$ , ce qui permet d'interpréter l'augmentation de la concentration molaire en  $Fe^{2+}$ .

27. Les solutions dosées contiennent toutes les mêmes espèces avant dosage :  $H_3O^+$  ;  $Cu^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ . Les solides  $CuS$  et  $Fe(OH)_2$  ne sont pas transférés puisque la solution est titrée après filtration.

Les réactions de titrage sont donc les suivantes :





Ceci correspond bien à l'existence des 2 points anguleux : Apparition du 1<sup>er</sup> cristal de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  à  $\text{Veq}_1$  et apparition du 1<sup>er</sup> cristal de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  à  $\text{Veq}_2$ .

28. D'après les données fournies,  $\text{pKs}(\text{Cu}(\text{OH})_2) > \text{pKs}(\text{Fe}(\text{OH})_2)$ . L'hydroxyde de cuivre est donc moins soluble que l'hydroxyde de fer. Le solide  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  précipite donc avant le solide  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

On en déduit donc que :

- entre 0 et  $\text{Veq}_1$  : réaction (1)
- entre  $\text{Veq}_1$  et  $\text{Veq}_2$  : réaction (2)
- entre  $\text{Veq}_2$  et  $\text{Veq}_3$  : réaction (3)

Donc la 2<sup>e</sup> équivalence correspond au début de (3) donc de la précipitation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , et à la fin de (2) donc de la précipitation de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

La 3<sup>e</sup> équivalence correspond donc à la fin de précipitation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

29. Entre les volumes  $\text{Veq}_1$  et  $\text{Veq}_2$  sont donc titrés les ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution, et entre les volumes  $\text{Veq}_2$  et  $\text{Veq}_3$  sont titrés les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en solution.

On en déduit donc les relations :

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{c(\text{HO}^-) \cdot (\text{Veq}_2 - \text{Veq}_1)}{2 \cdot V_0} = \frac{10^{-3} \cdot (2,9 - 1,3)}{2 \cdot 5} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{c(\text{HO}^-) \cdot (\text{Veq}_3 - \text{Veq}_2)}{2 \cdot V_0} = \frac{10^{-3} \cdot (5,9 - 2,9)}{2 \cdot 5} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Il s'agit donc effectivement de la solution initiale.

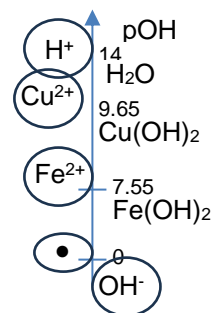
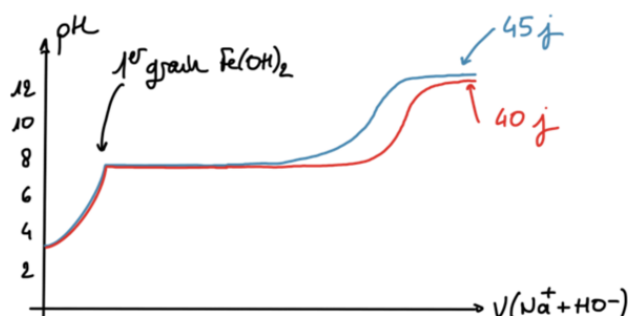
30. Au fur et à mesure du temps, l'évolution des concentrations évoquée à la question 2. conduit à une diminution de  $(\text{Veq}_2 - \text{Veq}_1)$  et à une augmentation de  $(\text{Veq}_3 - \text{Veq}_2)$ . On en déduit que l'évolution temporelle des courbes se fait dans l'ordre bleue < rouge < verte < violette.

31. La quantité d'acide n'a pas changé, puisque le milieu est tamponné : le volume équivalent  $\text{Veq}_1$  ne varie donc pas.

Au-delà de 35 jours, il n'y a plus d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution (document 1) : il n'y a donc plus de volume équivalent  $\text{Veq}_2$ . En effet la réaction  $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CuS}$  est terminée.

D'après l'énoncé : « Les précipités formés lors de l'action des bactéries sont  $\text{CuS}$  (s) et  $\text{FeS}$  (s). Les valeurs des produits de solubilité ( $\text{pKs}$ ) de ces deux précipités sont suffisamment écartées pour que les précipitations ne soient pas simultanées. », comme  $\text{Cu}^{2+}$  a fini de précipiter sous forme de  $\text{CuS}$ , c'est au tours de  $\text{Fe}^{2+}$ .

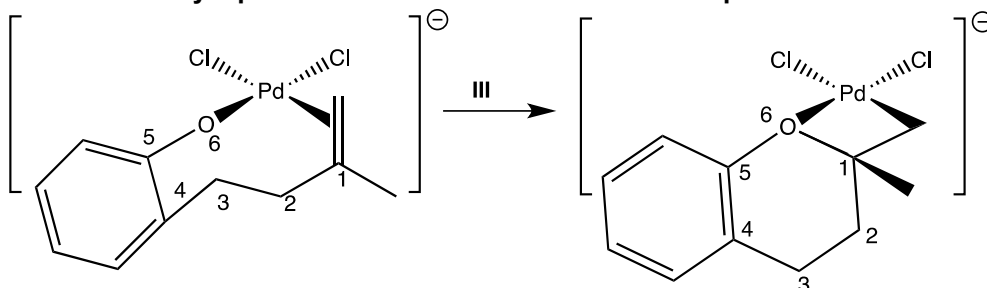
Les ions sulfure vont donc précipiter maintenant avec les ions  $\text{Fe}^{2+}$  issus de la dissolution de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  en milieu acide. Entre la courbe correspondant au 40<sup>ème</sup> jour et celle correspondant au 45<sup>ème</sup> jour, la seule différence est donc que la quantité de matière d'ion  $\text{Fe}^{2+}$  dans le filtrat : au 45<sup>ème</sup> jour, il reste moins d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  qu'au 40<sup>ème</sup> jour car une partie d'entre eux a été précipitée sous forme de  $\text{FeS}$ . On en déduit l'allure des deux courbes :



## PARTIE II

32. D'après le cycle catalytique, Pd doit s'oxyder dans la première étape. Visiblement  $\text{O}_2$  ne peut pas l'oxyder, alors on introduit  $\text{CuCl}_2$  qui oxyde Pd en se réduisant en  $\text{CuCl}$  (cuivre I) qui est lui-même réoxydé en  $\text{CuCl}_2$  (cuivre II) par  $\text{O}_2$ . C'est le petit cycle catalytique qu'on voit en haut à droite du grand cycle.

33. L'étape V correspond à l'élimination **NON réductrice** (ou désinsertion) et l'étape VI est une **étape de migration en position 2 ou insertion 1,2**.
34. Variation du nombre d'oxydation de Pd : dans le réactif, il y a 3 ligands anioniques, dans le produit aussi, le n.o. ne varie donc pas,  **$\Delta n_o = 0$** . (il vaut +II dans chaque complexe).
35. Le ligand L\* est un ligand chiral, ainsi la réaction passe par des intermédiaires diastéréoisomères qui ont des réactivités différentes. La réaction s'oriente vers la formation d'un seul énantiomère : **grâce à L\*, elle est énantiosélective** : on parle d'**induction asymétrique**.
36. L'étape élémentaire V nécessite l'élimination d'un atome d'hydrogène sur le C porteur de la fonction alcool. **Or il n'y a pas de H à éliminer lié à l'atome de C<sub>1</sub> portant l'O.**



37. Réaction considérée :  $C_2H_4(g) + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CH_3CHO(g)$ . Il y a diminution du nombre de moles de gaz au cours de la réaction, l'augmentation de pression entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens direct, d'après la loi de le Chatelier. Pour le démontrer :  $Q_r = \frac{P_{CH_3CHO} \sqrt{P^o}}{P_{C_2H_4} \sqrt{P_{O_2}}} = \frac{n_{CH_3CHO} \sqrt{n_{tot}}}{n_{C_2H_4} \sqrt{n_{O_2}}} \sqrt{\frac{P^o}{P}}$ . Si on augmente  $P$ , alors  $Q_{rf} < Q_r = K_f = K_f^o$ . Donc  $\Delta rG_f = RT \ln Q_f / K_f < 0$ , or le principe d'évolution stipule que  $\Delta rG_d \xi \leq 0 \Rightarrow d\xi > 0$ . L'équilibre se déplace dans le **sens direct**. On retrouve bien le résultat de la loi de modération.
38. L'enthalpie de la réaction est fournie et vaut  $-218 \text{ kJ.mol}^{-1}$  : la réaction est donc exothermique. Or la relation de Van't Hoff donne :  $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2} < 0$  donc  $K$  est une fonction décroissante de  $T$ . **Si on augmente  $T$**   $K_f < K_i = Q_i = Q_f \Rightarrow \Delta rG_f = RT \ln Q_f / K_f > 0$ , or le principe d'évolution stipule que  $\Delta rG_d \xi > 0 \Rightarrow d\xi < 0$ . L'équilibre se déplace dans le **sens indirect**  $\Rightarrow$  il vaut mieux travailler à basse  $T$  du point de vue thermodynamiquement. **Il ne faut pas une température trop élevée pour la thermodynamique mais suffisamment élevée pour que la cinétique de la réaction soit assez rapide**. Le choix de  $120-130^\circ\text{C}$  paraît raisonnable.
39. D'après l'énoncé il y a 8 électrons dans  $ML_3$  et 2 électrons dans l'éthène, ce qui fait 10 électrons donc 5 orbitales atomiques occupées : **de  $\Phi_1$  à  $\Phi_5$** .  
Lors de l'interaction entre la HO de l'éthène et l'OM du bloc d la plus haute, il y a alors transfert d'une partie des e- de la  $\pi$  de l'éthène vers cette OM d vide : on dépeuple la  $\pi$  liante CC  $\Rightarrow$  on affaiblie cette liaison  
Lors de l'interaction entre la BV de l'éthène et la 4<sup>ème</sup> OM du bloc d, il y a alors transfert d'une partie des e- la 4<sup>ème</sup> OM du bloc d vers la  $\pi^*$  de l'éthène : on peuple la  $\pi$  antiliante CC  $\Rightarrow$  on affaiblie cette liaison  
**Ces 2 interactions montrent un affaiblissement de la liaison  $\pi(CC)$  de l'éthène et donc un allongement de cette liaison.**  
Rmq :  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  correspondent aux interactions liantes entre les orbitales considérées, attention à la dissymétrie  $\Phi_1$  est plus développée sur la  $\pi_{CC}$  et  $\Phi_2$  (donation) sur la d (rétrodonation) :



40. On a considéré Cl<sup>-</sup> comme un ligand sigma donneur uniquement, alors qu'il est sigma donneur mais aussi  **$\pi$  donneur**.

## PARTIE IV : MINES-PONTS 2019

41. L'absorption d'une radiation électromagnétique appartenant au domaine UV-visible provoque une transition entre **deux niveaux électroniques de valence**. Au contraire de la caféine, le bleu de méthylène possède un système conjugué très étendu, ses orbitales moléculaires haute occupée et basse vacante sont donc relativement proches en énergie, la radiation permettant la transition électronique appartiendra donc au visible alors qu'elle appartiendra aux ultraviolets pour la caféine. On parle d'**effet bathochrome** :  **$\Delta E \searrow \Rightarrow \lambda \nearrow$** .

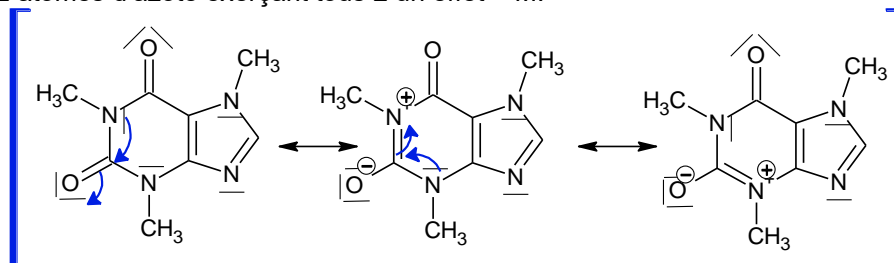
42. L'absorbance est donnée par  $A = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) \geq 0$

Avec  $I_0$  l'intensité du rayon incident et  $I_t$  l'intensité du rayon transmis.

Dans le cas où une seule espèce chimique de concentration  $C$  absorbe à la longueur d'onde  $\lambda$  la loi de Beer-Lambert s'écrit :  $A = \varepsilon_\lambda \ell C$

Avec  $\varepsilon_\lambda$  le coefficient d'extinction molaire et  $\ell$  la longueur de cuve. Cette loi est valable dans le cas d'une solution limpide, pour des concentrations peu élevées, et une lumière parfaitement monochromatique.

43. On peut supposer que le site de la caféine pouvant se complexer au bleu de méthylène est l'atome d'oxygène portant la charge partielle négative la plus grande. C'est celui porté par l'atome de carbone lié aux 2 atomes d'azote exerçant tous 2 un effet + M.



44. On observe que la complexation s'accompagne d'une augmentation de la longueur d'onde d'absorption maximale. La complexation s'accompagne donc d'une modification conséquente à la structure électronique. On peut donc penser que l'interaction entre le bleu de méthylène et la caféine est relativement intense.

45. Pour étudier la complexation il faut choisir une longueur d'onde de travail pour lesquelles l'absorbance est très différente entre forme complexée et non complexée. On pourra prendre  $\lambda_T = 690 \text{ nm}$ .

46.

|    | $BM^+$      | + | $L$          | = | $BML^+$ |
|----|-------------|---|--------------|---|---------|
| EI | $CBM^+$     |   | $CL$         |   | 0       |
| EF | $CBM^+ - X$ |   | $CL - X$     |   | X       |
| EF | $CBM^+ - X$ |   | $\approx CL$ |   | X       |

Car  $CL \ll CBM^+$

A l'équilibre :  $K = \frac{[BML^+][C^0]}{[BM^+][L]}$  et  $[BM^+] + [BML^+] = C_{BM^+}$

$$\Rightarrow K = \frac{[BML^+][C^0]}{(C_{BM^+} - [BML^+])C_L} \Rightarrow [BML^+] = \frac{K \times C_{BM^+} \times C_L}{C^0 + K \times C_L} \text{ et } [BM^+] = C_{BM^+} - [BML^+] = \frac{C^0 \times C_{BM^+}}{C^0 + K \times C_L}$$

$$47. A = \varepsilon_{BM^+} \ell [BM^+] + \varepsilon_{BML^+} \ell [BML^+] = \frac{\ell \times C_{BM^+}}{C^0 + K \times C_L} (\varepsilon_{BM^+} C^0 + \varepsilon_{BML^+} K C_L) \text{ et } A_0 = \varepsilon_{BM^+} \ell C_{BM^+}$$

$$\text{Donc } A - A_0 = \frac{\ell \times C_{BM^+}}{C^0 + K \times C_L} (\varepsilon_{BML^+} C^0 + \varepsilon_{BML^+} K C_L - \varepsilon_{BM^+} C^0 - \varepsilon_{BM^+} K C_L)$$

$$\text{Soit } A - A_0 = \frac{\ell C_{BM^+} K C_L}{C^0 + K \times C_L} (\varepsilon_{BML^+} - \varepsilon_{BM^+})$$

$$\text{Et } \frac{1}{A - A_0} = \frac{1}{(\varepsilon_{BML^+} - \varepsilon_{BM^+}) \ell C_{BM^+}} \times \left(1 + \frac{C^0}{K C_L}\right) = \text{cste} \left(1 + \frac{C^0}{K C_L}\right)$$

$$48. \text{D'après l'équation de la droite : cste} = 1.45 \quad \text{et} \quad \text{cste} \frac{C^0}{K} = 8.59 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Et } K = \frac{1.45 \times C^0}{8.59 \cdot 10^{-3}} \approx 1.7 \cdot 10^2$$

La valeur obtenue, relativement élevée, montre que le complexe est stable et c. Et confirme que l'interaction entre le bleu de méthylène et la caféine est relativement intense.

49. D'après le document de l'utilisation du dioxyde de carbone présente par rapport aux autres solvants classiques de nombreux avantages il est non toxique non polluant et non inflammable. Il peut être utilisé à de faibles températures.

50. Pour extraire sélectivement la caféine tout en préservant la teneur en catéchine tout en préservant la teneur en catéchine EGCG du thé vert, il faut se placer dans des conditions telles que :

- Le paramètre de solubilité de la caféine est le plus proche possible du paramètre de solubilité du solvant :  $\delta_{caf} \approx \delta_{solvant}$
- Le paramètre de solubilité de la catéchine et la plus éloignée possible du paramètre de solubilité du solvant  $\delta_{EGCG} \neq \delta_{solvant}$

D'après le document 3 ces conditions optimales sont :

- Une température relativement faible T autour de 25°C
- Une pression relativement élevée proche de 400 bars par exemple
- Une teneur massique en eau relativement élevée proche de 7% par exemple

On peut également raisonner sur le rendement d'extraction. Pour réaliser une extraction optimale il faut que le rendement d'extraction soit le plus faible possible pour la catéchine et le plus grand possible pour la caféine.

On veut une très bonne sélectivité et un bon rendement d'extraction de la caféine :

D'après le document 4 :



- Une température relativement faible T autour de 50°C : meilleure sélectivité mais rendement d'extraction un peu plus faible  $\Rightarrow$  T compromis
- Une pression relativement élevée proche de 400 bars par exemple et une teneur massique en eau relativement élevée proche de 7% par exemple : meilleure sélectivité et meilleur rendement

D'après le document 5 :

Les conditions optimales par voie classique : les sélectivités sont toutes  $< 1 \Rightarrow$  on extrait plus d'ECGC que de caféine  $\Rightarrow$  mauvaise technique.

On propose donc : utilisation de CO<sub>2</sub> supercritique à 50°C sous 400 bar et avec une teneur en eau de 7%.

**On obtient un rendement d'extraction d'environ 60% et une sélectivité  $S=60/30 = 2$**

51. Teneur en eau : La molécule de dioxyde de carbone est apolaire alors que la molécule d'eau est polaire. En ajoutant de l'eau au solvant d'extraction, on augmente la solubilité de la caféine, molécule polaire de petite taille (chaîne carbonée) et on diminue celle de l'EGCG molécule pouvant développer des interactions par liaison hydrogène mais possédant un squelette carboné de grande taille.
52. En se plaçant à une température de 50° sous une pression de 400 bars et avec une teneur massique en eau de 7% qui sont d'après le document 4 les conditions expérimentales optimales on obtient à partir de 100 g de dés par exemple :  $m = \text{teneur dans le thé (doc 1)} \times m_{\text{thé}} \times \text{rendement}$ 
  - $32.9 \cdot 10^{-3} \times 100 \times 0.60 = 2.0 \text{ g de caféine}$
  - $122.8 \cdot 10^{-3} \times 100 \times 0.30 = 3.7 \text{ g d'EGCG}$