

---

# 38<sup>ième</sup> Olympiade internationale de chimie

Épreuve de sélection française

Corrigé

---

## Première partie

# En route vers la callystatin A

## 1 Préliminaires

1. La callystatin A est chirale car la molécule n'est pas superposable à son image spéculaire. Elle possède 6 atomes de carbone asymétriques dont les configurations sont indépendantes, ainsi que 4 doubles liaisons C=C stéréogènes. La molécule naturelle possède par conséquent  $2^{10} - 1$  stéréoisomères de configuration (elle n'est pas comptée) dont un énantiomère et  $2^{10} - 2$  diastéréoisomères.
2. Une synthèse énantiosélective de molécules chirales conduit à l'un des énantiomères du composé de façon majoritaire (si possible très majoritaire). Une synthèse diastéréosélective permet d'obtenir majoritairement un des diastéréoisomères du composé voulu.
3. Les sucres (hexoses) et les acides  $\alpha$ -aminés font partie du *pool chiral*.
4. Autour de l'atome de carbone asymétrique unique de ce composé, l'ordre de priorité est le suivant ([C] désigne une réplique de l'atome de carbone, ne possédant que des substituants de numéro atomique nul mais ayant la même priorité que l'atome de carbone au même rang) :



Le descripteur stéréochimique de l'atome de carbone est donc *S*.

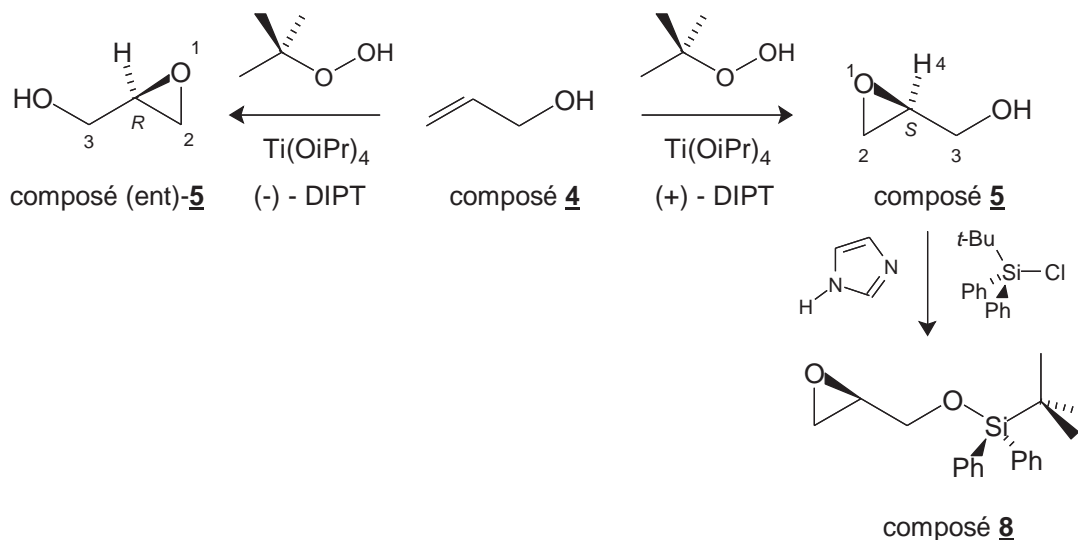


FIG. 1 – Structure de l'époxyde **5** et de son énantiomère

5. La source de chiralité étant le diester de l'acide tartrique, il suffit d'utiliser l'énantiomère du (+)-DIPT, soit le (-)-DIPT, pour obtenir le (*R*)-glycidol ent-**5**, énantiomère du composé **5** [figure 1].

## 2 Préparation de l'aldéhyde **2**

### 2.1 Élaboration du composé **11**

1. Le composé **8** est représenté figure 1. L'information spectroscopique indique l'absence de liaison O–H.
2. Le silicium est situé sous le carbone dans la classification périodique. Ainsi la réactivité d'un composé possédant une liaison C–Cl est analogue à celle du composé **6**. Nous savons qu'en présence d'une base, un alcool réagit avec un composé halogéné carboné pour conduire à la formation d'un éther oxyde (réaction de WILLIAMSON). Il en est donc de même pour la réaction de **5** avec le composé silylé.
3. L'atome d'azote 3N [figure 2] est de type AX<sub>3</sub>E, la méthode VSEPR indique qu'il devrait être pyramidal. Or il n'en est rien, ce qui montre que le doublet d'électrons doit être délocalisé. Il est en effet possible d'écrire des formules mésomères traduisant cette délocalisation [figure 2].

En outre, nous pouvons observer que le cycle à 5 chaînons comporte 6 électrons délocalisables, il est donc aromatique (la planéité du cycle, condition impérative pour la délocalisation électronique, est effective).

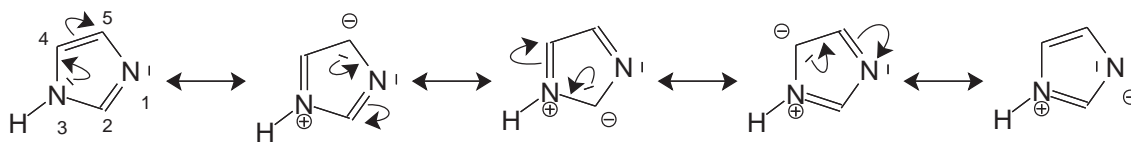


FIG. 2 – Délocalisation électronique dans l'imidazole

4. En général, pour déterminer le site de protonation le plus favorable d'une espèce chimique, on regarde la stabilité de l'acide conjugué formé.

Les deux ions imidazolium obtenus par protonation de l'un ou l'autre atome d'azote sont représentés figure 3. Nous pouvons observer que la délocalisation électronique persiste dans le composé **A** (non seulement la charge positive de l'atome d'azote initialement protoné est délocalisée sur l'autre atome d'azote, mais encore le caractère aromatique lié à la présence de 6 électrons est conservé).

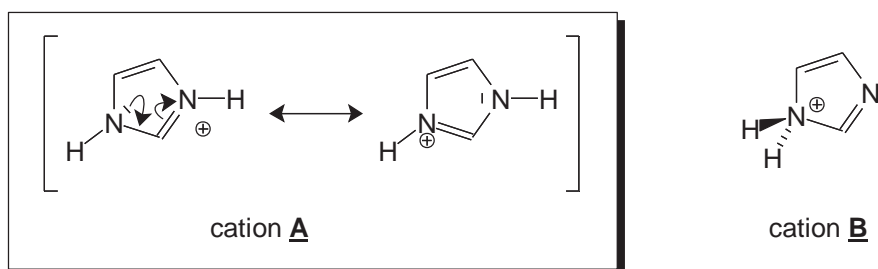


FIG. 3 – Composés obtenus par protonation de l'imidazole

En revanche, dans le composé **B**, la charge positive est localisée sur l'atome d'azote qui a fixé l'ion hydrogène. Pire, l'aromaticité est perdue puisqu'il n'y a plus que 4 électrons délocalisés sur 4 atomes. Le composé **B** est donc nettement moins stable que son homologue **A**.

Il est d'ailleurs possible de constater que l'ion obtenu par protonation d'un atome de carbone du cycle est plus stable que celui obtenu par protonation de l'atome d'azote 3N puisque la charge positive peut être délocalisée (écriture d'une formule mésomère sans lacune).

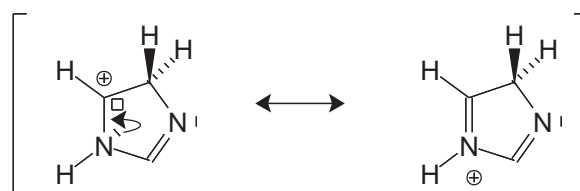


FIG. 4 – Protonation sur un atome de carbone du cycle imidazolique

5. L'imidazole est une base et déprotonne l'ion alkylsilyloxonium intermédiaire, analogue à l'ion dialkylloxonium issu de la réaction entre un alcool et un composé halogéné. L'imidazole, base trop faible, ne peut déprotoner l'alcool. Dans le cas de la réaction de WILLIAMSON, l'alcool est préalablement déprotoné par de l'hydrure de sodium pour réagir plus vite avec le composé halogéné.

NOTE : le mécanisme de la transformation est connu dans le cas d'un composé halogéné, mais moins certain dans le cas qui nous occupe car une addition nucléophile de l'alcool sur l'atome de silicium (mécanisme associatif) n'est pas impossible alors que, sur l'atome de carbone, seul les mécanismes  $S_N2$  (synchrone) et  $S_N1$  (dissociatif) sont envisageables.

6. Le composé **10** est le bromure d'éthénylmagnésium (bromure de vinylmagnésium) représenté figure 6.
7. Le dioxyde de carbone présent dans l'air ambiant, la vapeur d'eau et le dioxygène réagissent avec l'organomagnésien (pour donner respectivement un carboxylate magnésien, un alcane et un peroxyde magnésien), ce qui fait diminuer le rendement de la préparation.
8. Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 5, empruntée à l'excellent cours de Gérard Dupuis, avec son aimable autorisation ([www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/orgameta.htm](http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/orgameta.htm)). Il se compose d'un tricol équipé d'une ampoule de coulée isobare, d'un réfrigérant ascendant et d'un thermomètre. Le dispositif est placé sous suppression de gaz inerte (diazote ou, mieux, argon).

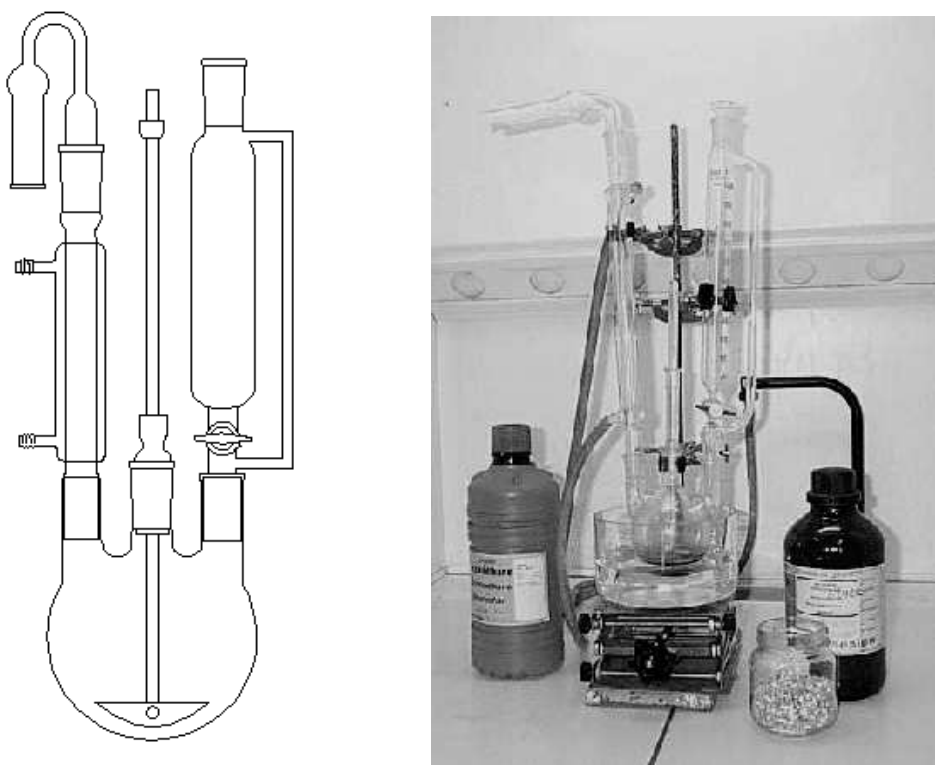


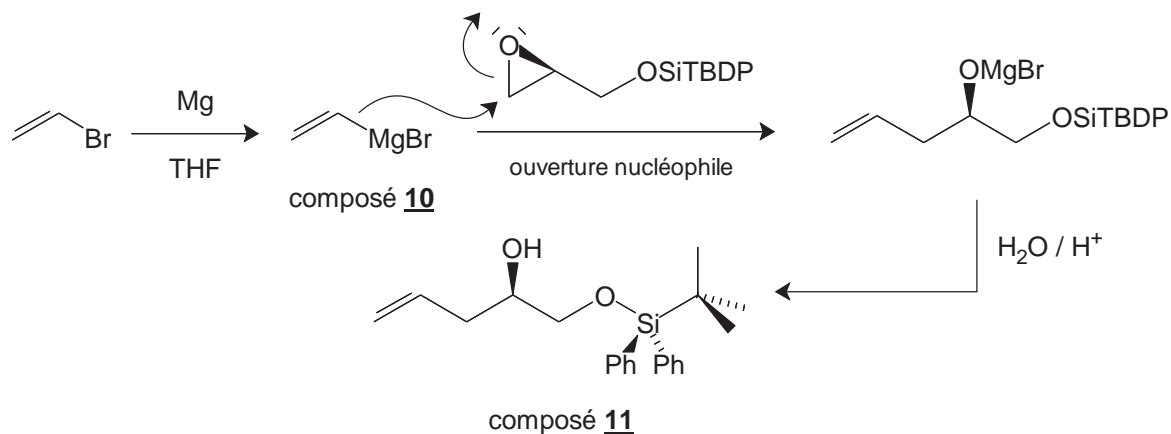
FIG. 5 – Montage de préparation d'un organomagnésien

Le composé halogéné, en solution dans un solvant anhydre et nucléophile comme l'éthoxyéthane ou le tétrahydrofurane (THF), est ajouté goutte à goutte à une suspension de magnésium dans ce même solvant. Ainsi la duplication de Wurtz est-elle minimisée, ainsi qu'une éventuelle réaction d'élimination (l'organomagnésien est fortement basique). En outre, la transformation est fortement exothermique et le solvant est maintenu à l'ébullition.

La présence d'un support élévateur est nécessaire pour pouvoir placer le ballon de réaction dans un bain d'eau froide, en cas d'emballement de la transformation. La présence d'un dispositif de chauffage est en général évitée, sauf une fois l'addition achevée, pour augmenter en fin de transformation la vitesse de formation de l'organomagnésien.

9. Le composé **11** est oxydable en cétone, il s'agit donc d'un alcool secondaire (la présence du groupe hydroxyle est confirmée par la présence, sur le spectre infrarouge de **11**, d'une bande d'absorption à  $\sigma = 3\,430\text{ cm}^{-1}$ , large et intense).

Celui-ci est obtenu par ouverture nucléophile de l'époxyde, suivie de l'hydrolyse de l'alcoolate magnésien intermédiaire. Le mécanisme schématisé et la structure du composé **11** sont indiqués figure 6.

FIG. 6 – Structure et mécanisme schématisé de formation de **11**

NOTE : en réalité, le mécanisme fait intervenir la formation intermédiaire d'un organocuprate magnésien, dont la structure est comparable à celle d'un organocuprate lithié. L'action d'un organomagnésien sur un époxyde (autre que l'oxacyclopropane)

conduit très souvent à des transpositions ou, pire, à la formation de produits qui n'ont rien à voir avec ce qui est attendu, du fait de la possibilité d'ouverture du cycle oxacyclopropanique complexé par l'atome de magnésium du réactif. Ainsi, l'action d'un organomagnésien sur l'oxyde de cyclohexène conduit, après hydrolyse, à un alcool secondaire totalement réarrangé, comportant un cycle à 5 chaînons...

- La régiosélectivité de la transformation peut s'interpréter en invoquant de simples effets stériques. L'ouverture nucléophile se déroule sur l'atome de carbone le plus dégagé, l'organométallique attaquant selon un processus de type  $S_N2$ . Ainsi, la structure tridimensionnelle autour de l'atome de carbone asymétrique est conservée.
- La présence dans le composé **5** d'un groupe hydroxyle est incompatible avec la présence, dans le milieu réactionnel, d'un composé fortement basique comme l'organomagnésien. En effet, le  $pK_A$  du couple (ROH/RO<sup>-</sup>) est de l'ordre de 16 à 20 alors que le  $pK_A$  du couple (RH/RMgX) est supérieur à 40. Le groupe hydroxyle doit donc être protégé sous forme d'éther silylé, plus facile à retransformer en alcool qu'un éther-oxyde classique.

## 2.2 Acétalisations

- La formation de l'acétal est défavorable sur le plan thermodynamique, il convient donc de se placer hors équilibre en distillant l'eau formée (par entraînement hétéroazéotropique avec du toluène, par exemple, dans un appareillage de Dean-Stark). La transformation est réalisée par chauffage à reflux du milieu réactionnel, de manière (aussi) à favoriser la cinétique.

Il est fait usage d'un catalyseur acide dont l'objet est d'augmenter le caractère électrophile du groupe carbonyle, par protonation de celui-ci.

- Le mécanisme se compose de plusieurs étapes successives :
  - protonation du carbonyle (équilibre rapide, pratiquement établi, défavorable à l'acide conjugué du carbonyle) ;
  - addition nucléophile de l'alcool (souvent l'étape cinétiquement déterminante) sur le carbonyle protoné) ;
  - prototropie permettant le départ d'une molécule d'eau, avec formation d'un cation à électrons délocalisés ;
  - nouvelle addition nucléophile suivie de la déprotonation de l'espèce obtenue (équilibre rapide, pratiquement établi, favorable à l'acétal).

Il est proposé figure 7.

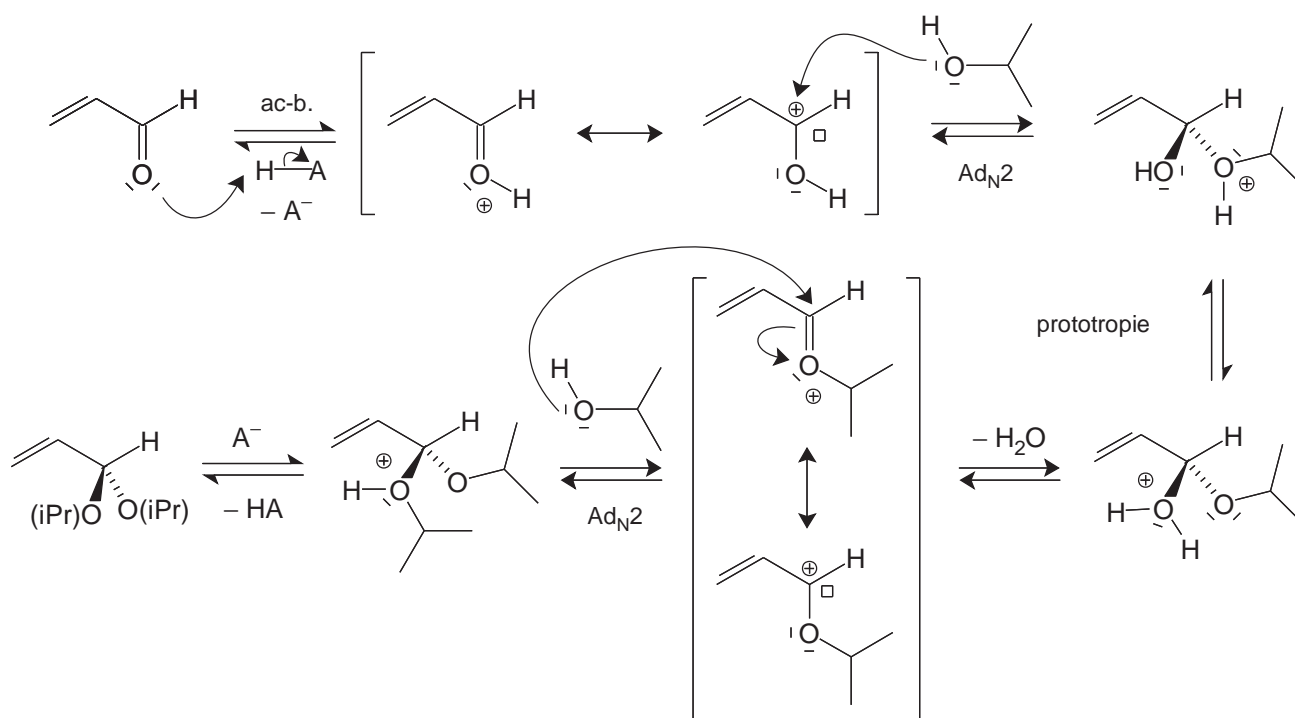


FIG. 7 – Mécanisme schématisé de formation de l'acétal **12**

- La transformation est une « trans-acétalisation », correspondant à un échange de groupe alkyloxy autour de l'atome de carbone fonctionnel. Nous pouvons, par analogie au mécanisme précédent, proposer un mécanisme faisant intervenir le cation à électrons délocalisés précédent et une addition nucléophile de l'alcool **11** sur celui-ci. La formation de ce cation est facilitée par la protonation de l'atome d'oxygène du fait de la formation d'un meilleur groupe partant qu'un alcoolate.

Le mécanisme est proposé figure 8.

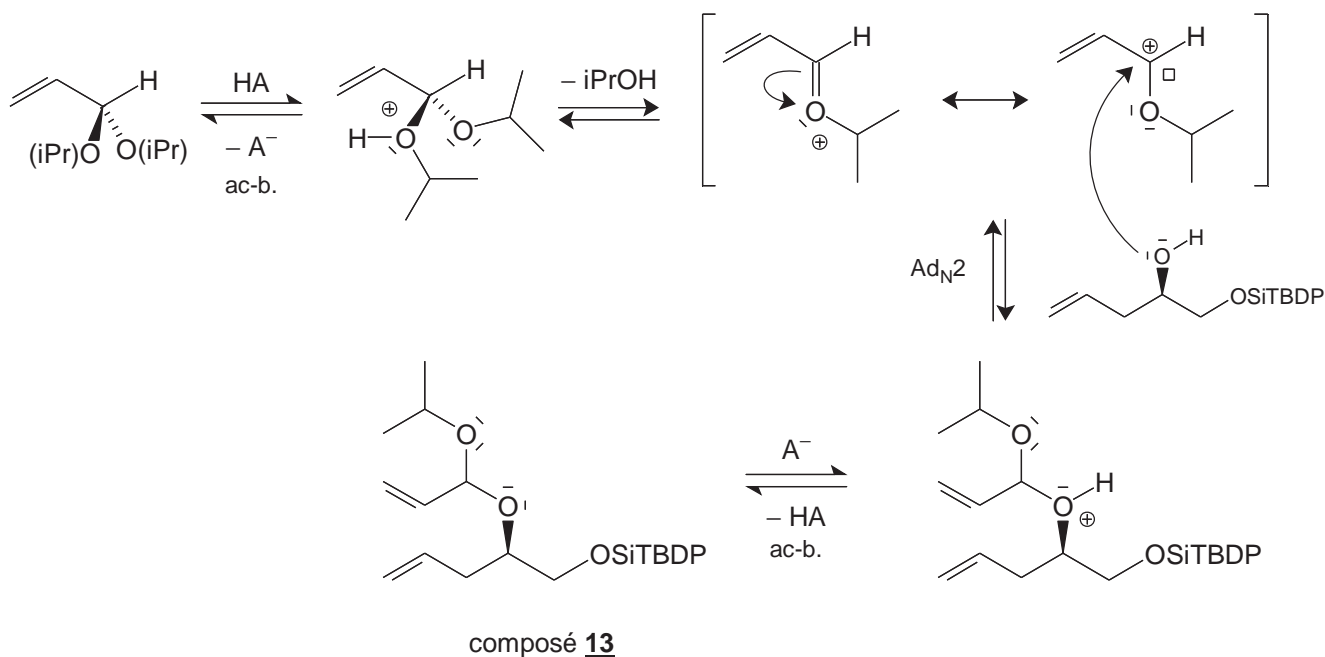


FIG. 8 – Mécanisme de la trans-acétalisation

### 2.3 Métathèse cyclisante et achèvement de la synthèse

- Il est aisé de vérifier que la transformation du composé **13** en **14** correspond à la perte de deux atomes de carbone et de 4 atomes d'hydrogène. Il est donc légitime de penser que le sous-produit de la transformation soit l'éthène  $H_2C=CH_2$ . L'équation ajustée de la transformation est présentée figure 9.

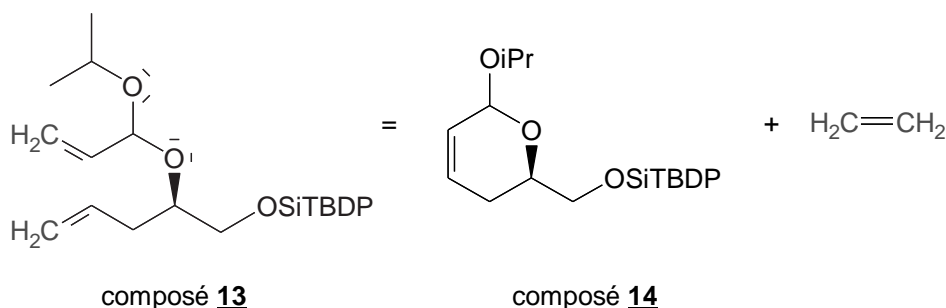


FIG. 9 – Équation de la métathèse cyclisante

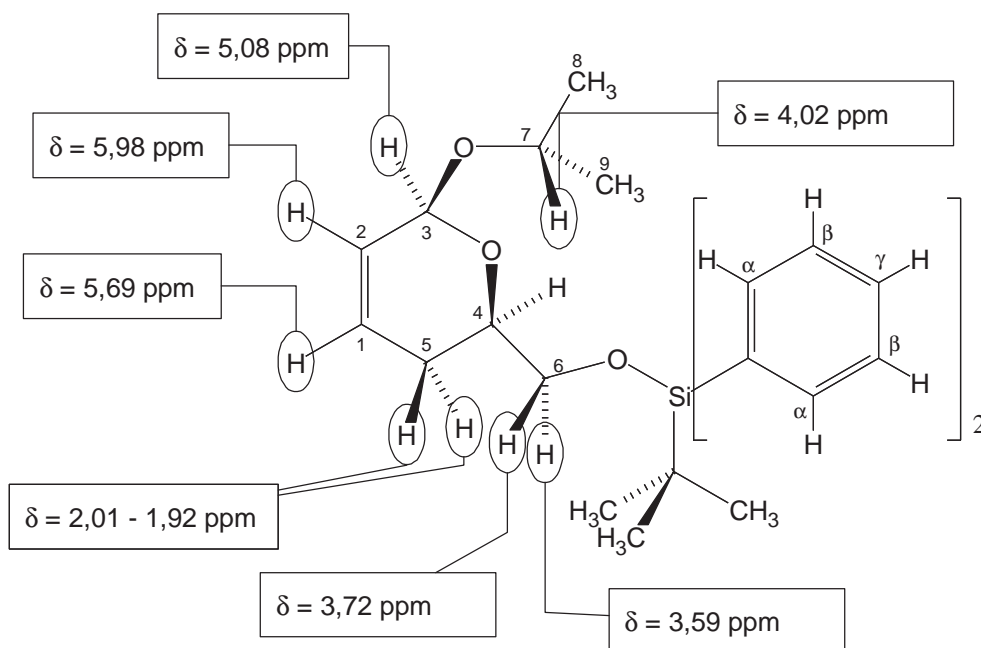
- La transformation correspondante est totale puisque l'éthène, sous-produit, est gazeux et donc éliminé du milieu réactionnel. Ainsi le système ne peut être en équilibre chimique et la transformation est totale. Bien entendu, il faut pour cela que le catalyseur ne se dégrade pas au fur et à mesure de l'avancée de la transformation...
- Les signaux les plus faciles à attribuer sont ceux de forte intégration, de multiplicité très élevée ou de déplacement chimique faible ou élevé.

Le signal **13** correspond à 9 noyaux équivalents, il ne peut s'agir que des noyaux des atomes d'hydrogène des 3 groupes méthyle du groupe *tert*-butyle.

Les signaux **1** et **2** correspondent aux 10 noyaux des atomes d'hydrogène portés par les cycles aromatiques. Ceux-ci sont fortement déblindés du fait de l'anisotropie magnétique locale. Les noyaux des atomes d'hydrogène en position  $\beta$  donnent le signal **1**, l'autre est attribué aux noyaux des atomes d'hydrogène en positions  $\alpha$  et  $\gamma$  [figure 10].

Le signal **7** est un septuplet, il est donc attribué à un noyau d'atome d'hydrogène en interaction avec 6 noyaux. Compte tenu de la valeur du déplacement chimique, la seule possibilité est de l'attribuer à  $H(7C)$ , couplé ( $^3J = 6,1$  Hz) avec les 6 noyaux des deux groupes méthyle  $8CH_3$  et  $9CH_3$ .

Les noyaux d'atomes d'hydrogène des deux groupes méthyle  $8CH_3$  et  $9CH_3$  ne sont pas équivalents (ils sont diastéréotopiques du fait de la présence de l'atome de carbone asymétrique voisin  $3C$ ) mais, du fait de l'attribution précédente, se voient attribuer les signaux **11** et **12** sans plus de précision.

FIG. 10 – Spectre de RMN du composé **14**

Ensuite nous utilisons les motifs de couplage et les valeurs des déplacements chimiques. Les noyaux H(1C) et H(2C) doivent être relativement déblindés (du fait de l'anisotropie magnétique locale due aux électrons  $\pi$  de la double liaison), leur déplacement chimique doit être voisin de 5 ppm. Ils sont couplés par une constante  ${}^3J$  dont la valeur doit être, d'après la table, comprise entre 6 et 12 Hz. Nous en déduisons qu'ils sont responsables des signaux 3 et 4. Le noyau de l'atome H(3C) doit être relativement déblindé, du fait de la présence des deux atomes d'oxygène et de la double liaison. En outre, son motif de couplage doit être relativement simple et c'est pourquoi nous lui attribuons le signal 5.

Le signal 6 à  $\delta = 4,09$  ppm est attribué au noyau H(4C) par la valeur du déplacement chimique et de l'intégration (1H).

Les deux signaux 7 et 8 sont, par la valeur du déplacement chimique et le motif de couplage, attribués aux deux noyaux H(6C), rendus diastéréotopiques (et, par conséquent, visiblement couplés) par la présence de l'atome asymétrique 4C.

Le dernier multiplet (signal 10) est attribué par défaut aux noyaux des atomes H(5C).

Les multiplicités des signaux des noyaux H(4C) et H(5C) sont complexes du fait de nombreux couplages avec des noyaux non équivalents. Elles ne peuvent être précisées (et pas même prévues).

Les deux noyaux H(6C) sont couplés entre eux (ils sont anisochrones donc le couplage *peut* être visible) par la constante de couplage  ${}^2J = 10,6$  Hz et sont chacun respectivement couplés au noyau H(4C) par les constantes  ${}^3J_1 = 5,9$  Hz et  ${}^3J_2 = 5,3$  Hz. Il n'est pas possible, sans information complémentaire (accessibles par des études par RMN à 2 dimensions – spectres COSY ou par l'intermédiaire de ce que les spécialistes appellent *l'effet nucléaire OVERHAUSER*) de préciser plus avant l'attribution des signaux.

Le noyau H(3C) n'est visiblement couplé qu'à un seul voisin (constante  ${}^3J = 2,8$  Hz), donc le noyau H(2C). Le couplage avec le noyau H(1C) est donc invisible (ou nul).

Dans une analyse au premier ordre, le noyau H(1C) est alors couplé uniquement au noyau H(2C) et aux deux noyaux adjacents H(5C). Il donnerait alors un doublet de triplets, ce qui permet de lui attribuer le signal 3 :  ${}^3J_{1,2} = 10,0$  Hz et  ${}^3J_{1,5} = 2,8$  Hz.

Le signal du noyau H(2C) est donc le signal 4 : doublet par couplage avec le noyau H(1C) ( ${}^3J_{1,2} = 10,0$  Hz), chaque raie étant éclatée en un doublet par le couplage avec le noyau H(3C) ( ${}^3J_{2,3} = 2,8$  Hz), elle-même éclatée en triplet par le couplage – faible du fait de la distance – avec les noyaux H(5C) ( ${}^4J_{1,5} = 1,7$  Hz).

4. À chaque étape, il se forme soit un métallacycle, soit un métallo-carbène. Par analogie avec les premières étapes, le cycle se présente sous la forme indiquée sur la figure 11.

Notons qu'en toute rigueur, le « catalyseur de Grubbs » n'est pas un vrai catalyseur car il n'est pas régénéré à l'identique.

5. Le composé **15** est un alcool représenté sur la figure 12. Le traitement d'un éther silylé par des ions fluorure correspond à une substitution autour de l'atome de silicium. La force motrice en est la forte valeur de l'énergie de la liaison silicium-fluor.

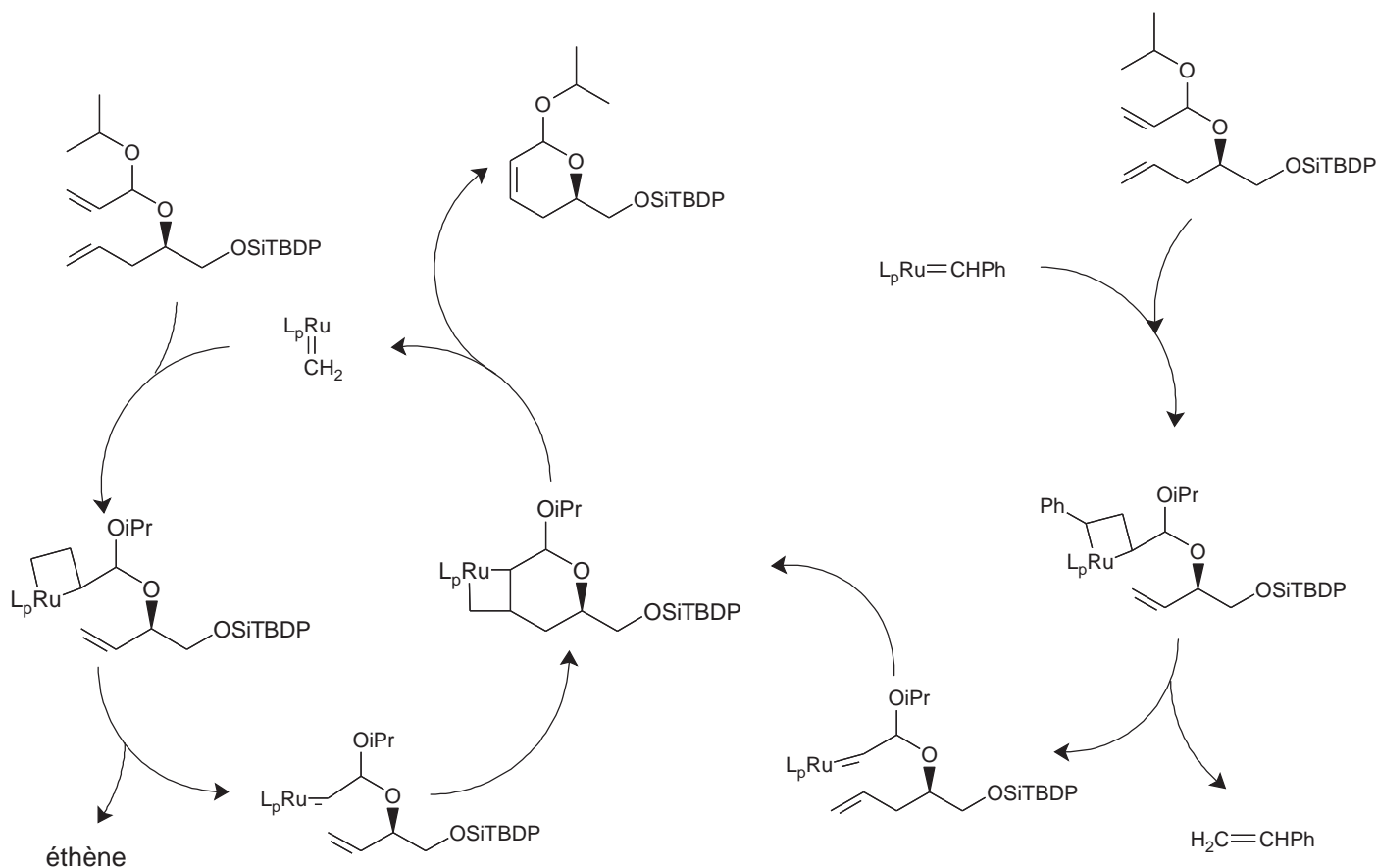


FIG. 11 – Mécanisme schématique de la métathèse des alcènes

FIG. 12 – Structure de l'alcool **15**

### 3 Aldolisation croisée diastéréosélective

1. Le composé obtenu est 3-hydroxy-2-méthylpentanal. Il est représenté sur la figure 13.
2. Le mécanisme de l'aldolisation fait intervenir des réactions acide-base et une addition nucléophile de l'énolate du propanal sur une autre molécule de propanal. Il est représenté sur la figure 13.  
Les ions hydroxyde jouent le rôle de catalyseur. Ils permettent la formation de l'énolate, le nucléophile, et sont régénérés dans la dernière étape.
3. Le tétrachlorure de titane peut complexer le groupe carbonyle par l'atome d'oxygène (et aussi le groupe thiocarbonyle par l'atome de soufre – les travaux de Crimmins et coll. montrent que le nombre d'équivalents molaires d'acide de LEWIS introduits joue un rôle essentiel dans la formation de l'un ou l'autre complexe). L'adduit de Lewis est représenté figure 14.
4. L'énolate de titane est représenté figure 14. La complexation par l'acide de Lewis rend plus acide l'atome d'hydrogène porté par l'atome de carbone en position  $\alpha$  du groupe carbonyle et la spartéine peut effectuer la déprotonation. La charge négative est, comme dans un énolate d'aldéhyde ou de cétone, délocalisée sur l'atome de carbone et l'atome d'oxygène.  
L'énolate majoritaire est en général de descripteur stéréochimique Z.
5. Les transferts d'électrons sont représentés sur la figure 15. L'état de transition cyclique à 6 chaînons est peu tendu



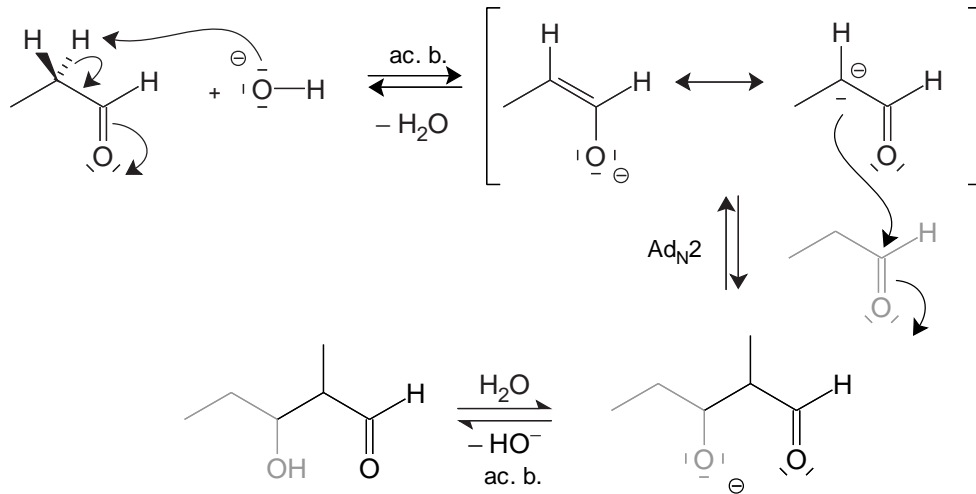


FIG. 13 – Mécanisme schématique de l'aldolisation du propanal

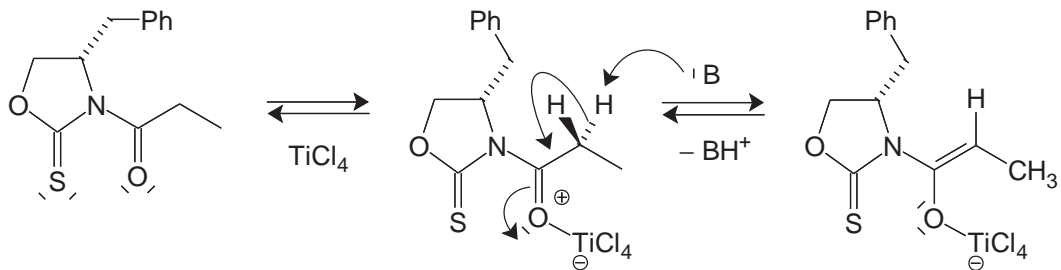


FIG. 14 – Mécanisme schématique de la formation de l'énolate de titane

et les deux partenaires, énolate et carbonyle, sont complexés sur l'atome de titane qui sert de « ciment » pour rigidifier l'état de transition. Ce schéma est celui proposé par EVANS et coll. pour expliquer la stéréosélectivité de la transformation. Dans l'état de transition, l'atome de soufre n'est pas complexé sur le titane et la configuration de l'énolate impose la position des groupes. Le groupe substituant de l'aldéhyde le plus encombrant se place en position pseudo-équatoriale pour minimiser les interactions 1,3-diaxiales.

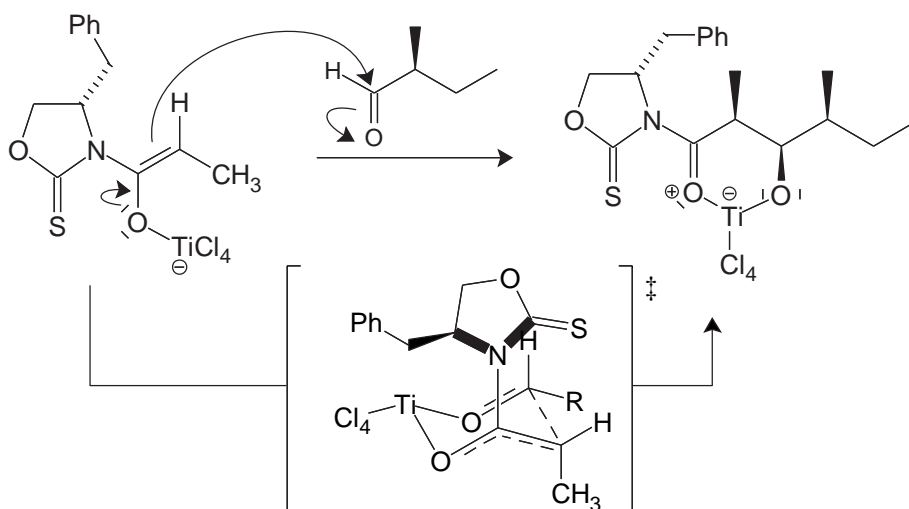


FIG. 15 – Mécanisme schématique de l'aldolisation croisée

\*  
\* \*

## Deuxième partie

# Détermination d'un coefficient de partage

## 4 Préliminaires

1. Il est possible d'identifier les deux phases à la fois par leur densité et par leur volume puisque ceux-ci sont suffisamment différents. La phase aqueuse a la plus faible densité (par rapport à la phase organique, constituée ici essentiellement de dichlorométhane) et se trouve donc au-dessus de la phase organique.
2. Il est recommandé d'agiter vigoureusement pendant plusieurs minutes pour être sûr de l'établissement réel de l'état d'équilibre entre les deux phases, non miscibles. L'agitation énergétique permet le contact réel entre les deux phases et, ainsi, le passage des molécules de l'une vers l'autre.
3. La conservation de la matière s'écrit :  $n_S^A + n_W^A = n_0$

La condition d'équilibre de partage s'écrit, à l'aide des quantités dans chaque phase :

$$P_A = \frac{n_S^A}{n_W^A} \frac{V_W}{V_S} \quad (1)$$

De ces deux équations nous obtenons, tous calculs faits, les expressions des deux quantités de matière :

$$n_S^A = \frac{n_0}{1 + \frac{1}{P_A} \frac{V_W}{V_S}} \quad n_W^A = \frac{n_0}{1 + P_A \frac{V_S}{V_W}}$$

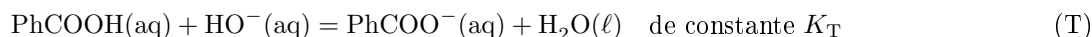
4. Compte tenu de la définition, le rendement d'extraction a pour expression :

$$\rho_1 = \frac{n_S^A}{n_0} \quad \text{soit : } \rho_1 = \frac{1}{1 + \frac{1}{P_A} \frac{V_W}{V_S}}$$

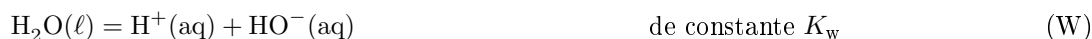
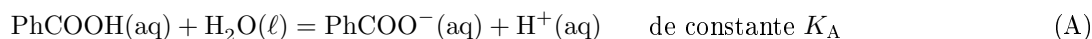
◆ APPLICATION NUMÉRIQUE : avec  $P_A = 15$ ,  $V_W = 50,0 \text{ mL}$  et  $V_S = 10,0 \text{ mL}$  nous obtenons :  $\rho_1 = 0,75$

## 5 Cas de l'acide benzoïque

1. Ce phénomène est la carbonatation de la solution. Les solutions basiques absorbent notablement le dioxyde de carbone atmosphérique. Pour éviter cela, il suffit de fermer convenablement la bouteille et, mieux, de la placer sous atmosphère de diazote, après avoir fait barboter ce gaz dans la solution.
2. L'équation de la réaction de titrage est, en notations simplifiées :



Cette équation est combinaison linéaire des deux équations suivantes :



Nous avons la relation :  $(T) = (A) - (W)$  ce qui nous donne la relation entre les constantes d'équilibre :

$$K_T = \frac{K_A}{K_w}$$

◆ APPLICATION NUMÉRIQUE :  $K_T = 10^{9,3}$

Qualitativement, nous pouvons en déduire que la transformation est totale, même au voisinage de l'équivalence, et qu'elle épuise pratiquement le réactif limitant.

3. Le diagramme de prédominance des espèces de l'acide benzoïque en fonction du pH est tracé figure 16.

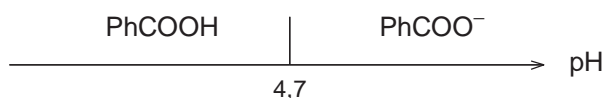


FIG. 16 – Diagramme de prédominance des espèces pour l'acide benzoïque

4. En admettant que la transformation est encore totale au voisinage de l'équivalence (ce qui, la vérification le montre, est assuré par la grande valeur de la constante d'équilibre de l'équation de titrage), nous avons, pour  $V_T = 0,99 \times V_e$  :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{0,99}{0,01} \approx 6,7$$

La solution est donc incolore.

Une fois l'équivalence passée, les ions hydroxyde sont en excès et, pour  $V_T = 1,01 \times V_e$ , la solution contient des ions benzoate (quantité égale à la quantité initiale d'acide benzoïque présente, notée  $n_1$ ) et des ions hydroxyde en quantité égale à 1% de la quantité initiale d'acide benzoïque. En prenant (pour simplifier les calculs) un volume d'équivalence égal au volume initial de solution à titrer (en fait, il faut environ 6,6 mL), la concentration résiduelle en ions hydroxyde est voisine de  $5 \times 10^{-3} c_0$  soit  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le pH juste après l'équivalence est donc voisin de 10, la solution est colorée en rose.

Nous constatons par conséquent que juste avant l'équivalence, la solution est incolore alors que, juste après l'équivalence, elle est colorée en rose. La phénolphthaléine est donc adaptée à la détermination de l'équivalence dans ce titrage.

5. Compte tenu de l'équation de titrage, la condition d'équivalence s'écrit :  $c_0 \cdot V_1 = V_2 \cdot c_B$   
 6. La quantité totale apportée  $n_0$  en acide benzoïque est égale à  $c_0 \cdot V_S$  soit, compte tenu de la relation  $V_W = 5 V_1$  :

$$n_0 = V_1 \cdot c_0 = 5 V_2 \cdot c_B$$

La quantité d'acide benzoïque présente dans la phase aqueuse est égale à la quantité de solution titrante apportée à l'équivalence :

$$n_1^W = c_B \cdot V_3$$

La quantité d'acide benzoïque présente dans la phase organique est égale à la différence entre la quantité apportée en acide benzoïque et la quantité présente en phase aqueuse :

$$n_1^S = 5 V_2 \cdot c_B - c_B \cdot V_3 = (5 V_2 - V_3) c_B$$

7. Le rendement d'extraction est égal au rapport  $n_1^S/n_0$  soit :

$$\rho_1 = \frac{5 V_2 - V_3}{5 V_2}$$

8. L'expression du coefficient de partage découle de la condition d'équilibre entre phases. Nous obtenons aisément :

$$P_A = \frac{\frac{5 V_2 - V_3}{5 V_2} \cdot V_3}{5 V_1}$$

Sachant que  $V_S = V_1$  nous obtenons :

$$P_A = 5 \frac{5 V_2 - V_3}{V_3} \quad (2)$$

◆ APPLICATION NUMÉRIQUE :  $V_2 = 6,6 \text{ mL}$   $V_3 = 11,4 \text{ mL}$ . Nous obtenons  $\rho = 0,65$  et  $P_A = 9,5$

9. Si l'acide est partiellement dissocié, du fait de sa force plus importante, la quantité totale d'acide à doser est invariable (de l'acide AH est simplement remplacé par des ions  $\text{H}^+(\text{aq})$ ). Le rendement d'extraction n'est donc pas modifié puisque la quantité d'acide restée en solution aqueuse est toujours donnée par la quantité d'ions hydroxyde nécessaire pour le titrage de la phase aqueuse.

En revanche, en solution aqueuse, une bonne partie de l'acide AH se trouve sous forme déprotonée. La concentration [HA] est donc nettement inférieure à la concentration totale d'acide en solution et le coefficient de partage ne peut être obtenu comme précédemment.

Pour obtenir une valeur correcte, il faudrait disposer d'un moyen de détermination de la concentration réelle en acide HA en solution aqueuse. En mesurant le pH de celle-ci, il est possible, connaissant la concentration totale en acide HA, de calculer les valeurs des concentrations respectives de HA(aq) et de  $\text{A}^-(\text{aq})$  et, ainsi, de calculer une meilleure valeur du coefficient de partage.

## 6 Cas de l'acide salicylique

### 6.1 Préliminaires

1. En présence d'un grand excès d'ions fer(III), le réactif limitant est l'acide salicylique. Dans un premier temps, il se forme l'ion  $\text{FeL}^+$ . Si ce complexe est suffisamment stable, la concentration résiduelle en acide salicylique est faible et nous pouvons exprimer les valeurs des concentrations des autres complexes sous la forme :

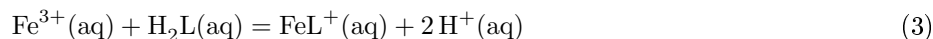
$$\frac{[\text{FeL}_2^-]}{[\text{FeL}^+]} = \frac{\beta_2 [\text{H}_2\text{L}]}{\beta_1 c^\circ} \quad \frac{[\text{FeL}_3^{3-}]}{[\text{FeL}^+]} = \frac{\beta_3}{\beta_1} \left( \frac{[\text{H}_2\text{L}]}{c^\circ} \right)^2$$

Si les valeurs des constantes ne sont pas trop exotiques, les concentrations des autres complexes seront négligeables devant celle de  $\text{FeL}^+$ .

⚡ REMARQUE : avec les valeurs numériques (arrondies) des différentes constantes ( $\log \beta_1 = 16$ ,  $\log \beta_2 = 28$  et  $\log \beta_3 = 35$ ), les résultats numériques sont les suivants :

$$\frac{[\text{FeL}_2^-]}{[\text{FeL}^+]} = 10^{-14} \frac{[\text{H}_2\text{L}]}{c^\circ} \quad \frac{[\text{FeL}_3^{3-}]}{[\text{FeL}^+]} = 10^{-19} \left( \frac{[\text{H}_2\text{L}]}{c^\circ} \right)^2$$

2. L'équation de formation ajustée de cet ion complexe s'écrit :



3. Dans un milieu qui ne serait pas fortement acide, l'hydroxyde de fer(III) pourrait précipiter, ce qui perturberait considérablement le problème étudié.
4. En présence d'un gros excès d'ions chlorure, ligands des ions métalliques, il se forme vraisemblablement des ions complexes polychlorofer(III).
5. Si une solution apparaît d'une certaine couleur, c'est qu'elle contient une espèce qui absorbe la couleur complémentaire. L'analyse d'un cercle chromatique montre que la couleur complémentaire du violet est le jaune, ce qui est conforme à une longueur d'onde d'absorption de l'ordre de 540 nm.
6. La solution de référence doit contenir toutes les espèces autres que celle dont l'absorbance doit être mesurée. Une mesure par différence permet, en admettant que les absorbances soient additives, d'éliminer la contribution des ions fer(III), notamment, à l'absorbance de la solution.

### 6.2 Tracé de la courbe d'étalonnage

1. Compte tenu de l'équation (3), la quantité de matière en ions complexe  $\text{FeL}^+$  est égale à la quantité d'acide salicylique apportée puisque la transformation est supposée totale, donc épuise le réactif limitant. Dans la solution (Lj), la concentration molaire apportée en acide salicylique est égale à  $c_L V_j / V_F$ . Par conséquent, la quantité d'acide salicylique  $n_j$  apportée dans la solution (Cj) est égale à :

$$n_j = V_L \frac{V_j}{V_F} c_L$$

La concentration  $c_j$  en ion complexe  $\text{FeL}^+$  dans la solution (Cj) a donc pour expression :

$$c_j = \frac{V_L}{V_L + V_{\text{Fe}}} \frac{V_j}{V_F} c_L$$

2. Si la courbe  $\mathcal{A}_j = f(V_j / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$  est une droite, cela montre que l'absorbance de la solution est proportionnelle à la concentration molaire de l'espèce  $\text{FeL}^+$ , autrement dit que la loi de BEER-LAMBERT est vérifiée dans l'intervalle de mesure.

Il est donc possible de calculer la valeur du coefficient d'extinction molaire de l'espèce, donnée par la relation :  $\mathcal{A} = \varepsilon \cdot \ell \cdot c_j$

3. Même si l'acide salicylique est partiellement dissocié, ce qui est le cas si le milieu n'est pas fortement acide, l'ensemble de l'acide salicylique, déprotoné ou non, est transformé en ion complexe. Nous accédons bien à la quantité totale d'acide salicylique présente dans la solution (ce que montre d'ailleurs la droite précédente).

### 6.3 Mesure et calcul du coefficient de partage

1. La lecture de la courbe d'étalonnage permet de donner la valeur de la concentration en acide salicylique dans la phase aqueuse, soit :  $c_W = 3,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
2. Le rendement d'extraction est égal à  $1 - n_S/n_L$  soit :

$$1 - \frac{A_8}{A_7} \frac{V_W}{V^S}$$

Le coefficient de partage de l'acide salicylique entre l'eau et le dichlorométhane se calcule comme précédemment à partir des quantités de matière d'acide salicylique dans les deux phases. Nous obtenons rapidement :

$$c_S = \frac{V_W}{V^S} (c_L - c_W) \quad \text{puis} \quad P = \frac{V_W}{V^S} \frac{c_L - c_W}{c_W}$$

◆ APPLICATION NUMÉRIQUE :  $\rho = 1,6$        $P = 2,6$

3. Si l'acide chlorhydrique concentré n'avait pas été ajouté, avant extraction, le coefficient de partage aurait été affecté (voir dernière question de la partie précédente).  
Le rendement d'extraction aurait été le même.

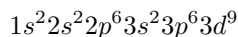
\*  
\* \*

## Troisième partie

## Purification des eaux

## 7 Préliminaires

1. Selon la règle de Klechkowski, la configuration électronique de l'ion cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  s'écrit :



En effet, le niveau  $3d$  est d'énergie plus faible que le niveau  $4s$ .

2. Un ligand possède un doublet d'électrons non liant (au pire, il peut s'agir d'un doublet  $\pi$ ). Tel est le cas de l'eau, de l'ammoniac ou des ions chlorure.
3. Dans les hypothèses de l'énoncé, nous pouvons écrire la relation :

$$K_q = \lambda \frac{4 - (q - 1)}{q} = \lambda \frac{5 - q}{q}$$

Nous en déduisons :

$$\frac{K_{q+1}}{K_q} = \frac{q + 1}{q} \frac{5 - q}{4 - q}$$

Dans ce modèle nous obtenons :  $\frac{K_2}{K_1} = 0,375$ ;  $\frac{K_3}{K_2} = 0,444$ ;  $\frac{K_4}{K_3} = 0,375$ ;

Malheureusement, ce modèle ne colle pas avec les résultats expérimentaux sauf pour le rapport  $K_3/K_2$  ( $\frac{K_2}{K_1} = 0,16$ ;  $\frac{K_3}{K_2} = 0,40$ ;  $\frac{K_4}{K_3} = 0,10$ ).

4. L'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  ne peut pas complexer les cations cuivre(II) car il ne possède plus de doublet non liant.
5. Aux très faibles pH, la concentration en ammoniac est très faible devant la concentration en ions ammonium. Ainsi il n'y a en solution presque pas d'espèce complexante et les complexes sont ultraminoritaires par rapport aux ions cuivre(II) libres.
6. Il n'est pas possible d'utiliser de l'acide chlorhydrique au lieu de l'acide perchlorique, du fait du caractère ligand des ions chlorure (il se forme des ions polychlorocuprate(II) comme  $\text{CuCl}_4^{2-}(\text{aq})$ ).
7. Dans la solution étudiée, la concentration totale  $c_1$  en cuivre(II) est égale à  $n_1/V_0$  soit  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . En se plaçant à la limite de la condition, tout le cuivre(II) est sous forme de complexe et nous avons :

$$[\text{CuL}_4^{2+}] = c_1 \quad \text{et} \quad [\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3} \times c_1$$

La condition d'équilibre entre le complexe et les ions cuivre(II) s'écrit :

$$\frac{[\text{CuL}_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \beta_4 \ell^4$$

Nous en déduisons :  $\ell = 10^{-2,4}$  soit  $[\text{L}] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

La conservation de la matière pour l'ammoniac, en tenant compte de toutes les espèces présentes, s'écrit ( $c_2$  représente la concentration apportée en ammoniac, égale à  $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) :

$$4[\text{CuL}_4^{2+}] + [\text{L}] + [\text{LH}^+] = c_2$$

ce qui nous donne :  $[\text{LH}^+] = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

En reportant dans la condition d'équilibre acide-base entre l'ammoniac et l'ion ammonium, nous obtenons :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{L}]}{[\text{LH}^+]} = 7,6$$

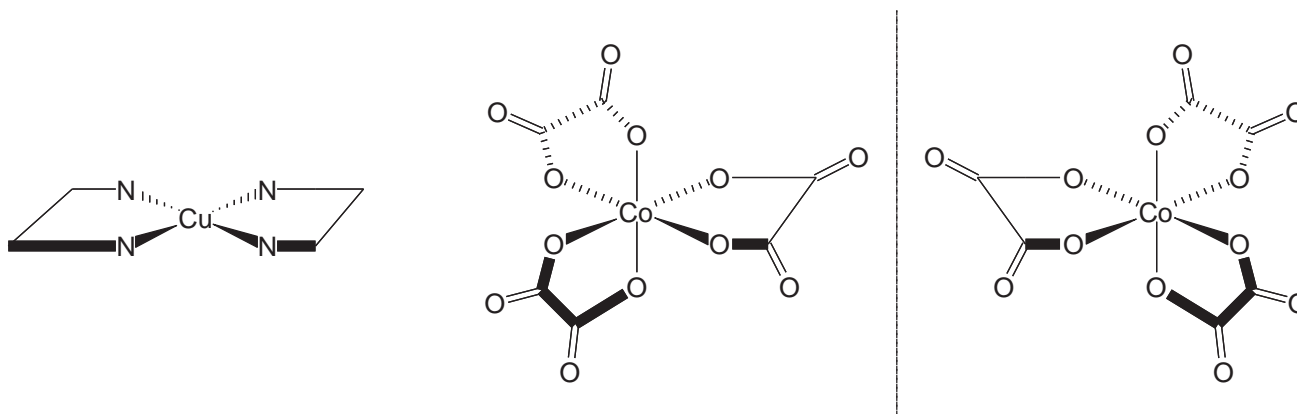


FIG. 17 – Structure de complexes bidentés

## 8 Ligands polydentés

### 8.1 Préliminaires

1. Le complexe  $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$  est représenté figure 17.
2. Le complexe trisoxalatocobaltate(III) est représenté sur la figure 17.
3. Le complexe trisoxalatocobaltate(III) est chiral comme le montre la figure 17, puisque l'image spéculaire du complexe ne lui est pas superposable.

Pour en séparer les deux énantiomères, il convient d'utiliser un contre anion chiral permettant la cristallisation de deux sels diastéréoisomères. En général, un seul d'entre eux cristallise (dans un solvant bien choisi) et la séparation est possible.

4. L'EDTA est un ligand hexadenté.

### 8.2 Structure et préparation de dendrimères

1. Les formules mésomères du propénoate de méthyle sont présentées sur la figure 18. La présence d'une lacune électronique sur les atomes 1C et 3C caractérise un site électrophile sur les atomes correspondants.

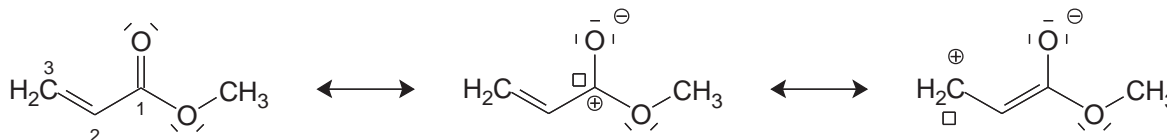
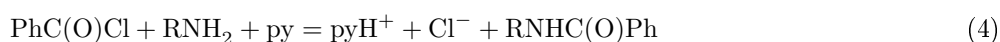


FIG. 18 – Formules mésomères du propénoate de méthyle

2. Au vu des structures fournies, la diamine s'additionne sur l'atome 3C. Les transferts électroniques sont représentés sur la figure 19.
3. La charge négative est délocalisée sur deux atomes, dont un fortement électronégatif (il s'agit d'un analogue d'anion énolate) [figure 19].
4. La réaction acide-base interne (ou intermoléculaire, plus vraisemblablement) est thermodynamiquement favorable et très rapide. Elle conduit préférentiellement à l'ester et non à son énol, très peu stable par rapport au carbonyle [figure 19].
5. L'équation de réaction de synthèse d'un amide est :



Le mode opératoire respecte donc les proportions stœchiométriques.

En l'absence de pyridine, l'équation deviendrait :



Il conviendrait donc d'utiliser deux équivalents molaires (au moins) d'amine pour que le chlorure d'acyle soit le réactif limitant et, qu'ainsi, son taux de transformation soit voisin de 1.

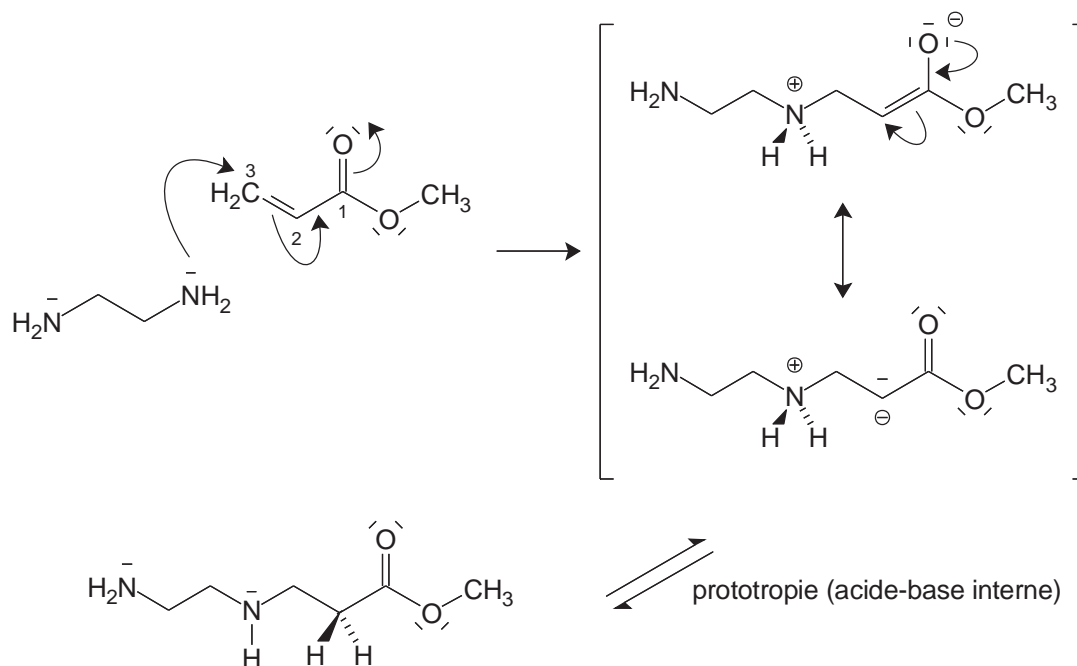


FIG. 19 – Premières étapes de la formation du dendrimère

6. Le mécanisme est présenté figure 20.

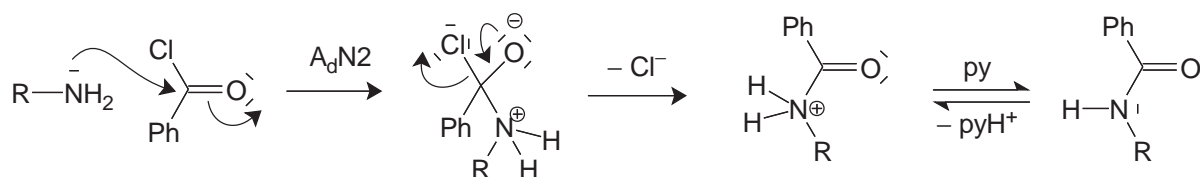


FIG. 20 – Mécanisme schématique de l'acylation d'une amine par un chlorure d'acyle

Il se compose successivement d'une addition nucléophile ( $Ad_{N2}$ ), d'une élimination d'ion chlorure et d'une réaction acide-base.

REMARQUE : il est souvent admis qu'il se forme intermédiairement un ion acylpyridinium, du fait de la plus grande nucléophilie de la pyridine relativement à l'amine (le doublet de la pyridine est plus dégagé dans l'espace). En outre, cette espèce est plus électrophile que le chlorure d'acyle, du fait de la charge positive portée par l'atome d'azote. La pyridine joue donc un double rôle : en plus d'être une base, elle est un catalyseur nucléophile.

Il est d'ailleurs possible d'augmenter encore la vitesse de la transformation (et de diminuer la quantité de pyridine, composé très nocif) en utilisant la 4-(*N,N*-diméthyl)aminopyridine (DMAP), encore plus nucléophile et donnant un acylpyridinium plus stable. Ce composé est solide et s'utilise en quantité catalytique, en présence d'un autre équivalent molaire d'amine tertiaire.

7. Le mécanisme de la réaction entre un ester comme  $PhCOOCH_2CH_3$  ( $PhCOOEt$ ) et l'amine  $R-NH_2$  est tout à fait analogue au précédent. Il est représenté figure 21. La transformation est plus difficile car le groupe  $EtO^-$  est nettement moins nucléofuge que l'ion chlorure.

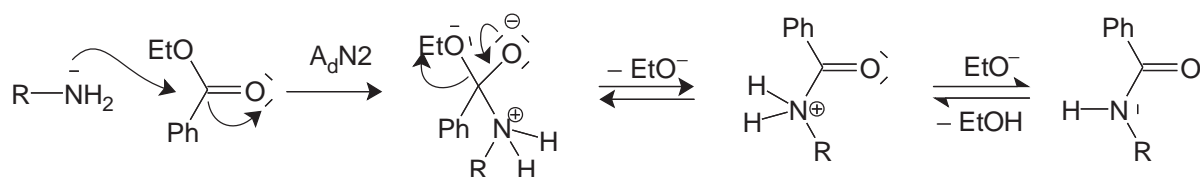


FIG. 21 – Mécanisme schématique de l'acylation d'une amine par un ester



8. Si le dendrimère de génération  $p$  possède  $N_p^I$  groupes amino primaires, il y en a  $2N_p^I$  à la génération suivante (sur chaque atome d'azote terminal, il se fixe 2 molécules de propénoate de méthyle, chacune fixant sur le groupe carbonyle une molécule de diamine).

Le dendrimère **G0** possédant  $2^2$  groupes amino primaires, un raisonnement par récurrence montre immédiatement que le nombre de groupes amino primaires par dendrimère **Gp** de génération  $p$  est égal à  $2^{2+p}$ .

Le dendrimère de génération  $p$  possède  $N_p^{III}$  atomes d'azote tertiaires. À la génération suivante, chaque atome d'azote primaire devient tertiaire en fixant 2 molécules de propénoate de méthyle qui, elles-mêmes, fixent chacune une molécule de diamine.

Ainsi le nombre d'atomes d'azote tertiaire  $N_{p+1}^{III}$  dans le dendrimère de génération  $p+1$  est donné par la relation :

$$N_{p+1}^{III} = N_p^{III} + 2^{2+p}$$

En sommant toutes ces égalités nous obtenons l'expression de  $N_p^{III}$  sous la forme :

$$N_p^{III} = N_0^{III} + \sum_{k=0}^{p-1} 2^{2+k}$$

ce qui donne tous calculs faits :

$$N_p^{III} = 2^{2+p} - 2$$

9. Notons  $\mathcal{M}_c$  la masse molaire du « cœur » du dendrimère, constitué du groupe  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ . La masse d'une branche extérieure, constituée du groupe  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  est notée  $\mathcal{M}_b$ . La masse molaire du dendrimère de génération 0 a pour expression :

$$\mathcal{M}_0 = \mathcal{M}_c + 4 \times \mathcal{M}_b$$

Soit  $\mathcal{M}_p$  la masse molaire du dendrimère de génération  $p$ . Le passage au dendrimère de génération  $p+1$  se traduit par :

- la perte de 2 atomes d'hydrogène par atome d'azote « primaire », soit une perte de  $2 \times (2^{2+p})$  atomes d'hydrogène et, partant, une perte de masse molaire de  $2 \times (2^{2+p}) \cdot \mathcal{M}_H$  ;
  - le gain de deux branches extérieures par atome d'azote de ce type, soit un gain en masse molaire de  $2 \times (2^{2+p}) \cdot \mathcal{M}_b$ .
- Les masses molaires des dendrimères de générations  $p$  et  $p+1$  vérifient donc la relation :

$$\mathcal{M}_{p+1} = \mathcal{M}_p - 2 \times (2^{2+p} - 2) \cdot \mathcal{M}_H + 2 \times (2^{2+p} - 2) \cdot \mathcal{M}_b$$

Nous en déduisons aisément les masses molaires des dendrimères suivants (compte tenu des arrondis de masses molaires à deux chiffres après la virgule, ce qui risque d'induire quelques différences vu le nombre d'atomes mis en jeu...) :

$$\mathcal{M}_0 = 516,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\mathcal{M}_1 = 1\,430,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\mathcal{M}_2 = 3\,256,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\mathcal{M}_3 = 6\,909,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\mathcal{M}_4 = 14\,215,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\mathcal{M}_5 = 28\,828,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## 9 Méthode de purification

1. En milieu fortement acide, les atomes d'azote des dendrimères sont sous forme protonée et les dendrimères n'ont plus aucun pouvoir ligand.

Plus le pH augmente, plus la proportion d'atomes d'azote non protonés augmente :

- à pH voisin de 7, environ un atome d'azote tertiaire sur 2 est déprotoné alors que les atomes d'azote primaires sont encore protonés à plus de 99 % ;
- à pH égal à 9, tous les atomes d'azote tertiaires sont déprotonés alors qu'environ un atome d'azote primaire sur 10 est déprotoné.

Ainsi, plus le pH augmente, plus le dendrimère augmente sa capacité à être un ligand, donc à fixer un nombre croissant d'ions cuivre(II).

2. À pH = 7,0 l'ion cuivre(II) se fixe préférentiellement, comme indiqué et justifié à la question précédente, sur les atomes d'azote tertiaires.

3. À  $\text{pH} = 9,0$ , le nombre d'atomes d'azote ligand, par mole de dendrimère, est égal au nombre d'atomes d'azote tertiaires plus 10% du nombre d'atomes d'azote primaires, soit pour le dendrimère **G4** :  $62 + 0,1 \times 64 = 68$

Compte tenu du calcul précédent, une masse de 1,0g de dendrimère représente une quantité de matière  $n_4 = 7,0 \times 10^{-5}$  mol. Elle correspond, d'après les données, à une quantité de matière  $n_{\text{Cu}} = 7,1$  mmol de cuivre soit environ 100 ions cuivre complexés par une molécule de dendrimère. Chaque molécule de dendrimère comportant 68 atomes d'azote ligand, il y a environ 0,7 atome d'azote par ion cuivre complexé.

⇒ REMARQUE : mais on pourrait imaginer que la complexation perturbe les équilibres acide-base et, qu'ainsi, chaque atome d'azote puisse jouer le rôle de ligand. Ainsi il y aurait 126 atomes d'azote ligand par molécule de dendrimère et un peu plus d'un atome d'azote ligand par atome de cuivre.

4. Il faut 4 atomes d'azote complexant pour un ion cuivre, ce qui fait, dans ces conditions de  $\text{pH}$ , environ 9 ions cuivre fixés par molécule de dendrimère.
5. Les ions cuivre restant sont piégés dans la structure globulaire du dendrimère.
6. Il suffit d'acidifier le milieu. Ainsi les atomes d'azote sont protonés et perdent leur caractère ligand.
7. Le rapport de la concentration de sortie en cuivre d'une cuve sur la concentration d'entrée correspondante est :

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]_f}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = 1 - r \quad \text{avec } R = 100 \times r$$

À la sortie de la  $p$ -ième cuve, la concentration finale est donc donnée par la relation :

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]_p}{[\text{Cu}^{2+}]_0} = (1 - r)^p$$

Avec  $[\text{Cu}^{2+}]_p = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  nous obtenons la valeur de  $p$  par la relation :

$$(1 - r)^p = 1,0 \times 10^{-4} \quad \text{soit } p = \frac{\ln(1,0 \times 10^{-4})}{\ln(1 - r)}$$

◆ APPLICATION NUMÉRIQUE :  $p = 4$

Pour obtenir un flux de 30 litres par heure, sachant que le temps de séjour dans une cuve est de 30 minutes, il faut disposer 3 unités de 4 cuves successives en parallèle.

\*  
\* \*

## Quatrième partie

# Cinétique de vente du chocolat

## 10 Cas d'un vendeur non producteur

1. Pour obtenir la loi de variation de  $B$  en fonction du temps on doit résoudre l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dB}{dt} = \alpha k_v A_0 C(t) \quad (5)$$

Pour intégrer cette équation, il est nécessaire d'obtenir au préalable la loi de variation de la quantité de chocolat au cours du temps.

Pour cela, résolvons l'équation différentielle suivante :

$$-\frac{dC}{dt} = k_v A_0 C$$

On obtient après intégration, et en tenant compte du fait que  $C(t=0) = C_0$  :

$$C(t) = C_0 \exp(-k_v A_0 t) \quad (6)$$

La loi de variation de  $B$  s'obtient alors en réinjectant l'expression (2) dans l'équation (1).

$$\frac{dB}{dt} = \alpha k_v A_0 C_0 \exp(-k_v A_0 t)$$

On obtient en séparant les variables :

$$\int_{-B_0}^{B(t)} dB' = \int_0^t \alpha k_v A_0 C_0 \exp(-k_v A_0 t') dt'$$

Ce qui conduit après intégration à :

$$B(t) = -B_0 + \alpha C_0 [1 - \exp(-k_v A_0 t)]$$

2. Le compte devient créditeur lorsque  $B(t)$  devient positif. La valeur maximal que peut atteindre  $B$  est, puisque  $B$  est une fonction croissante :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} B(t) = -B_0 + \alpha C_0$$

Pour que ce commerce soit rentable, il faut donc que  $-B_0 + \alpha C_0 > 0$ .

3. Le vendeur a rentabilisé son investissement lorsque  $B(t_r) = 0$ . On obtient la date  $t_r$  par la relation suivante :

$$t_r = -\frac{1}{k_v A_0} \ln \left( 1 - \frac{B_0}{\alpha C_0} \right)$$

Remarque : pour que cette date existe, il faut que  $1 - \frac{B_0}{\alpha C_0}$  soit positif (condition exprimée à la question 2).

Si l'on se place à vitesse de consommation constante, on comprend bien que plus il y a de chocolat à acheter (*ie* plus  $C_0$  est grand) plus on rentabilise vite son investissement. De même, plus la vitesse de consommation du chocolat est grande, plus vite on rentabilise son investissement.

## 11 Cas d'une chocolaterie

1. La loi de variation de la quantité de chocolat au cours du temps s'obtient en intégrant l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dC}{dt} = -k_v A_0 C + F$$

Dans cette expression,  $-k_v A_0 C$  correspond à la quantité de chocolat consommée par la réaction chimique et  $F$ , la quantité apportée par le fournisseur.

Cette équation s'intègre en deux temps :

– Résolution de l'équation sans second membre :

$$\frac{dC}{dt} + k_v A_0 C = 0$$

Cette équation conduit à :

$$C_{\text{ESSM}}(t) = \lambda \exp(-k_v A_0 t)$$

$\lambda$  est pour le moment inconnu.

– Solution particulière :

$$C_{\text{SP}}(t) = \frac{F}{k_v A_0}$$

On obtient au final

$$C(t) = \lambda \exp(-k_v A_0 t) + \frac{F}{k_v A_0}$$

La constante  $\lambda$  est déterminée en prenant une valeur particulière de  $C$ .

$$C(0) = C_0 = \lambda + \frac{F}{k_v A_0}$$

D'où

$$C(t) = \left( C_0 - \frac{F}{k_v A_0} \right) \exp(-k_v A_0 t) + \frac{F}{k_v A_0}$$

2. La production globale de chocolat sera notée  $f = C - C_0$ .

$$f = \left( C_0 - \frac{F}{k_v A_0} \right) (\exp(-k_v A_0 t) - 1)$$

Trois cas apparaissent selon le signe de  $C_0 - \frac{F}{k_v A_0}$  :

- Le cas où  $C_0 - \frac{F}{k_v A_0} > 0$  sera noté (a) ;
- Le cas où  $C_0 - \frac{F}{k_v A_0} = 0$  sera noté (b) ;
- Le cas où  $C_0 - \frac{F}{k_v A_0} < 0$  sera noté (c).

On obtient dans ces trois cas les courbes suivantes :

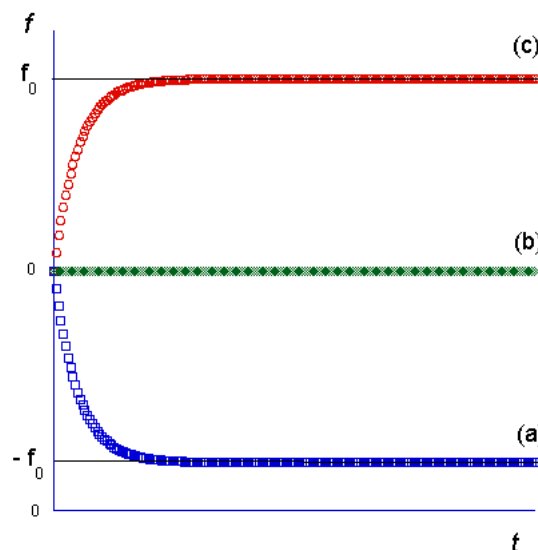


FIG. 1 : Évolution de la quantité de chocolat au cours du temps en fonction du signe de  $f_0 = C_0 - \frac{F}{k_v A_0}$ .

Le cas (b) où la vitesse initiale de consommation du chocolat ( $k_v A_0 C_0$ ) est égale à la vitesse d'apport du chocolat par le fournisseur ( $F$ ) correspond à ce que l'on appelle l'approximation de l'état quasi-stationnaire en cinétique.

3. L'obésité est proportionnelle à  $k_v A_0 C(t)$ . Les courbes représentant la variation de l'obésité au cours du temps sont représentées ci-dessous :

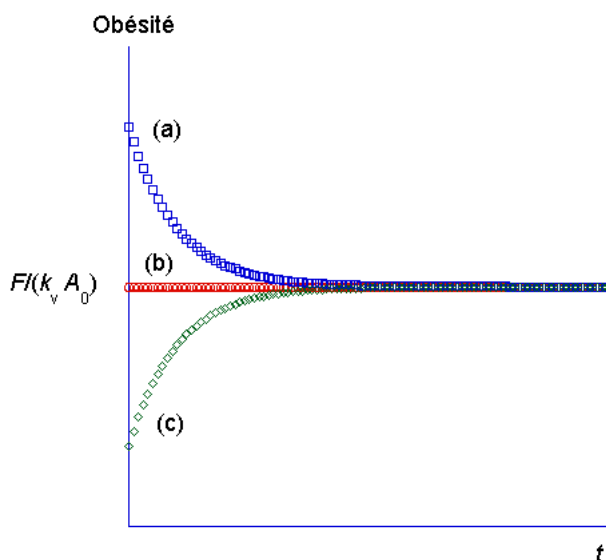


FIG. 2 : Évolution de l'obésité au cours du temps en fonction du signe de  $f_0 = C_0 - \frac{F}{k_v A_0}$ . (a) correspond à  $f_0 > 0$ , (b) correspond à  $f_0 = 0$  et (c) correspond à  $f_0 < 0$

Nous voyons donc que pour garder l'obésité constante, il suffit de se placer dans le cas où la vitesse initiale de consommation du chocolat ( $k_v A_0 C_0$ ) est égale à la vitesse d'apport du chocolat par le fournisseur ( $F$ ).

## 12 Où le pouvoir intervient contre l'obésité

⊕ REMARQUE : il y avait une erreur dans l'énoncé, le patrimoine du chocolatier vaut initialement  $B_0$  et non  $-B_0$ .

1. L'évolution de la quantité d'argent au cours du temps s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{dB}{dt} = \alpha k_v A(t) C(t) - (k_a + k_i) B \quad (7)$$

Or, si l'on considère qu'il est difficile pour le marchand de fabriquer le chocolat et très facile de la vendre on est dans l'hypothèse où la quantité de chocolat est très faible au cours du temps. On peut donc appliquer l'approximation de l'état stationnaire (ou principe de l'état quasi stationnaire) à  $C$ . Dans ce cas on obtient

$$k_v A(t) C(t) = k_a B$$

Si l'on remplace dans l'équation (3)  $k_v A(t) C(t)$  par  $k_a B$  on obtient

$$\frac{dB}{dt} = [(\alpha - 1)k_a - k_i] B$$

D'où

$$B(t) = B_0 \exp([( \alpha - 1)k_a - k_i] t)$$

Le profit s'exprime alors sous la forme

$$P(t) = B_0 [\exp([( \alpha - 1)k_a - k_i] t) - 1]$$

2. Notons  $\gamma = (\alpha - 1)k_a - k_i$ . Selon le signe de  $\gamma$  trois évolutions sont possibles. Si  $\gamma$  est négatif, le profit diminue jusqu'à atteindre  $-B_0$ ; si  $\gamma$  est nul, le profit est toujours égal à 0 et si,  $\gamma$  est positif, le profit augmente au cours du temps.<sup>1</sup>

L'évolution du profit est présentée ci-dessous :

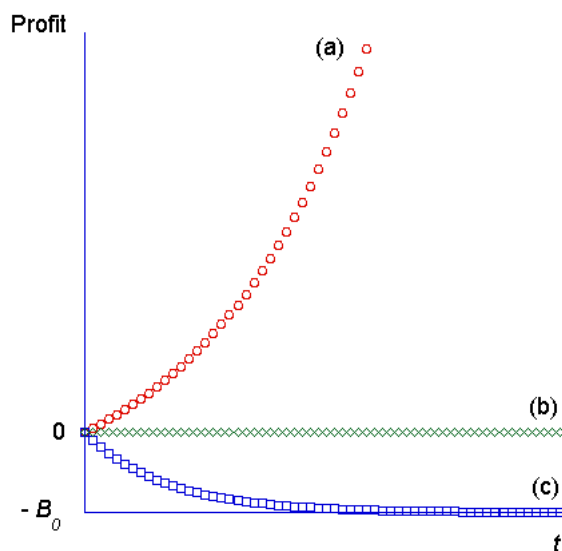


FIG. 3 : Évolution du profit au cours du temps en fonction du signe de  $\gamma$ . (a) correspond à  $\gamma > 0$ , (b) correspond à  $\gamma = 0$  et (c) correspond à  $\gamma < 0$

3. Nous voyons à la figure 3 que pour que le commerce soit rentable il faut que  $\gamma$  soit positif, ie  $(\alpha - 1)k_a - k_i > 0$ .

\*  
\* \*

<sup>1</sup>Ce modèle est bien entendu trop simpliste!