

Sciences à l'École



38^{ème} Olympiade Internationale de Chimie



Épreuve de sélection française

5 avril 2006



photo IFP

Yves CHAUVIN



photo Caltech

R. GRUBBS



photo MIT L. B. Hetherington

R. SCHROCK

Prix NOBEL de chimie 2005



B. K. SHARPLESS

Prix NOBEL de chimie 2001



A. WERNER

Prix NOBEL de chimie 1913



38^{ième} Olympiade internationale de chimie

Épreuve de sélection française

Table des matières

I	En route vers la callystatin A	1
1	Préliminaires	2
2	Préparation de l'aldéhyde <u>2</u>	3
2.1	Élaboration du composé <u>11</u>	4
2.2	Acétalisations	4
2.3	Métathèse cyclisante et achèvement de la synthèse	5
3	Aldolisation croisée diastéréosélective	7
II	Détermination d'un coefficient de partage	9
4	Préliminaires	9
5	Cas de l'acide benzoïque	10
6	Cas de l'acide salicylique	11
6.1	Préliminaires	11
6.2	Tracé de la courbe d'étalonnage	12
6.3	Mesure et calcul du coefficient de partage	13
III	Purification des eaux	15
7	Préliminaires	15
8	Ligands polydentés	17
8.1	Préliminaires	17
8.2	Structure et préparation de dendrimères	17
9	Méthode de purification	18
IV	Cinétique de vente du chocolat	21
10	Cas d'un vendeur non producteur	21
11	Cas d'une chocolaterie	21
12	Où le Pouvoir intervient contre l'obésité	22

Première partie

En route vers la callystatin A

Un grand nombre de composés naturels à activité cytotoxique majeure ont été récemment isolés de souches de *Streptomyces*. Ainsi la callystatin A, représentée figure 1 a été isolée par KOBAYASHI *et al.* à partir d'une éponge marine. Dans ce problème, nous étudions quelques éléments de la synthèse de précurseurs de cette molécule, selon la procédure publiée par l'équipe de Michael CRIMMINS (University of North Carolina at Chapel Hill) dans le *Journal of the American Chemical Society* (**1998**, 120, 9084).

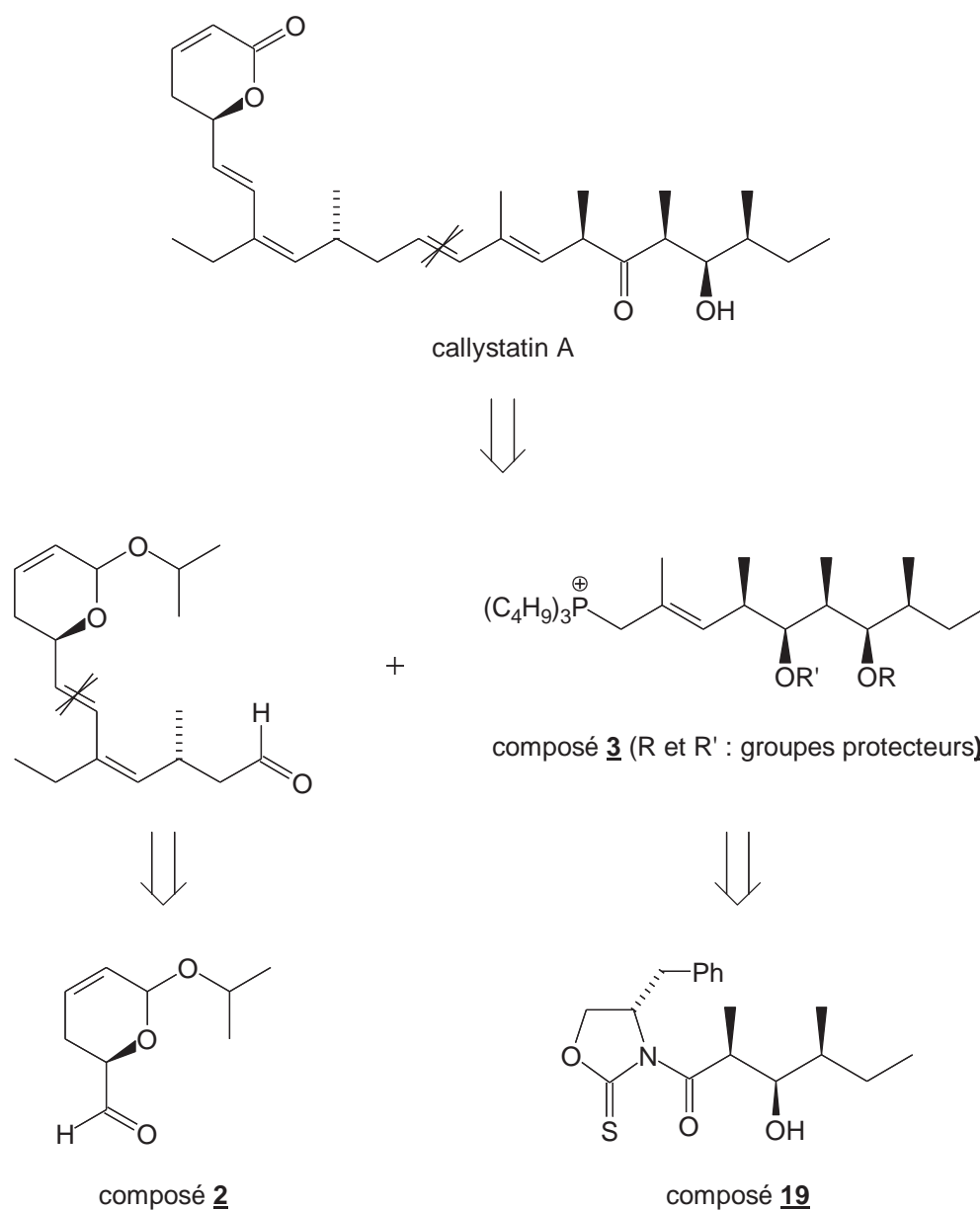


FIG. 1 – Structure de la Callystatin A et de ses précurseurs

NOTE : le symbole en forme de ciseaux indique que la liaison est coupée dans l'analyse rétrosynthétique et formée dans la synthèse.

Cette synthèse nous permettra, entre autres, d'entrevoir une « réaction de métathèse des oléfines », transformation chimique étudiée par Yves CHAUVIN, prix NOBEL de Chimie 2006 partagé avec R. GRUBBS et R. SCHROCK qui, eux, ont mis au point les catalyseurs les plus efficaces pour réaliser cette transformation.

☞ REMARQUE : les trois sections sont totalement indépendantes et peuvent être traitées dans un ordre quelconque. Les sous-sections sont elles aussi indépendantes.

1 Préliminaires

1. La callystatin A est-elle chirale ? Justifier la réponse. Combien de stéréoisomères de configuration possède la molécule représentée ?
2. La synthèse proposée est dite énantiosélective et diastéréosélective. Définir ces termes.
3. Afin de réaliser une synthèse énantiosélective, il convient d'utiliser à un moment ou à un autre des composés énantiomériquement purs. La méthode la plus simple consiste à utiliser des composés naturels de ce type. Citer deux exemples de tels composés naturels, appartenant à ce qui est communément appelé le « pool chiral », c'est-à-dire l'ensemble des composés naturels chiraux énantiomériquement purs.

Une autre méthode pour réaliser une synthèse énantiosélective consiste à opposer à des *substrats achiraux* des *réactifs chiraux* énantiomériquement purs, soit en quantité stœchiométrique, soit en quantité catalytique. C'est ainsi qu'est préparé le composé 5, par époxydation énantiosélective de l'alcool 4 selon le protocole proposé par B. K. SHARPLESS, prix NOBEL de chimie 2001 pour la mise au point, notamment, de cette transformation extrêmement utilisée en synthèse organique [figure 2].

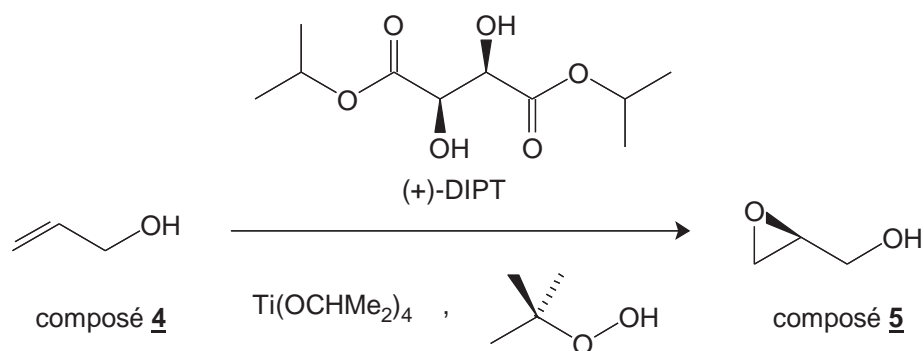


FIG. 2 – Élaboration de l'époxyde 5 selon la méthode de SHARPLESS

En présence de tétra(propan-2-olate) de titane(IV) et de (2*R*,3*R*)-2,3-dihydroxybutanedioate de propan-2-yle noté (+)-DIPT, l'alcool 4 est traité par l'hydroperoxyde de *tert*-butyle *t*-BuOOH. Il se forme avec un excellent rendement et une pureté énantiomérique supérieure à 97 % le composé 5.

4. En justifiant le raisonnement, donner le descripteur stéréochimique (configuration absolue) de l'atome de carbone asymétrique du composé 5 représenté sur la figure 2.
5. Comment est-il possible de préparer l'énantiomère du composé 5 ?

2 Préparation de l'aldéhyde 2

Le schéma synoptique de l'élaboration du composé 2 est proposé figure 3.

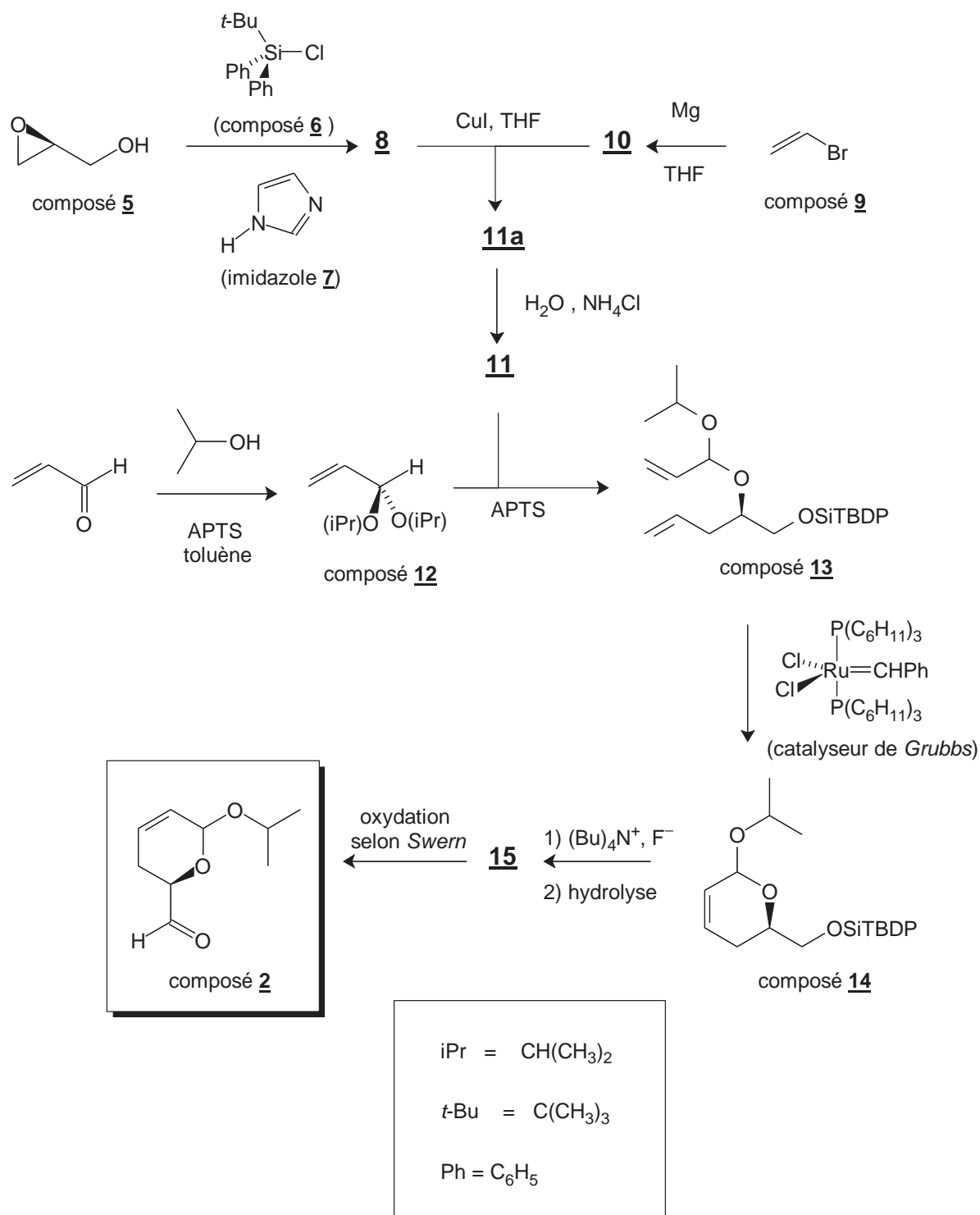


FIG. 3 – Élaboration du composé 2

2.1 Élaboration du composé 11

Dans une première étape, le composé 5 est traité par du *tert*-butylchlorodiphénylsilane 6 (noté TBDPSi–Cl) en présence d'imidazole 7, en solution dans le dichlorométhane. Le composé 8, un éther silylé de formule symbolique ROSiTBDP, est isolé avec un rendement voisin de 100%. Son spectre IR ne présente plus de bande d'absorption au-delà de $\sigma = 3\,100\text{ cm}^{-1}$.

1. Représenter la formule semi-développée du composé 8. Qu'apporte l'information spectroscopique ?
2. Commenter l'analogie de réactivité entre le composé 6 et un composé halogéné homologue du carbone.
3. L'imidazole noté Im est une base. Il est indiqué que la molécule est totalement plane. Ce résultat est-il en accord avec les prévisions de la méthode VSEPR ? Proposer une interprétation.
4. Le couple ImH^+/Im a un $\text{p}K_{\text{A}}$ égal à 7,1 à la température $T = 298\text{ K}$. En s'intéressant à la stabilité des différents ions ImH^+ qu'il est *a priori* possible de former par protonation de l'imidazole, indiquer sur quel atome d'azote l'imidazole se protone préférentiellement.
5. Quel est le rôle de l'imidazole dans la synthèse proposée ?

Sous atmosphère de diazote, une solution de bromoéthène 9 dans le tétrahydrofurane (THF) est ajoutée à une suspension de magnésium dans ce même solvant. Il se forme une solution du composé 10. Celle-ci est ajoutée goutte à goutte à une solution refroidie ($\theta = -25\text{ }^\circ\text{C}$) d'iodure de cuivre(I) et du composé 8 dans le THF. Le milieu réactionnel est maintenu pendant 1 heure à cette température. Il se forme le composé 11a. Puis une solution aqueuse de chlorure d'ammonium est ajoutée avec précautions. Après séparation des phases, le contenu de la phase aqueuse est extrait par de l'éthoxyéthane, les phases organiques sont rassemblées puis lavées avec de l'eau. Du sulfate de magnésium anhydre est ajouté à la phase organique, puis celle-ci est filtrée et le solvant est évaporé. Une chromatographie sur colonne du résidu permet d'isoler le composé 11, de formule $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}$, avec un rendement de 84%.

Sur le spectre IR de 11 est présente une bande d'absorption à $\sigma = 3\,430\text{ cm}^{-1}$, large et intense.

Une oxydation sélective de ce composé donne une cétone.

6. Donner la structure du composé 10.
7. Pourquoi faut-il se placer sous atmosphère de diazote ?
8. Décrire le dispositif expérimental utilisé pour la préparation du composé 10. Un schéma annoté pourra avantageusement remplacer un long discours...
9. Dans la transformation mettant en jeu les composés 8 et 10 en présence d'iodure de cuivre(I), *tout se passe comme si* le composé 10 réagissait avec le composé 8. Proposer un mécanisme *schématique* pour la réaction entre ces deux composés et en déduire la structure du composé 11, en accord avec les données fournies.
10. Commenter la régiosélectivité de la transformation.
11. Pourquoi la transformation conduisant au composé 11 doit-elle être réalisée sur le composé 8 et non sur l'alcool 5 ? Quel est le rôle du groupe TBDPSi ?

2.2 Acétalisations

En solution dans le toluène, en présence d'acide 4-méthylbenzènesulfonique (APTS, acide fort), le propénal est traité par un excès de propan-2-ol. Il se forme le composé 12, liquide à température ambiante.

1. Indiquer les conditions opératoires **précises** permettant d'obtenir le composé **12** avec un bon rendement.
2. En notant le propan-2-ol iPrOH et l'APTS AH, proposer un mécanisme expliquant la formation du composé **12**.
3. Le composé **11** est dissous dans le composé **12**, donc présent en excès, en présence d'une trace d'APTS. Il se forme le composé **13**. Interpréter cette transformation et proposer un mécanisme schématique permettant d'expliquer la formation du composé **13**. On pourra utiliser des représentations simplifiées des molécules pour ne faire apparaître dans le mécanisme que les groupes caractéristiques impliqués dans la transformation étudiée.

2.3 Métathèse cyclisante et achèvement de la synthèse

Le composé **13** est transformé en composé **14** dans les conditions de métathèse cyclisante. Pour ce faire, le composé **13** est dissous dans du dichlorométhane, le milieu réactionnel est porté à ébullition et le catalyseur de GRUBBS (GRUBBS *first generation catalyst*) est ajouté. Après chauffage pendant deux heures, le composé **14** est isolé, dont le spectre de RMN est présenté dans le tableau 1.

TAB. 1 – Spectre de RMN du composé **14**

Index	déplacement chimique δ /ppm	multiplicité	intégration	constantes de couplage J /Hz
1	7,71 – 7,61	multiplet	4	
2	7,42 – 7,30	multiplet	6	
3	5,98	doublet de triplets	1	10,0 ; 2,8
4	5,69	d. de d. de triplets	1	10,0 ; 2,8 ; 1,7
5	5,08	doublet	1	2,8
6	4,09	multiplet	1	
7	4,02	septuplet	1	6,1
8	3,72	doublet de doublets	1	10,6 ; 5,9
9	3,59	doublet de doublets	1	10,6 ; 5,3
10	2,01 – 1,92	multiplet	2	
11	1,19	doublet	3	6,1
12	1,14	doublet	3	6,1
13	1,12	singulet	9	

1. En effectuant un bilan des atomes, indiquer quel est le sous-produit de la transformation effectuée. Écrire l'équation ajustée de réaction correspondante.
2. Interpréter le caractère total de la transformation.

3. Analyser le spectre de RMN en attribuant, autant que faire se peut, chaque signal au(x) noyau(x) qui en est (sont) responsable(s). L'utilisation des couplages sera d'une aide importante dans la résolution de la question... Commenter la multiplicité des signaux.

On indique que la présence d'atomes de carbone asymétriques peut rendre non équivalents des noyaux ou des groupes de noyaux qui le seraient en leur absence et, par conséquent, faire apparaître des motifs de couplage inattendus.

Pour la transformation effectuée, Yves CHAUVIN et son étudiant Jean-Louis HÉRISON ont proposé en 1971 [*Die Makromol. Chem.*, **141**, 161 (1971)], le mécanisme schématisé de la figure 4. Ces travaux ont permis au premier cité d'obtenir le prix NOBEL de Chimie 2006.

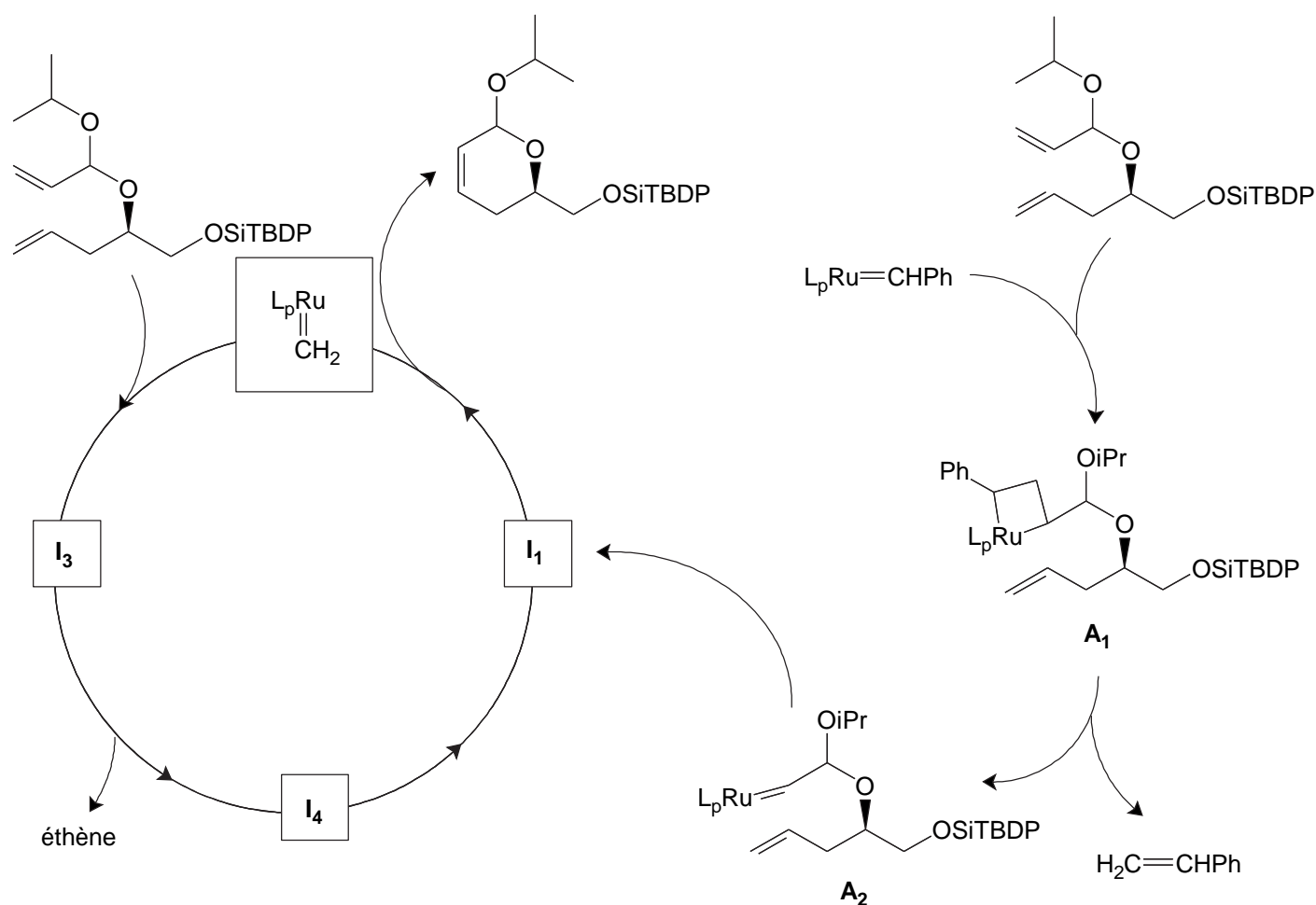


FIG. 4 – Mécanisme schématisé de la métathèse des alcènes

Le catalyseur est un *métallo-carbène* noté $L_pRu=CHPh$. L_pRu représente l'atome de ruthénium entouré des ligands chlorure et tricyclohexylphosphane, supposés inchangés pendant la transformation.

NOTE : le mécanisme est en fait plus complexe; des travaux de GRUBBS ont permis de montrer que l'espèce réellement réactive a perdu un ligand phosphane par rapport au composé introduit.

Dans un premier temps, le substrat et le catalyseur conduisent, en deux étapes, à l'intermédiaire A_2 qui permet l'entrée dans le cycle catalytique en donnant l'intermédiaire I_1 . À chaque étape de la boucle catalytique [$I_1 \rightarrow I_2 \rightarrow I_3 \rightarrow I_1$], I_2 étant le composé $L_pRu=CH_2$, il forme un intermédiaire soit de type *métallacyclobutane* (composé cyclique à 4 atomes, dont l'un est un atome de métal), soit un nouveau *métallo-carbène*. Les structures de certains de ces intermédiaires réactionnels sont représentés sur la figure 4.

- En analysant avec soin le début de la transformation, compléter le schéma proposé pour le cycle catalytique en proposant une structure pour les intermédiaires non indiqués. Les notations simplifiées introduites sur la figure pourront être utilisées.
- Le composé **14** est enfin traité par du fluorure de tétrabutylammonium. Il se forme **après hydrolyse** l'alcool **15** qui est oxydé sélectivement en aldéhyde **2** [figure 3]. Donner la structure du composé **15**.

3 Aldolisation croisée diastéréosélective

Dans cette partie, nous nous intéressons à une étape de l'élaboration du précurseur **3**, représentée figure 5.

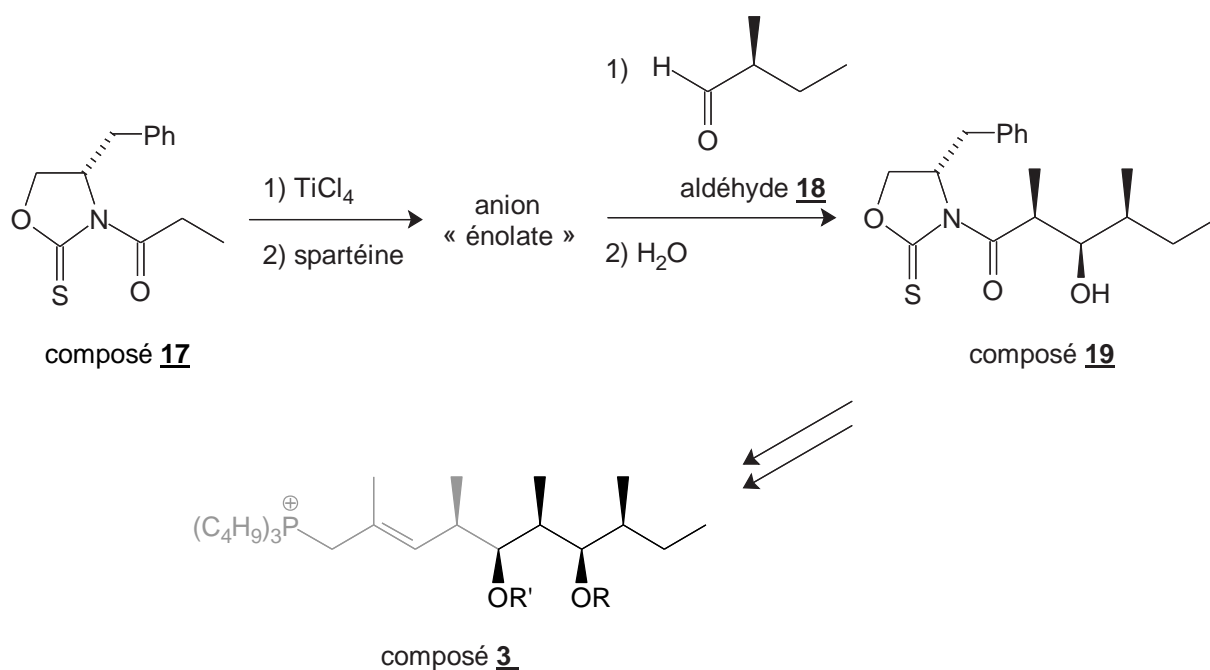


FIG. 5 – Une étape dans la formation du composé **3**

Nous nous proposons d'étudier cette transformation, par analogie avec l'aldolisation des composés carbonylés.

- Du propanal est ajouté à une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration voisine de $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux du solvant pendant 3 heures. Après refroidissement, le composé **16** est isolé avec un rendement d'environ 80 %. Donner la structure de ce composé, de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.
- Proposer un mécanisme pour cette transformation. Comment est-il possible de qualifier le rôle des ions hydroxyde ?

Dans la transformation étudiée, le composé **17** est dissous dans du dichlorométhane. À la solution obtenue est ajoutée, à la température $\theta = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, une solution de tétrachlorure de titane(IV) TiCl_4 dans le dichlorométhane. La suspension obtenue est agitée quelques instants, puis une solution de (-)-sparteine (composé basique, entre autres) dans le dichlorométhane est ajoutée. La solution homogène est agitée puis refroidie. Une solution du composé **18** dans le dichlorométhane est alors ajoutée goutte à goutte. Après hydrolyse et purification, le composé **19** est obtenu, stéréoisomériquement pur.

3. Le tétrachlorure de titane est un acide de LEWIS. Comment peut-il interagir avec le composé **17**?
4. L'action de la spartéine conduit à la formation d'un « énolate de titane », analogue à un anion énolate d'aldéhyde. Le représenter et interpréter sa stabilité.
5. Représenter les transferts d'électrons entre le composé **18** et l'énolate précédent. Proposer une interprétation simple de la stéréosélectivité observée, en dessinant un état de transition cyclique impliquant l'énolate de titane et l'aldéhyde, coordonné sur l'atome de titane.

*
* *

Deuxième partie

Détermination d'un coefficient de partage

La séparation des constituants d'un mélange est une opération classique en synthèse organique. L'une des méthodes les plus simples à mettre en œuvre est l'utilisation de solvants non miscibles, sélectifs de chacun des constituants. Pour cela, il faut trouver des conditions opératoires permettant, pour schématiser, de maintenir une espèce dans un des solvants et l'autre dans l'autre. Souvent, l'une des phases est l'eau et l'autre un solvant organique, mais d'autres combinaisons existent, mettant par exemple en jeu un solvant organique classique et un solvant dit *perfluoré*, dans la molécule duquel de nombreux atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de fluor.

Nous prenons ici comme exemple l'eau notée W et le dichlorométhane, noté S . L'espèce chimique qui se partage entre les deux phases est notée A .

Il est alors nécessaire de connaître (ou de déterminer) une donnée thermodynamique permettant de caractériser la répartition de l'espèce A entre l'eau et le dichlorométhane. Il s'agit du « coefficient de partage » noté P_A .

Pour simplifier, nous considérons que les deux phases sont totalement non miscibles. Nous considérons aussi que les solutions sont suffisamment diluées pour qu'il soit possible d'assimiler l'activité a_i d'une espèce soluble au rapport de sa concentration molaire c_i sur la concentration standard $c^\circ = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Considérons un système en équilibre comportant de l'eau, du dichlorométhane et l'espèce A répartie entre les deux phases. Une étude thermodynamique, (menée, nous le verrons l'an prochain, à l'aide des potentiels chimiques des différentes espèces physico-chimiques présentes dans les deux phases), permet d'obtenir la relation suivante, une fois l'équilibre de partage établi, entre les deux concentrations molaires des espèces dans les deux phases :

$$P_A = \frac{[A]_S}{[A]_W}$$

Il est aussi possible de montrer que P_A ne dépend que de la température.

Nous allons successivement étudier le cas d'une espèce moléculaire A , puis celui de l'acide benzoïque, monoacide moyennement faible et, enfin, celui plus délicat de l'acide salicylique, diacide.

4 Préliminaires

Nous disposons d'une solution aqueuse contenant l'espèce A . La concentration molaire initiale de A dans cette solution est égale à c_0 . Dans une ampoule à décanter, un volume $V_W = 50,0 \text{ mL}$ de cette solution est mis au contact d'un volume $V_S = 10,0 \text{ mL}$ de dichlorométhane. Après établissement de l'équilibre, les phases sont séparées et analysées. Soient respectivement n_0 , n_1^W et n_1^S les quantités de matière en A totale, présente dans l'eau et dans le dichlorométhane après établissement de l'équilibre de partage.

1. Comment est-il possible d'identifier très simplement les phases, une fois réalisé l'équilibre de partage ?
2. Il est recommandé d'agiter vigoureusement pendant plusieurs minutes. Commenter.
3. Exprimer, à l'équilibre, les quantités de matière en A dans les deux phases en fonction de n_0 , des volumes V_W et V_S , supposés invariables, et du coefficient de partage P_A .

4. Le rendement d'extraction ρ_1 est défini comme le rapport de la quantité de **A** passé dans le dichlorométhane à la quantité initiale de cette espèce. Exprimer le rendement d'extraction en fonction des volumes V_W , V_S et du coefficient de partage P_A .

◆ APPLICATION NUMÉRIQUE : calculer la valeur du rendement d'extraction. On prendra $P_A = 15$

5 Cas de l'acide benzoïque

L'acide benzoïque noté PhCOOH est un monoacide faible. La valeur du pK_A du couple acide base correspondant est égale à 4,7 à la température $T = 298\text{ K}$, supposée constante dans le problème. Le solvant utilisé est toujours le dichlorométhane.

On pourra noter h , grandeur sans dimension, le rapport de la concentration molaire des ions hydrogène $\text{H}^+(\text{aq})$ à la concentration standard. La notation H_3O^+ sera aussi acceptée pour les ions hydrogène.

L'acide benzoïque est peu soluble dans l'eau et la solution initiale doit donc être étalonnée par dosage acide-base avec une solution d'hydroxyde de sodium. Mais les solutions diluées d'hydroxyde de sodium ont une concentration peu fiable... Néanmoins nous allons montrer que la connaissance des deux valeurs des concentrations n'est pas indispensable à la détermination du rendement d'extraction et du coefficient de partage (à condition que la concentration molaire de la solution d'hydroxyde de sodium soit invariable dans le temps).

Nous disposons d'une solution aqueuse d'acide benzoïque de concentration molaire $c_0 \approx 0,02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $c_B \approx 0,03\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Elles seront désormais appelées respectivement *solution aqueuse d'acide benzoïque* et *solution aqueuse d'hydroxyde de sodium* sans autre précisions.

1. Pour quelle raison la solution d'hydroxyde de sodium peut-elle voir sa concentration molaire évoluer au cours du temps, dans une pratique ordinaire de laboratoire (la concentration peut facilement varier de plus de 10 % en trois heures)? Comment éviter ce désagrément?

Dans toute la suite de ce problème, la solution d'hydroxyde de sodium est supposée de composition constante et invariable, identique à celle qu'elle avait à sa préparation. Le phénomène évoqué ci-dessus est négligé.

L'étalonnage relatif des deux solutions est réalisé comme indiqué dans le protocole suivant :

Dans un erlenmeyer, introduire un volume $V_1 = 10,0\text{ mL}$ de solution d'acide benzoïque. Ajouter deux gouttes de phénolphthaléine. La solution est incolore. Doser par la solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à persistance d'une coloration rose. Noter le volume correspondant noté V_2 . Répéter deux fois la procédure.

2. Écrire l'équation de la réaction de titrage. Calculer la valeur de la constante d'équilibre correspondante. Qu'est-il possible d'en déduire qualitativement?
3. Tracer sans justification le diagramme de prédominance des espèces de l'acide benzoïque en fonction du pH.
4. Une solution aqueuse contenant de la phénolphthaléine est incolore jusqu'à pH voisin de 8 puis nettement colorée en rose au delà d'un pH de 8,5. La phénolphthaléine est-elle adaptée au repérage de l'équivalence pour ce titrage? Justifier la réponse (on n'attend pas de calculs monstrueusement complexes...).
5. Donner la relation entre V_2 , V_1 , c_0 et c_B .

L'équilibre de partage est établi entre un volume $V_S = 10,0\text{ mL}$ de dichlorométhane et un volume $V_W = 50,0\text{ mL}$ de solution aqueuse d'acide benzoïque. La quantité apportée d'acide benzoïque

est, comme dans les préliminaires, notée n_0 . Les phases sont séparées, ***l'ensemble de la phase aqueuse*** est transféré dans un becher et dosé par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, en présence de phénolphtaléine. La coloration rose persistante apparaît pour un volume de titrant noté V_3 .

6. Exprimer successivement les quantités de matière présentes dans les deux phases en fonction uniquement de c_B , V_2 et V_3 . On remarquera que $V_W = 5V_1$.
7. En déduire l'expression du rendement d'extraction en fonction uniquement des valeurs des volumes V_2 et V_3 .
8. De même, exprimer le coefficient de partage de l'acide benzoïque entre l'eau et le dichlorométhane (défini comme dans l'introduction) en fonction de V_2 et V_3 . On remarquera que $V_S = V_1$.

◆ APPLICATION NUMÉRIQUE : $V_2 = 6,6 \text{ mL}$ $V_3 = 11,4 \text{ mL}$

Calculer les valeurs numériques du rendement d'extraction et du coefficient de partage.

9. Considérons maintenant le cas d'un acide dont la force, en solution aqueuse, est augmentée, ce qui entraîne une assez grande dissociation de l'acide en phase aqueuse, d'autant plus grande que la solution est diluée. L'acide en question est engagé dans un équilibre de partage entre l'eau et le dichlorométhane. La méthode de dosage précédente est mise en œuvre pour déterminer la composition de la phase aqueuse. Montrer que le dosage de la phase aqueuse par la solution d'hydroxyde de sodium permet encore d'accéder au rendement d'extraction de manière exacte, mais qu'il apparaît une erreur notable sur la valeur du coefficient de partage. Comment serait-il possible d'obtenir une valeur correcte de cette grandeur ?

6 Cas de l'acide salicylique

Le composé étudié est maintenant l'acide salicylique (ou, plus systématiquement, l'acide 2-hydroxybenzènegarboxylique) noté H_2L . Les tables de données indiquent que les pK_A successifs de ce diacide ont pour valeur $pK_{A1} = 3,0$ et $pK_{A2} = 13,4$ à la température $T = 298 \text{ K}$.

L'acide salicylique est peu soluble dans l'eau, ce qui exclut la possibilité d'en préparer des solutions aqueuses relativement concentrées. L'objet de cette partie est l'étude d'une nouvelle méthode, fondée sur la formation d'un ion complexe entre l'acide salicylique et les ions fer(III). La solution de ce complexe étant intensément colorée, un dosage spectrophotométrique devient possible.

6.1 Préliminaires

Lorsqu'une solution acidifiée d'ions fer(III) est mélangée avec une solution aqueuse d'acide salicylique, il peut se former plusieurs ions complexes de formule FeL^+ , FeL_2^- et FeL_3^{3-} .

1. Expliquer qualitativement pourquoi, en présence d'un excès important d'ions fer(III), il est possible de ne considérer la présence que du seul complexe FeL^+ .
2. Écrire l'équation de formation ajustée de cet ion complexe à partir d'acide salicylique H_2L et d'ions fer(III) notés, par souci de simplification, Fe^{3+} .

Compte tenu de la valeur élevée de la constante d'équilibre de cette réaction et des conditions de travail indiquées dans la suite, la transformation correspondante pourra être considérée comme totale.

On dispose des solutions suivantes :

- une solution notée (**Fe**) d'ions fer(III) dont la concentration molaire en ions fer(III) vaut $c_{\text{Fe}} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le pH de cette solution est voisin de 0 (du chlorure de fer(III) a été dissous dans de l'acide chlorhydrique). Par souci de simplification, les ions fer(III) présents dans cette solution sont notés Fe^{3+} . Cette solution est de coloration jaune ;
 - une solution notée (**L**) d'acide salicylique de concentration molaire $c_{\text{L}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (cette grandeur représente la concentration *apportée* en acide salicylique, soit la somme de toutes les concentrations des espèces dissoutes issues de l'acide salicylique). Cette solution est incolore.
3. Pourquoi faut-il nécessairement se placer en milieu fortement acide ?
 4. Sous quelle forme sont plus probablement les ions fer(III) ? Justifier la réponse.

Pour étudier une espèce en spectroscopie UV-visible, il faut enregistrer, à l'aide d'un spectrophotomètre, un spectre d'absorption obtenu en mesurant la différence entre l'absorbance d'une solution de l'espèce et celle d'une solution (de référence) contenant toutes les espèces sauf celle que l'on cherche à étudier. Dans un premier temps il convient de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale de la solution d'ion complexe.

Pour cela est enregistré, en premier lieu, le spectre d'absorption d'une solution notée (**C**), préparée en mélangeant un volume $V_{\text{L}} = 10,0 \text{ mL}$ de solution (**L**) et un volume $V_{\text{Fe}} = 2,0 \text{ mL}$ de solution (**Fe**).

La solution (**R**) de référence, utilisée dans toute la manipulation, est préparée en mélangeant un volume $V_{\text{L}} = 10,0 \text{ mL}$ d'eau distillée et un volume $V_{\text{Fe}} = 2,0 \text{ mL}$ de solution (**Fe**).

L'analyse du spectre montre que la longueur d'onde d'absorption maximale est $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$.

5. Corréler cette valeur avec la coloration *violette* de la solution.
6. Pourquoi faut-il utiliser la solution de référence (**R**) et non de l'eau distillée pour obtenir le spectre d'absorption de la solution (**C**) ?

6.2 Tracé de la courbe d'étalonnage

Afin de déterminer la relation expérimentale entre la concentration d'une solution d'acide salicylique et l'absorbance de la solution d'ions complexe, préparée dans les mêmes conditions que la solution (**C**), il convient de tracer une courbe d'étalonnage. Pour cela, le mode opératoire suivant est proposé :

Préparer les solutions (**Lj**) en suivant les indications numériques rassemblées dans le tableau 2. Le contenu de la fiole jaugée est dilué jusqu'au trait de jauge par de l'eau distillée puis homogénéisé.

TAB. 2 – Préparation des solutions étalon (**Lj**)

Solution (Lj)	1	2	3	4	5	6
Volume V_{F} de la fiole jaugée	50,0 mL	50,0 mL	50,0 mL	50,0 mL	50,0 mL	50,0 mL
Volume V_{j} de solution (L)	5,0 mL	10,0 mL	20,0 mL	25,0 mL	30,0 mL	40,0 mL

- Régler le « zéro optique » sur la solution (**R**), pour la longueur d'onde déterminée précédemment.

- Pour chaque valeur de j , $0 < j \leq 6$, préparer la solution d'étude (\mathbf{Cj}) en mélangeant soigneusement, dans un tube à essais, un volume $V_L = 10,0$ mL de solution (\mathbf{Lj}) et un volume $V_{\mathbf{Fe}} = 2,0$ mL de solution (\mathbf{Fe}).
- Mesurer l'absorbance \mathcal{A}_j des solutions (\mathbf{Cj}), ainsi que celle de la solution ($\mathbf{C7}$) obtenue en mélangeant un volume $V_L = 10,0$ mL de solution (\mathbf{L}) et un volume $V_{\mathbf{Fe}} = 2,0$ mL de solution (\mathbf{Fe}). La cuve utilisée a pour largeur $\ell = 1,0$ cm.

Les valeurs des absorbances \mathcal{A}_j mesurées pour les solutions (\mathbf{Cj}) sont indiquées dans le tableau 3.

TAB. 3 – Absorbances des solutions (\mathbf{Cj})

Solution (\mathbf{Cj})	1	2	3	4	5	6	7
Absorbance \mathcal{A}_j de la solution (\mathbf{Cj})	0,05	0,133	0,230	0,287	0,337	0,404	0,500

1. Exprimer la valeur c_j de la concentration en ion complexe FeL^+ dans la solution (\mathbf{Cj}) en fonction de c_L , $V_{\mathbf{Fe}}$, V_L , V_F et de V_j .
2. La courbe $\mathcal{A}_j = f(V_j/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ est une droite (coefficient de régression supérieur à 0,998). Qu'est-il possible d'en déduire? Quelle grandeur optique caractéristique de l'ion FeL_p est-il possible de calculer?

À l'aide des résultats précédents, la courbe d'étalonnage $\mathcal{A} = g(c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ est tracée. c désigne la concentration molaire *apportée* en acide salicylique dans une solution aqueuse quelconque. \mathcal{A} désigne l'absorbance de la solution analysée selon la méthode spectrophotométrique exposée ci-avant. Cette courbe est tracée figure 6 et sera utilisée pour résoudre les questions suivantes.

3. Expliquer qualitativement pourquoi cette courbe permet effectivement de déterminer la concentration *apportée* en acide salicylique et non la concentration de l'espèce H_2L dans la solution.

6.3 Mesure et calcul du coefficient de partage

L'équilibre de partage de l'acide salicylique entre l'eau et le dichlorométhane est maintenant étudié. La valeur de la concentration molaire en acide salicylique dans la phase aqueuse, après établissement de l'équilibre, est mesurée par la méthode spectrophotométrique précédente.

Le protocole suivant est proposé :

Dans une ampoule à décanter, introduire un volume $V_W = 0,050$ L de solution (\mathbf{L}). Ajouter deux gouttes d'acide chlorhydrique concentré.

- Introduire dans l'ampoule un volume $V_S = 0,030$ L de dichlorométhane.
- Réaliser l'établissement de l'équilibre de partage en agitant vigoureusement le contenu de l'ampoule. Laisser s'effectuer la décantation, identifier et séparer les phases.
- Prélever à la pipette un volume $V_L = 10,0$ mL de phase aqueuse, les introduire dans un tube à essais, y ajouter un volume $V_{\mathbf{Fe}} = 2,0$ mL de solution (\mathbf{Fe}).
- Mesurer l'absorbance de la solution obtenue, après avoir « refait le zéro optique » sur la solution de référence (\mathbf{R}). La valeur mesurée est $\mathcal{A}_8 = 0,212$

1. Donner la valeur de la concentration en acide salicylique dans la phase aqueuse.
2. En déduire les valeurs du rendement d'extraction et du coefficient de partage de l'acide salicylique entre l'eau et le dichlorométhane.

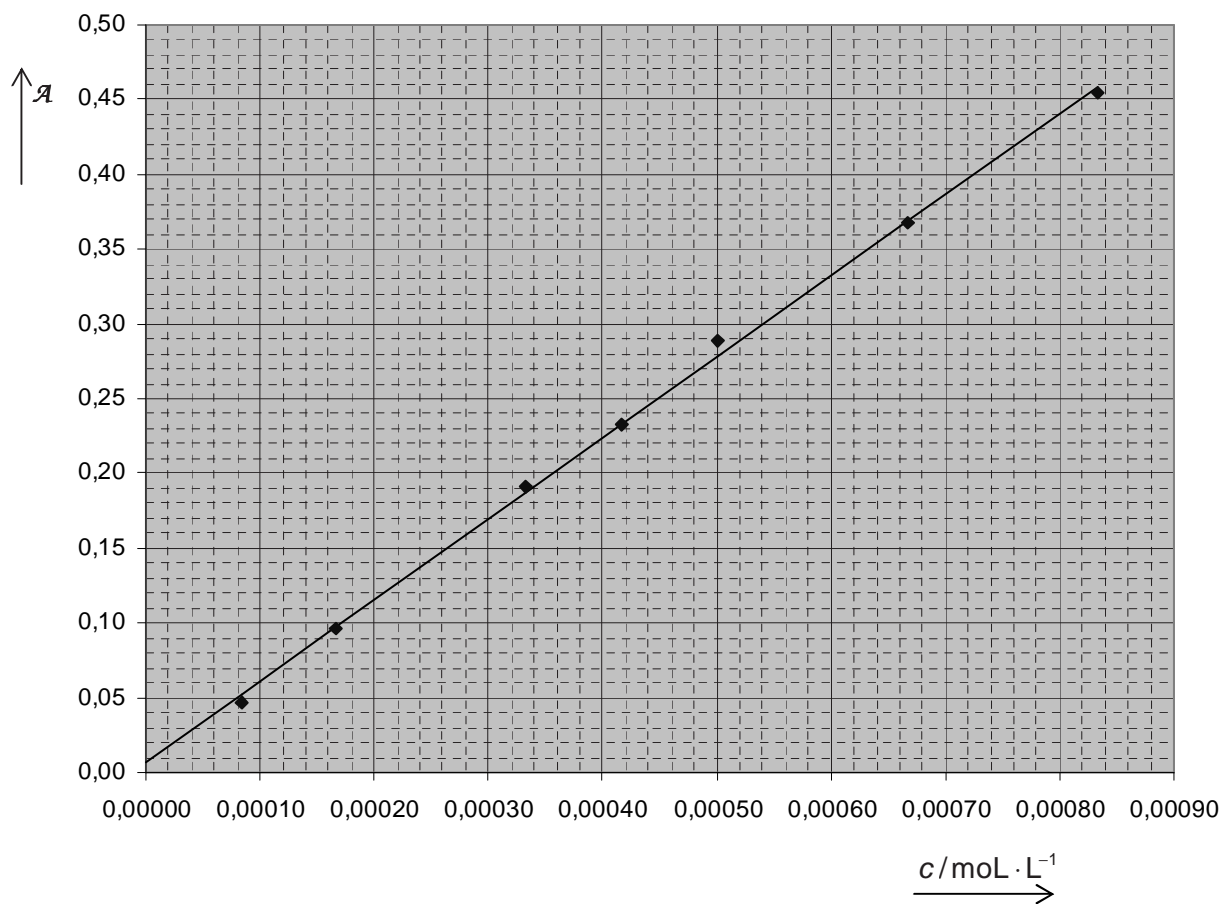


FIG. 6 – Courbe d'étalonnage

3. Si l'acide chlorhydrique concentré n'avait pas été ajouté, avant extraction, comment auraient été modifiées les valeurs du rendement d'extraction et du coefficient de partage ?

*
* *

Troisième partie

Purification des eaux

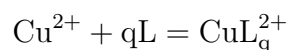
Le relargage des ions métalliques toxiques dans les eaux de surface, dans les réserves souterraines ou dans les eaux côtières conduit à des problèmes majeurs de contamination. Une des méthodes les plus prometteuses pour éliminer les ions métalliques des eaux contaminées est l'ultrafiltration couplée à l'utilisation de polymères. On se propose ici d'étudier son fonctionnement sur l'exemple du cuivre, présent dans l'eau sous forme du cation Cu^{2+} hydraté.

7 Préliminaires

1. Le numéro atomique du cuivre est $Z = 29$. Donner la configuration électronique du cation Cu^{2+} isolé.
2. Les ions cuivre(II) donnent lieu à la formation d'ions complexes avec de nombreux ligands comme l'eau, l'ammoniac ou les ions chlorure. Quelle propriété commune possèdent ces espèces, leur permettant de jouer le rôle de ligand ?

Désormais, l'ammoniac sera noté L. On pourra noter ℓ le rapport $[\text{L}]/c^\circ$, avec $c^\circ = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les tables de données indiquent que les ions cuivre(II) donnent lieu, avec l'ammoniac, à la formation de 4 ions complexes de formule schématique CuL_q^{2+} , q variant de 1 à 4. À la température $T = 298 \text{ K}$, les constantes β_q de *formation globale* de ces complexes, c'est-à-dire les constantes relatives aux équations :

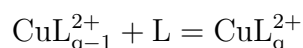


ont pour valeur :

$$\beta_1 = 10^{4,2} \quad \beta_2 = 10^{7,6} \quad \beta_3 = 10^{10,6} \quad \beta_4 = 10^{12,6}$$

La température est supposée constante et fixée à $T = 298 \text{ K}$.

Les constantes de formation successives K_q des différents complexes sont les constantes relatives aux équations :



Leurs valeurs sont données par les relations : $\log K_1 = 4,2$, $\log K_2 = 3,4$, $\log K_3 = 3,0$ et $\log K_4 = 2,0$

Considérons une modélisation statistique très rudimentaire du phénomène de complexation. Supposons que les quatre sites de coordination du cuivre soient tous équivalents et qu'ils le restent au cours du processus de formation de l'ion complexe. La constante de formation K_q est alors proportionnelle au nombre de sites vacants pouvant accueillir l'ammoniac et inversement proportionnelle au nombre de ligands déjà présents dans l'ion complexe. Les constantes de proportionnalité sont supposées indépendantes de l'ion complexe.

3. Quelle est, dans ce modèle, la valeur du rapport K_{q+1}/K_q ? Le modèle statistique est-il compatible avec les valeurs expérimentales des constantes ?

Considérons une solution (S) préparée en dissolvant dans de l'eau du nitrate de cuivre(II) (quantité de matière $n_1 = 2,5 \text{ mmol}$) et de l'ammoniac (quantité de matière $n_2 = 0,10 \text{ mol}$). Le volume de la solution est amené à $V_0 = 0,50 \text{ L}$.

L'ammoniac étant une base, il faut tenir compte de la valeur du pH de la solution dans l'étude de la répartition des espèces, notamment en milieu acide. Le pK_A du couple NH_4^+/NH_3 est égal à 9,2 à la température $T = 298\text{ K}$.

La figure 7 donne, en fonction du pH de la solution, la répartition relative des espèces contenant du cuivre(II) présentes en solution (autrement dit, les rapports des concentrations de chaque espèce contenant du cuivre à la concentration totale de cuivre en solution).

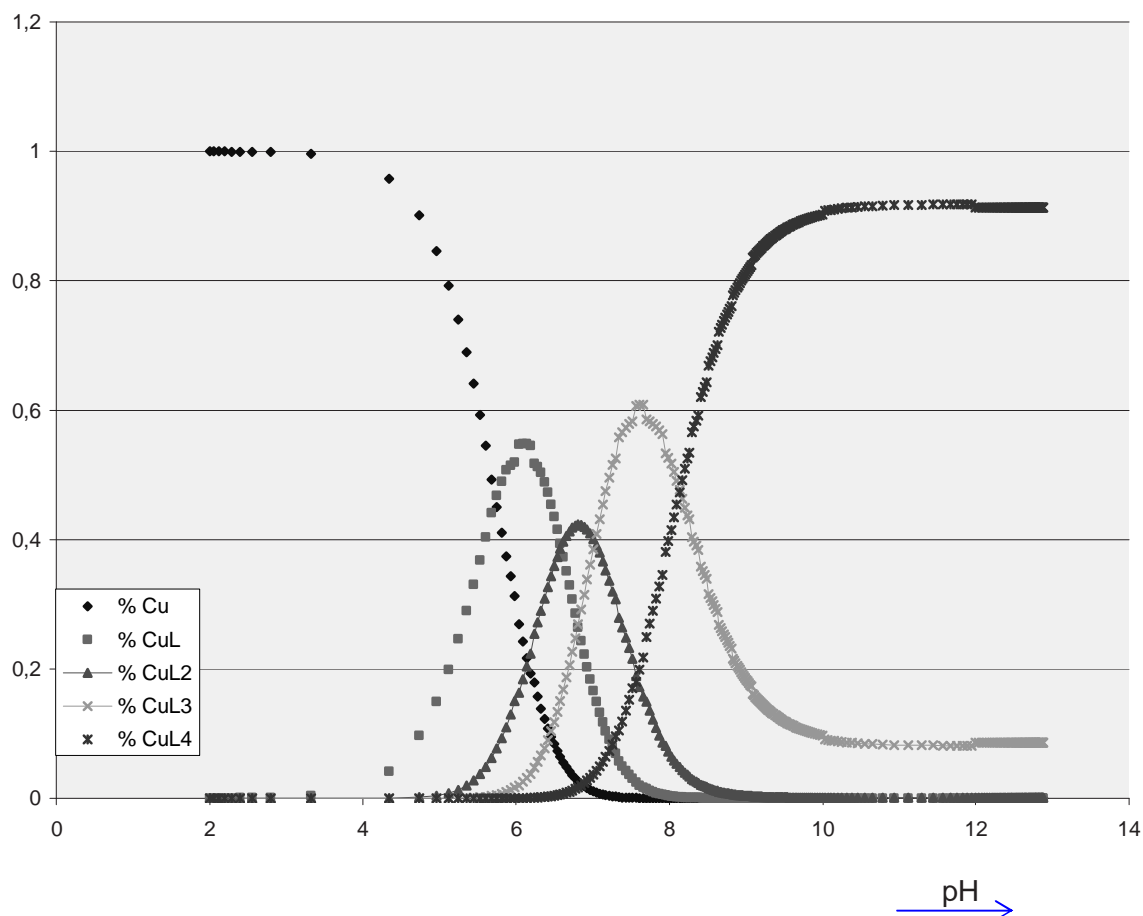


FIG. 7 – Courbes de répartition des espèces du cuivre, en fonction du pH

4. L'ion ammonium peut-il complexer les cations cuivre(II) ? Justifier la réponse.
5. Expliquer alors pourquoi, aux très faibles pH, les complexes sont ultraminoritaires par rapport aux ions cuivre(II) libres.

Pour simplifier l'étude quantitative, plaçons-nous dans un modèle simplifié à l'extrême dans lequel nous ne considérons qu'un seul complexe de formule CuL_4^{2+} . Considérons la solution (S) précédemment définie, pour laquelle le pH peut être ajusté sans variation de volume notable, à l'aide de solutions concentrées d'acide perchlorique HOCLO_3 (acide fort) ou d'hydroxyde de sodium. La formation d'hydroxyde de cuivre(II) sera négligée.

6. Pourquoi n'est-il pas possible d'utiliser de l'acide chlorhydrique au lieu de l'acide perchlorique ?
7. Calculer la valeur minimale du pH à imposer à la solution (S) pour que la valeur du rapport $[\text{CuL}_4^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ soit supérieure à 1 000.

8 Ligands polydentés

8.1 Préliminaires

Afin de renforcer les propriétés complexantes du ligand, il est fait usage de composés *polydentés* (en français, polydentates). Ainsi, pour le ligand éthane-1,2-diamine ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, noté *en*), la littérature indique la formation de deux complexes avec des constantes de formation globale telles que $\log \beta_1 = 10,6$ et $\log \beta_2 = 19,6$.

1. Représenter la structure du complexe $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$, sachant qu'il est de géométrie plan-carré.
2. Avec certains cations métalliques, comme le cobalt(III) Co^{3+} , il est possible de préparer des complexes de ce type à trois ligands. Ainsi, avec les ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, WERNER a obtenu le trioxalatocobaltate(III). Le représenter dans l'espace, sachant que les atomes liés au cobalt sont situés aux sommets d'un octaèdre.
3. Ce complexe est chiral. Justifier cette affirmation. Comment est-il envisageable d'en séparer les deux énantiomères ?

NOTE : la séparation des énantiomères de tels ions complexes a permis à WERNER d'apporter la preuve de l'environnement octaédrique dans certains complexes et de montrer que la chiralité moléculaire pouvait être observée en l'absence d'atomes de carbone asymétriques. Alfred WERNER reçut le prix NOBEL de chimie en 1913 pour ses travaux sur les complexes.

4. Citer un ligand hexadenté.

8.2 Structure et préparation de dendrimères

Les chimistes savent désormais préparer des molécules très complexes possédant de très nombreux sites de coordination. Tel est le cas des *dendrimères* qui vont être utilisés dans le procédé de purification des eaux. Une méthode itérative de synthèse des dendrimères de type PAMAM (Poly(AMidoAMine)) est proposée ci-après figure 8.

La molécule obtenue **G0** est appelée « dendrimère de génération 0 ». La séquence réactionnelle est répétée en vue d'obtenir les dendrimères **Gi** de génération 1, 2, 3, 4 et 5.

Intéressons-nous à la préparation du composé **G0** et au mécanisme schématique de sa formation.

1. En écrivant des formules mésomères du propénoate de méthyle, montrer que ce composé possède plusieurs sites électrophiles. Les identifier.
2. La formation du dendrimère commence par une réaction *d'addition* de la diamine sur l'un des sites électrophiles du propénoate de méthyle. Représenter les transferts d'électrons correspondants et écrire la structure du premier intermédiaire réactionnel ainsi obtenu.
3. Justifier la stabilité de cet intermédiaire.
4. Une réaction acide-base interne (ou intermoléculaire, peu importe) permet d'obtenir un second composé. Le représenter.

Ce dernier réagit avec une autre molécule de diamine pour conduire à un amide. Le mécanisme de la transformation est analogue à celui de l'action d'une amine primaire notée $\text{R}-\text{NH}_2$ sur un chlorure d'acyle comme PhCOCl .

5. Dans un compte rendu opératoire de synthèse d'un amide, voici une partie de ce qui est écrit : à une solution de chlorure d'acyle dans le dichlorométhane, refroidie à environ 0°C , ajouter 1,05 équivalent molaire de pyridine puis un équivalent molaire de l'amine primaire. Expliquer en quoi

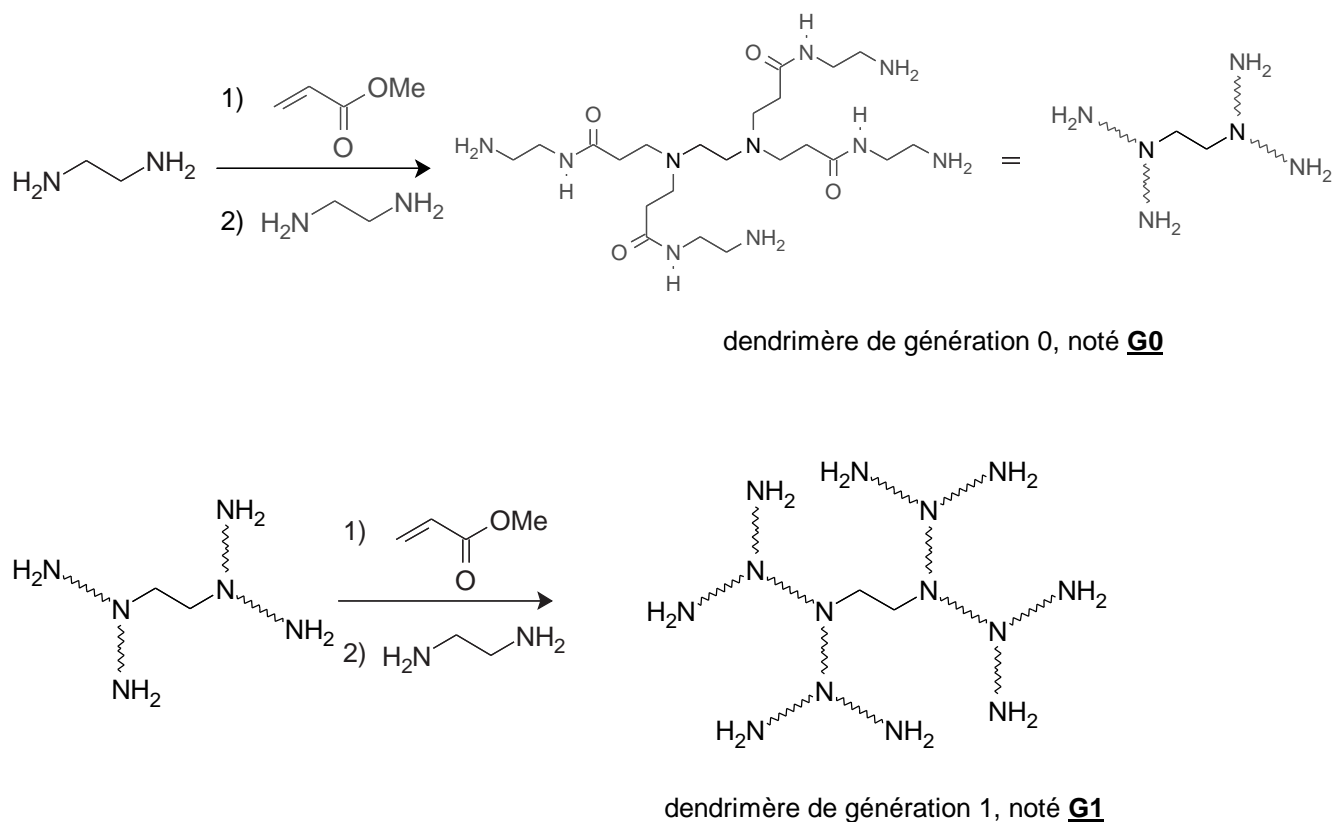


FIG. 8 – Principe de la synthèse d'un dendrimère PAMAM

le choix de ces proportions permet d'obtenir un bon taux de transformation du chlorure d'acyle en amide. Que se passerait-il si l'opérateur oubliait d'ajouter la pyridine ?

6. Donner le mécanisme de la transformation conduisant du chlorure d'acyle PhCOCl à l'amide PhCONHR .
7. Proposer alors un mécanisme pour la réaction entre un ester comme PhCOOCH_3 et l'amine R-NH_2 .
8. Combien de groupes amino primaires NH_2 possède le dendrimère G_p de génération p ? Combien cette molécule possède-t-elle d'atomes d'azote tertiaires ?
9. Établir une relation entre les masses molaires \mathcal{M}_p et \mathcal{M}_{p+1} des dendrimères de génération p et $p + 1$. En déduire les masses molaires des dendrimères **G3**, **G4** et **G5**.

👉 REMARQUE : il semble que la présence des atomes d'azote tertiaires soit essentielle pour le pouvoir complexant. En effet, les polymères linéaires ne possédant que des atomes d'azote primaires ont une capacité de fixation des ions cuivre(II) de l'ordre de deux fois plus faibles que celles des dendrimères, à nombre de sites comparables. En outre, une analyse montre que la valeur moyenne du $\text{p}K_{\text{A}}$ d'un couple HN^+/N pour un atome d'azote tertiaire est de 6,8 alors que, pour un atome d'azote primaire, la valeur moyenne du $\text{p}K_{\text{A}}$ d'un couple HN^+/N est de 10.

9 Méthode de purification

Pour tester les performances des dendrimères **G3**, **G4** et **G5**, les quantités d'ions cuivre(II) retenues par les dendrimères sont mesurées par rapport à la quantité présente initialement. Ainsi, pour le

dendrimère **G4**, la capacité de fixation des ions cuivre(II), exprimée en mg de cuivre par gramme de dendrimère, prend les valeurs suivantes (elles sont comparables pour les deux autres :

- à pH < 5,0 : $c_1 = 0,0 \text{ mg / g}$
- à pH = 7,0 : $c_2 = 3,3 \times 10^2 \text{ mg / g}$
- à pH = 9,0 : $c_3 = 4,5 \times 10^2 \text{ mg / g}$

1. Commenter et justifier l'influence du pH sur la valeur de la capacité de fixation du cuivre(II) par le dendrimère.
2. Sur quels sites azotés se fixe l'ion cuivre(II) à pH = 7,0? Justifier qualitativement la réponse.
3. À pH = 9,0, estimer le nombre d'ions cuivre(II) complexés par molécule de dendrimère **G4**. Quel est le nombre moyen d'atomes d'azote complexant par atome de cuivre (les valeurs des masses molaires sont données dans la classification périodique jointe en annexe)?
4. En fait, les auteurs ont proposé, après une étude aux rayons X, la formation de complexes à symétrie octaédrique déformée : un ion cuivre au centre d'un carré d'atomes d'azote tertiaires avec, dans la direction perpendiculaire au plan, deux molécules d'eau. Combien d'ions cuivre(II) peut alors fixer une molécule de dendrimère **G4**?
5. Comment est-il alors possible d'expliquer la grande capacité apparente de fixation des ions cuivre(II) par la molécule de dendrimère, dont la structure tridimensionnelle est de type globulaire?

Le principe de la méthode est indiqué ci-après (DIALLO, M.S. ; Water Treatment by Dendrimer Enhanced Filtration, U.S. Patent Pending).

À la solution contaminée par les ions métalliques est ajoutée une solution de dendrimère. Les dendrimères fixent alors une partie des ions métalliques. La solution obtenue est passée sur une membrane poreuse dont le diamètre des pores (ultrafiltration) est inférieur au diamètre des dendrimères (complexés ou non). Ainsi l'eau peut passer au travers de la membrane mais les dendrimères libres restent piégés ainsi que les ions cuivre complexés par les dendrimères. Ensuite les ions métalliques sont décomplexés et séparés des dendrimères, de manière à régénérer la solution initiale de dendrimères libres. Ainsi, une eau dite purifiée et une solution concentrée d'ions métalliques sont obtenues séparément.

Chaque unité a un volume de 5 L. Le schéma de principe est présenté figure 9.

Pour caractériser l'efficacité du système (i désigne la solution Initiale, avant traitement et f la solution Finale, après traitement), on définit la rétention de la solution par la relation :

$$R = 100 \times \left(1 - \frac{[\text{Cu}^{2+}]_f}{[\text{Cu}^{2+}]_i} \right)$$

Les résultats sont rassemblés sur la figure 10, pour un rapport molaire cuivre / dendrimère égal à 0,20, sur une membrane à base de cellulose.

Ce graphe montre l'influence du pH et du diamètre des pores de la membrane sur la rétention en ions cuivre(II). Le diamètre des pores est donné par la masse molaire maximale des dendrimères pouvant les traverser, exprimée en kiloDalton (kD, $1\text{kD} = 1,0 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

6. Sur la base des questions précédentes, proposer une méthode très simple permettant de décomplexer les ions cuivre(II) complexés par un dendrimère.

On cherche à étudier la faisabilité d'une unité de purification basée sur ce principe. La pollution due au cuivre, en dehors des émissions industrielles et agricoles, vient de la corrosion des tuyauteries de distribution en cuivre. Sa concentration dans l'eau à purifier est de $1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. La filtration dure une demi-heure dans chaque unité, on suppose que la rétention est alors de 95%. La concentration finale en ions Cu^{2+} doit être inférieure à $10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. On veut obtenir un flux de $30 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ en eau purifiée.

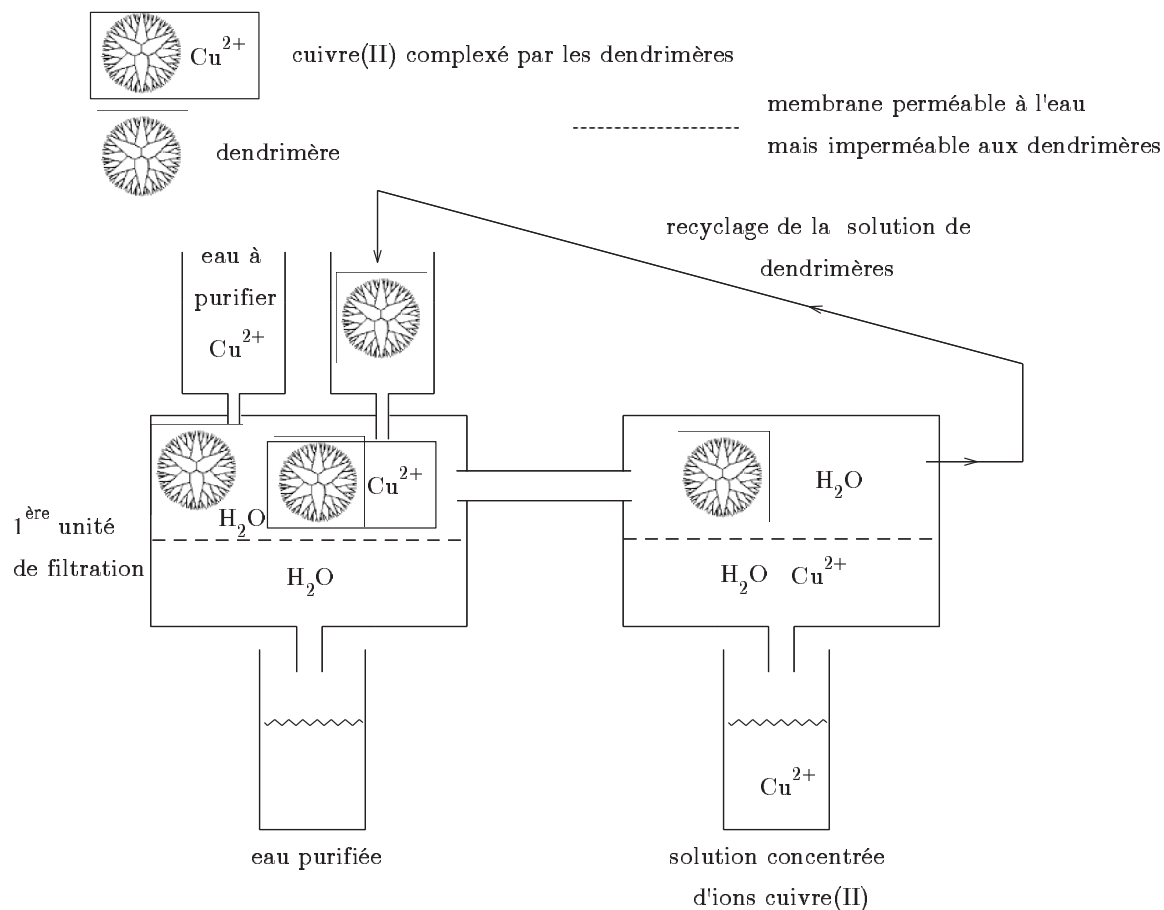


FIG. 9 – Schéma de principe de la méthode de purification

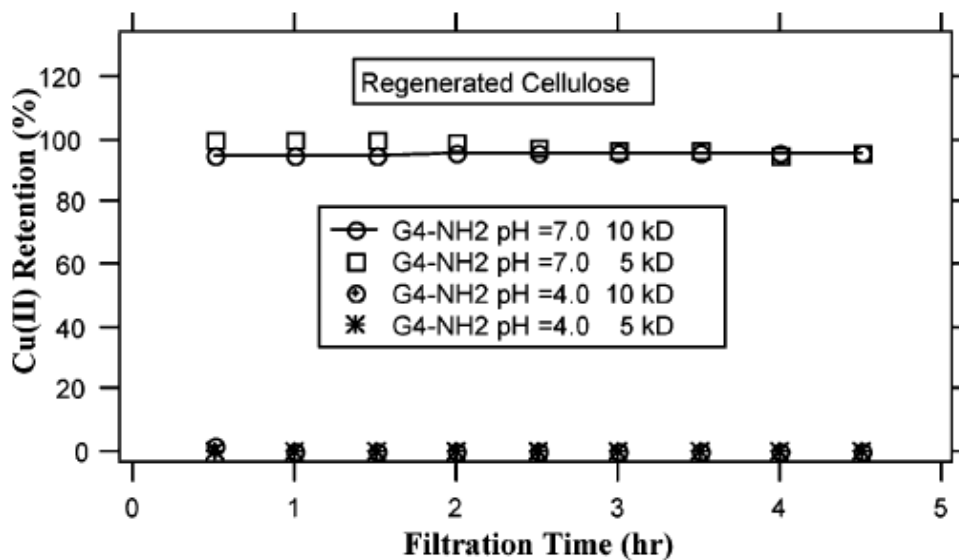


FIG. 10 – Évolution de la capacité de rétention en fonction de la durée de filtration

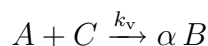
7. Calculer le nombre d'unités de purification nécessaire. Proposer un schéma de principe de l'installation.

*
* *

Quatrième partie

Cinétique de vente du chocolat

On considère que la vente du chocolat est analogue à une transformation chimique, assimilée à un acte élémentaire de constante de vitesse k_v :



Dans cette équation, A représente l'acheteur, C le chocolat, B l'argent dont dispose le vendeur (B peut être négatif ou positif, selon que le compte en banque du vendeur est débiteur ou créditeur) et α un facteur multiplicatif permettant de moduler le prix de vente du chocolat et, par suite, le bénéfice (ou les pertes !) du vendeur.

On utilisera alors le *nombre* d'espèces (chocolat, acheteur ou argent) et non leur concentration dans les équations cinétiques. Ces quantités seront simplement notées par la lettre correspondante, C , B ou A . Ne pas s'étonner d'apparentes inhomogénéités dans les formules puisque l'on parle de nombres et non de grandeurs dimensionnées.

10 Cas d'un vendeur non producteur

On considère initialement un vendeur ambulant qui cherche à revendre une quantité C_0 de chocolat achetée en gros au prix B_0 . À l'instant initial, le compte en banque B du vendeur est débiteur et son montant vaut $-B_0$.

1. Donner la loi de variation de B en fonction du temps, en supposant que la quantité d'acheteur $A = A_0$ est constante au cours du temps.
2. À quelle condition cette vente peut-elle être rentable pour le vendeur, autrement dit pour que son compte en banque puisse redevenir créditeur ?
3. Donner dans cette hypothèse l'expression de la date au bout de laquelle le vendeur a rentabilisé son investissement. Commenter ce résultat en analysant l'influence des paramètres C_0 et k_v .

11 Cas d'une chocolaterie

On considère désormais une chocolaterie dont le stock initial de chocolat est noté C_0 . En plus de vendre le chocolat comme le vendeur ambulant, elle en produit. Le flux de chocolat produit, c'est-à-dire le rapport entre la quantité de chocolat δC produit pendant la durée δt et cette durée δt , est constant au cours du temps et est noté F . $C(t)$ représente le stock instantané de chocolat dans la chocolaterie.

1. Dans l'hypothèse d'un nombre d'acheteurs de chocolat constant, égal à A_0 , donner l'expression de $C(t)$, quantité de chocolat disponible dans la chocolaterie, en fonction du temps.
2. La production globale de chocolat par le chocolatier, donc la vente, est représentée par la quantité $C - C_0$. Faire apparaître trois cas d'évolution de cette quantité en fonction du temps et tracer l'allure des courbes correspondantes. Quelle analogie est-il possible de faire entre une approximation classique de la cinétique chimique et un des cas décrits ci-dessus ?

Le problème moral de la vente de chocolat à outrance est l'obésité. Dans le modèle, celle-ci est proportionnelle à la vitesse de consommation du chocolat par les acheteurs (on suppose que le

chocolat est consommé immédiatement et instantanément par l'acheteur, une fois effectuée la vente – l'acheteur est réputé gourmand).

3. Comment varie l'obésité avec le temps dans chacun des cas précédents ? Quel est le paramètre sur lequel le chocolatier peut jouer pour garder l'obésité constante et, ainsi, garder une image de marque acceptable et ne pas s'attirer les foudres du Pouvoir ?

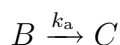
12 Où le Pouvoir intervient contre l'obésité

Pour limiter l'obésité, déplorable pour l'image et le trou de la Sécurité Sociale, le Pouvoir décide de lancer périodiquement des campagnes anti-chocolat. L'évolution temporelle de la clientèle du chocolatier est alors modélisée, dans cette section, par l'équation :

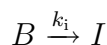
$$A(t) = A_0 \times (1 - \cos(\omega t))$$

Pour le chocolatier, la situation devient complexe car il doit à la fois :

- continuer à vendre le chocolat, selon un processus qui génère de l'argent, toujours modélisé par « l'acte élémentaire » de constante de vitesse k_v ,
- dépenser de l'argent pour fabriquer du chocolat, processus qui entraîne une variation négative de son patrimoine B , modélisé par un acte élémentaire de constante de vitesse k_a :



- payer des impôts sur l'argent qu'il génère, processus qui entraîne aussi une variation négative de son patrimoine selon un acte élémentaire de constante de vitesse k_i :



où I représente l'impôt payé au Pouvoir.

On fait l'hypothèse qu'il est **difficile** pour le marchand de fabriquer le chocolat et très **facile** de le vendre. Initialement, le chocolatier investit la somme B_0 dans l'opération (son patrimoine¹ vaut $B(t=0) = B_0$). Son profit P à la date t est alors égal à $P(t) = B(t) - B_0$

1. Exprimer le profit $P(t)$ en fonction du temps, en faisant une approximation classique en cinétique, dont l'application sera justifiée.
2. Faire apparaître trois cas et représenter qualitativement l'évolution temporelle du profit en fonction du temps.
3. Pour quelle condition portant sur k_a , k_i et α ce commerce est-il rentable ?

*
* *

¹Erreur de signe dans l'énoncé original, désolé...