Concours commun Mines-Ponts, France

Session 2019, filière PC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Trifariénol B : questions préliminaires et synthèse à partir du cétoester
- Trifariénol B : synthèse du cétoester de départ
- La caféine : famille des xanthines
- La caféine : formes polymorphes
- La caféine : complexation à un indicateur coloré
- La caféine : extraction du thé vert

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/mines/pc/2019/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

A2019 – CHIMIE PC

ÉCOLE DES PONTS PARISTECH,
ISAE-SUPAERO, ENSTA PARISTECH,
TELECOM PARISTECH, MINES PARISTECH,
MINES SAINT-ÉTIENNE, MINES NANCY,
IMT Atlantique, ENSAE PARISTECH,
CHIMIE PARISTECH.

Concours Centrale-Supélec (Cycle International),
Concours Mines-Télécom, Concours Commun TPE/EIVP.

CONCOURS 2019

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée de l'épreuve : 4 heures

L'usage de la calculatrice et de tout dispositif électronique est interdit.

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

CHIMIE - PC

L'énoncé de cette épreuve comporte 30 pages de texte.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

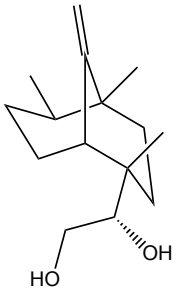
DEBUT DE L'ENONCE

Des données utiles à la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.
Cette épreuve est constituée de deux parties indépendantes.

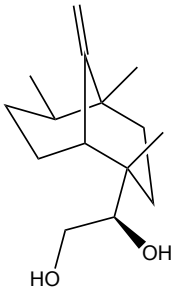
Synthèse énantiosélective du Trifariénol B

Le trifariénol A et le trifariénol B sont des molécules naturelles extraites d'une plante : l'hépatique Cheilolejeunea trifaria. Elles présentent un grand intérêt biomédical en raison de leurs propriétés anti-inflammatoires, entre autres, justifiant ainsi les études visant à les synthétiser. Leurs structures ont été établies en 1994 en utilisant une combinaison de techniques telles que la RMN et l'analyse cristallographique aux rayons X.

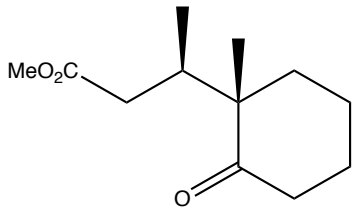
Trifariénol A



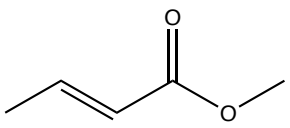
Trifariénol B



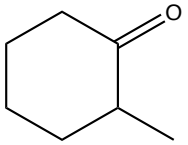
La synthèse totale du trifariénol B a été achevée dès 1995. Malheureusement, le composé était obtenu sous forme d'un mélange racémique. En 1999, une synthèse énantiosélective fut réalisée, mais avec un rendement très faible. En 2008, l'équipe du professeur Toshio Honda de l'Université Hoshi à Tokyo en publie une nouvelle synthèse, beaucoup plus efficace, qui est l'objet de ce problème qui comporte deux parties indépendantes.
*La partie 1 étudie la synthèse proprement dite du trifariénol B à partir du cétoester **1** donné ci-après.*
*La partie 2 est consacrée à la synthèse énantiosélective du cétoester **1**, réactif de départ du travail de l'équipe de T. Honda, en partant de la 2-méthylcyclohexanone et du crotonate de méthyle selon la méthode décrite par I. Jabin et collaborateurs dans une publication datant de 1995.*



1



crotonate de méthyle



2-méthylcyclohexanone

Questions préliminaires

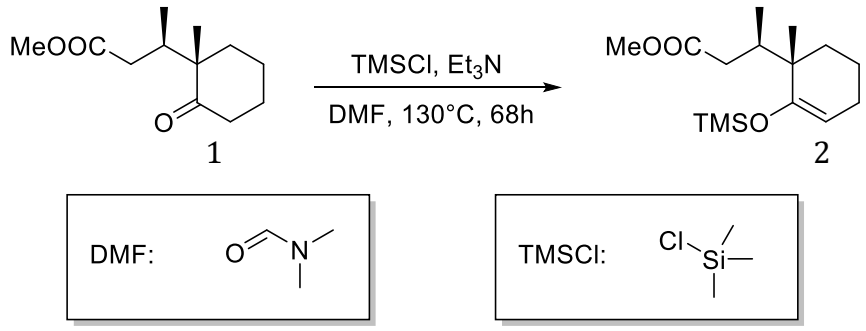
1- Le trifariénol B est-il un composé chiral ? Justifiez la réponse.

2- Déterminer, en expliquant le raisonnement, le nombre de stéréoisomères de configuration du trifariénol B.

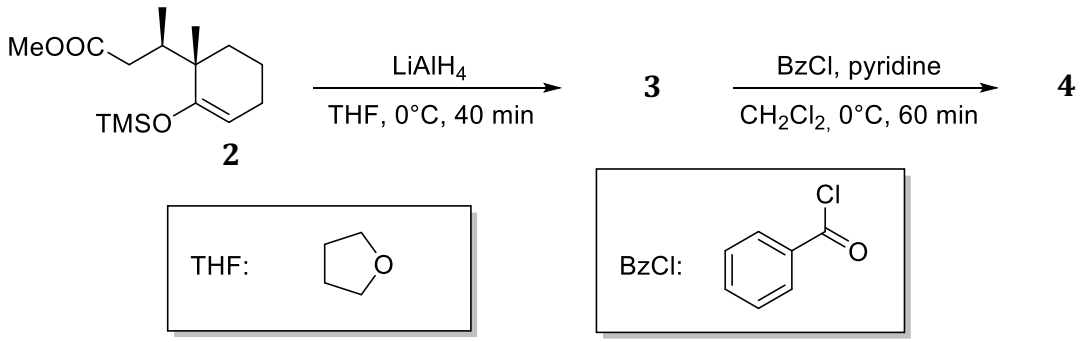
3- Préciser la relation de stéréochimie entre le trifariénol A et le trifariénol B.

Première partie : Synthèse du Trifariénol B à partir du cétoester 1

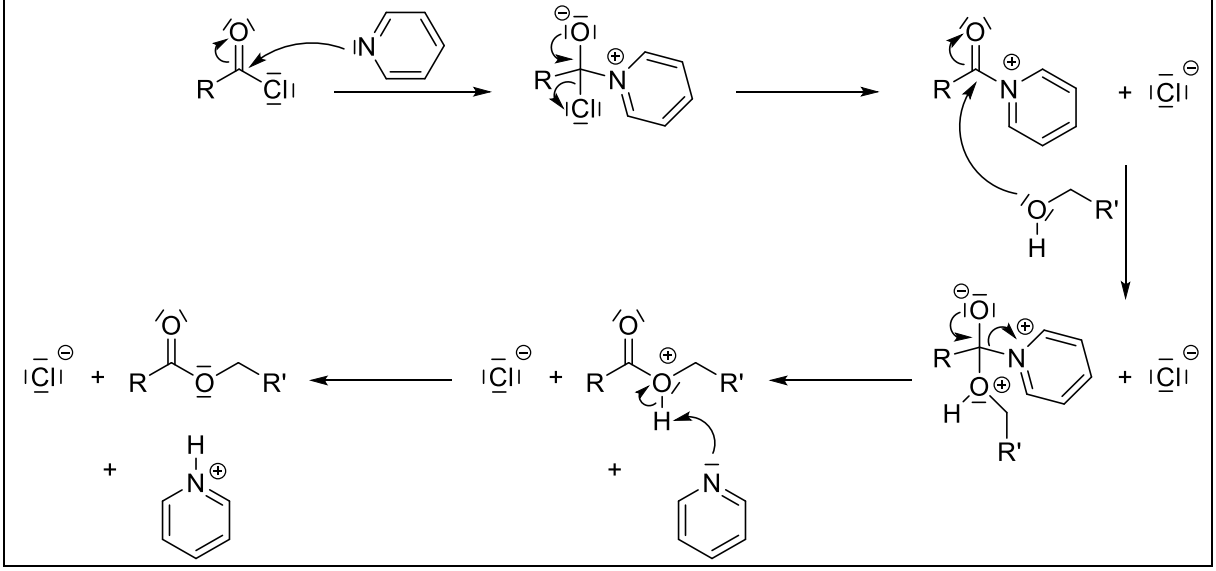
*Le composé **1** est d'abord transformé en l'éther d'énol silylé **2** selon une réaction de O-alkylation par action du chlorure de triméthylsilyle dans le DMF en présence de triéthylamine. On précise que les éthers d'énol silylés s'hydrolysent en dérivés carbonylés en milieu acide aqueux.*



*Une réaction entre le composé **2** et le tétrahydruroaluminate de lithium dans le THF, suivie par une hydrolyse, conduit à un composé **3**. Dans le dichlorométhane en présence d'une base comme la pyridine, le composé **3** est ensuite converti en **4** par action du chlorure de benzoyle. Le mécanisme de cette étape d'estérification est détaillé dans le document A.*



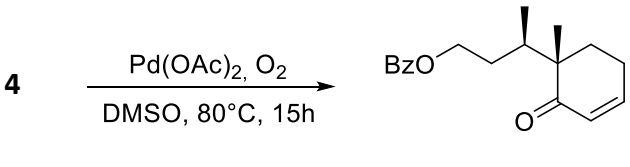
Document A : Mécanisme d'estérification en présence de pyridine



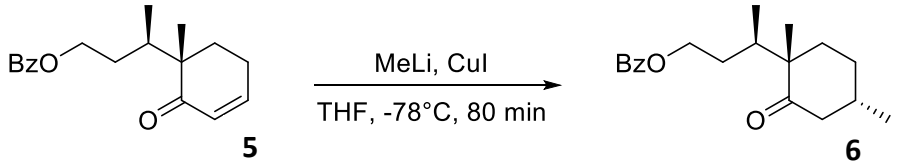
4- Donner la structure du composé **3**. Préciser également la proportion de tétrahydruroaluminate de lithium à utiliser par rapport au composé **2** pour réaliser cette transformation dans des proportions stœchiométriques.

5- Donner la structure du composé **4** en précisant, à l'aide du document A, le double rôle de la pyridine.

*Le composé **4** est ensuite transformé en cétone α,β-insaturée **5** selon une oxydation dont le mécanisme n'est pas étudié ici.*



*Par la suite, le composé **5** est traité par du méthyllithium dans le THF à –78 °C en présence d'iodure de cuivre (I) pour conduire principalement au diastéréoisomère **6**. Pour expliquer cette stéréosélectivité, les auteurs de la publication proposent une approche axiale de l'organocuprate sur la conformation demi-chaise la plus stable de l'énone **5**.*

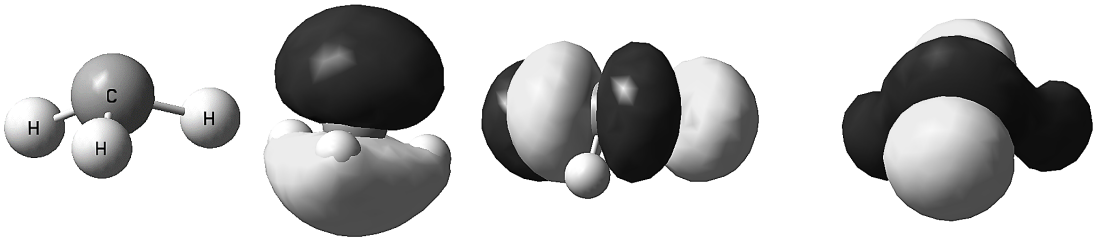


Pour l'étude de cette étape, deux documents sont donnés. Le document B rassemble les données relatives aux orbitales moléculaires des réactifs mis en jeu ; les orbitales frontalières (OF) de

5 seront assimilées à celles de la cétone B. L'équilibre conformationnel entre les deux formes demi-chaises du cycle de 5 est ensuite présenté dans le document C.

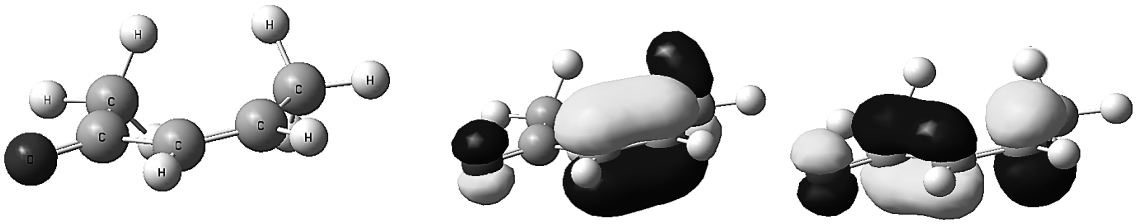
Document B : Données relatives aux OF des réactifs utilisés pour former le produit 6

Ion CH_3^- : HO : E = 0,58 eV et BV = 13,48 eV (deux orbitales basses vacantes dégénérées)



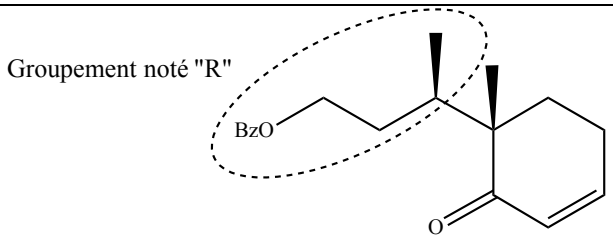
HO **BV1** **BV2**

Cétone B : HO : E = –10,40 eV et BV = –0,068 eV



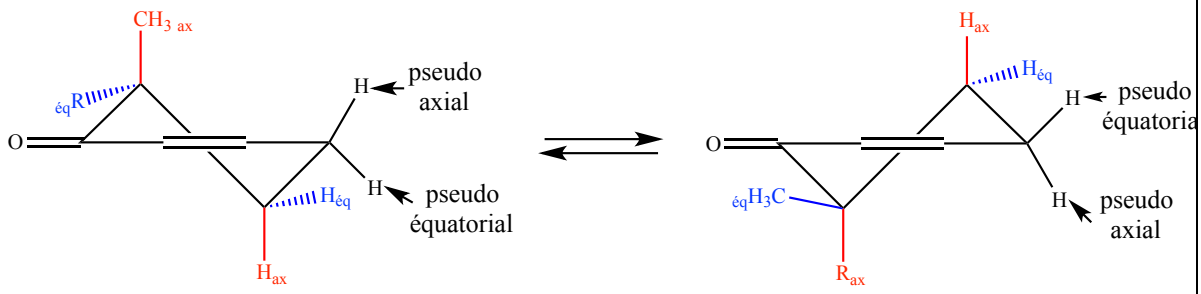
HO **BV**

Document C : Représentation de l'équilibre conformationnel pour le cétoester 5



5

Équilibre conformationnel entre les deux formes demi-chaises du cétoester α,β-insaturé **5**

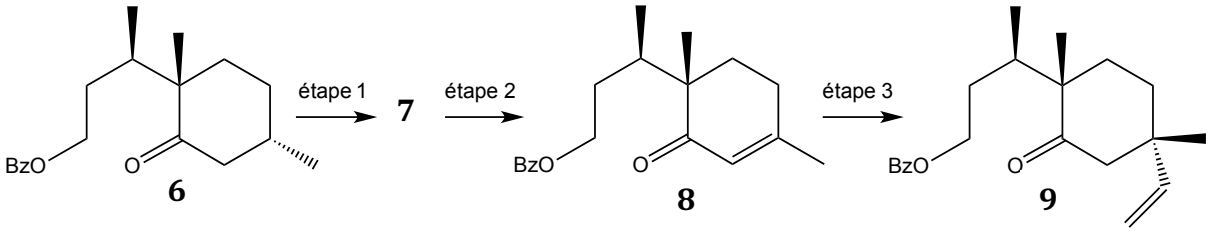


Conformation I **Conformation II**

6- Proposer un mécanisme expliquant la formation de **6** à partir de **5**. La démarche permettant d'expliquer la régiosélectivité de la réaction devra être justifiée à l'aide des données du document B.

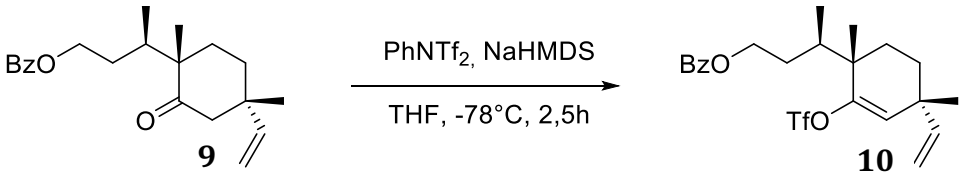
7- Des calculs de modélisation moléculaire ont indiqué que l'équilibre conformationnel représenté sur le document C est nettement déplacé en faveur de la conformation **I**. Montrer que cette information permet de rendre compte de la stéréosélectivité obtenue pour cette addition. Expliquer pourquoi les auteurs ont parlé d'attaque axiale dans ce cas.

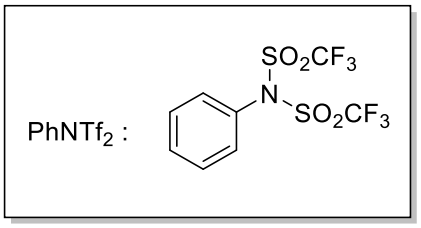
*Le cétoester **6** est ensuite converti en trois étapes en cétoester vinylique **9**, de structure donnée ci-dessous.*

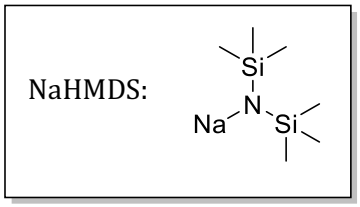


8- Préciser la structure du composé **7**.

*Le cétoester **9** est ensuite solubilisé dans le THF à –78° C, puis est traité par l'hexaméthyldisilazoture de sodium (NaHMDS) en présence de bis(trifluorométhane)sulfonimide de phényle, $PhNTf_2$, pour conduire au composé **10**.*

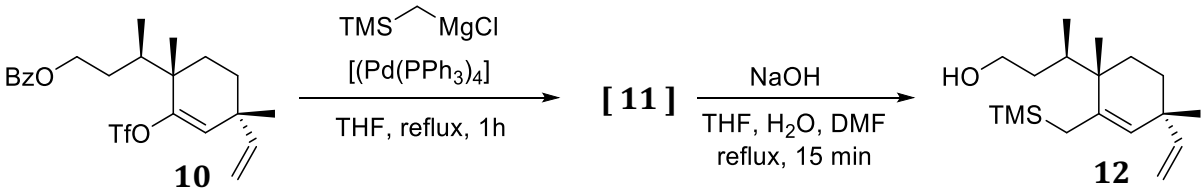




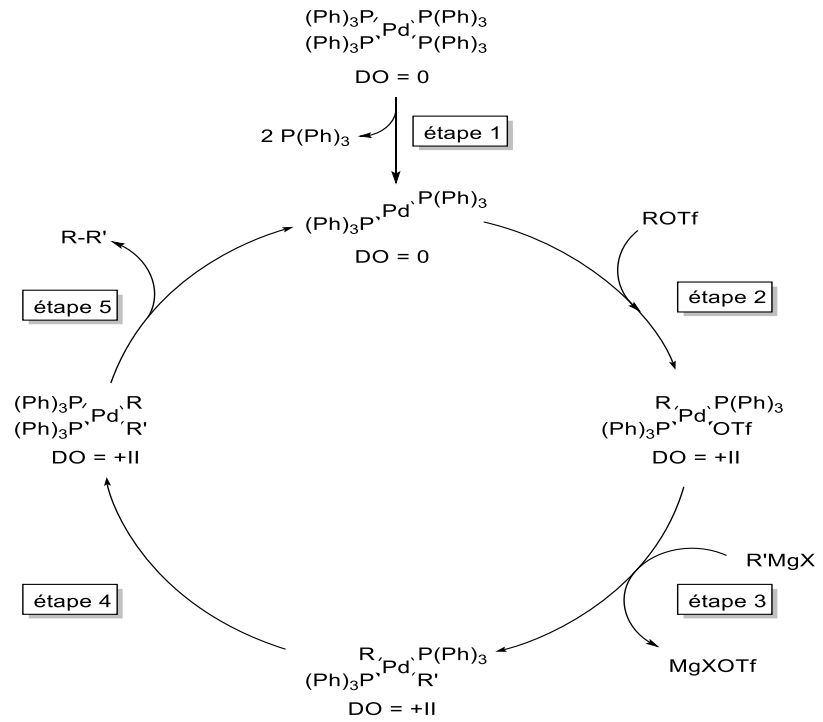


9- Quel est le rôle de NaHMDS ?

*Le couplage de Kumada-Corriu utilisé dans la réaction suivante permet de former un intermédiaire **11** (non isolé) à partir du composé **10**. Une hydrolyse par action de la soude dans un mélange THF/eau/DMF entraine la conversion de cet intermédiaire **11** en composé **12**. Le cycle catalytique expliquant le couplage de Kumada-Corriu est donné dans le document D.*



Document D : Cycle catalytique du couplage de Kumada-Corriu.

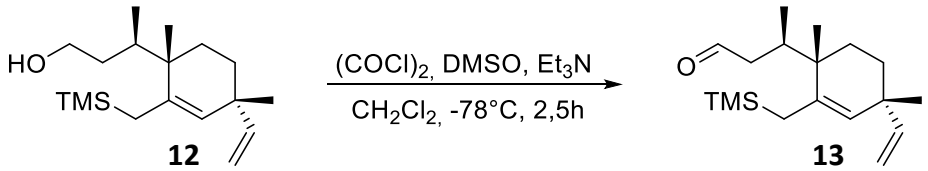


10- A quels types de réactions appartiennent les étapes 1, 2 et 5 du cycle catalytique ?

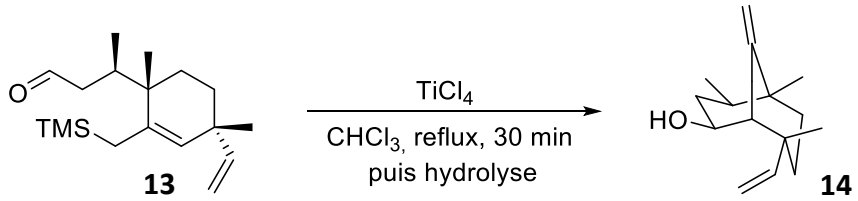
11- Donner la structure de l'intermédiaire **11**.

12- Ecrire un mécanisme pour expliquer la formation de l'alcool **12** à partir de l'intermédiaire **11**.

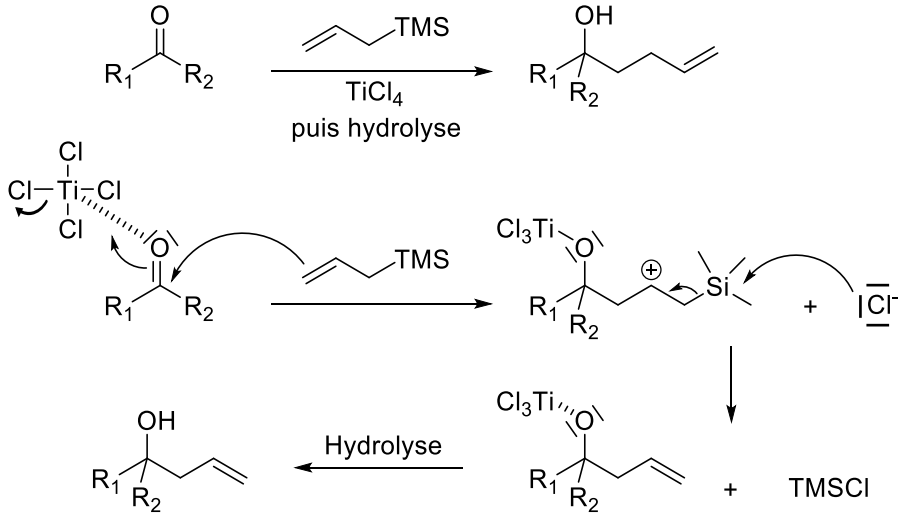
*Le composé **12** est ensuite oxydé en utilisant les conditions douces décrites par Swern. En fin de réaction, l'avancement de la réaction est contrôlé par chromatographie sur couche mince. Celle-ci révèle que des traces d'alcool **12** de départ sont encore présentes. Afin de séparer l'aldéhyde désiré **13** de l'alcool de départ **12**, une purification par chromatographie sur gel de silice est alors réalisée.*



*A l'aide d'une réaction de Hosomi-Sakurai, dont le bilan et le mécanisme sont proposés dans le document E, l'aldéhyde **13** est transformé en alcool insaturé **14** par action du tétrachlorure de titane dans le chloroforme.*

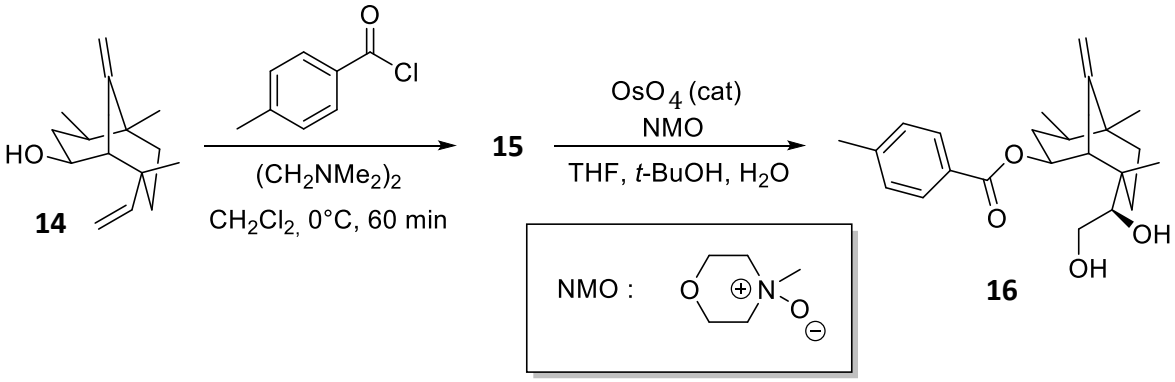


<u>Document E :</u> Bilan et mécanisme proposé pour la réaction de Hosomi-Sakurai



13- À l'aide du document E, montrer que la réaction de Hosomi-Sakurai permet effectivement, après hydrolyse, d'obtenir le composé **14** à partir de l'aldéhyde **13**.

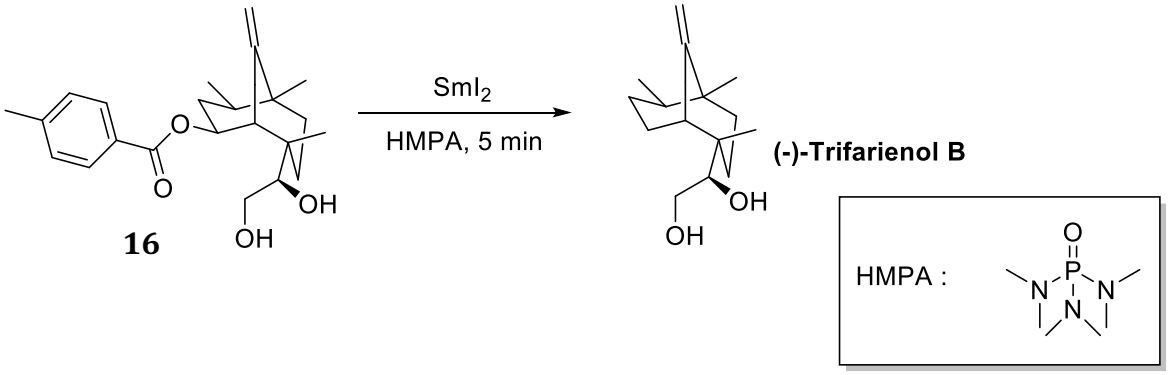
*L'estérification de l'alcool **14** en **15** suivie d'une oxydation de Upjohn conduit au composé **16**. Cette dihydroxylation est réalisée en présence d'une quantité catalytique de tétraoxyde d'osmium (OsO_4) et stœchiométrique en N-oxyde de N-méthylmorpholine (NMO). La formation diastéréosélective du composé **16** sera admise ainsi que la régiosélectivité de la réaction.*



14- Donner la structure du composé **15**.

15- Proposer un cycle catalytique permettant d'expliquer la formation du composé **16** à partir de **15**. Illustrer ce cycle en donnant la (les) structure(s) du (des) composé(s) obtenu(s) à partir du cyclohexène. On indique que la *N*-oxyde de *N*-méthylmorpholine est convertie en *N*-méthylmorpholine à la fin de la réaction.

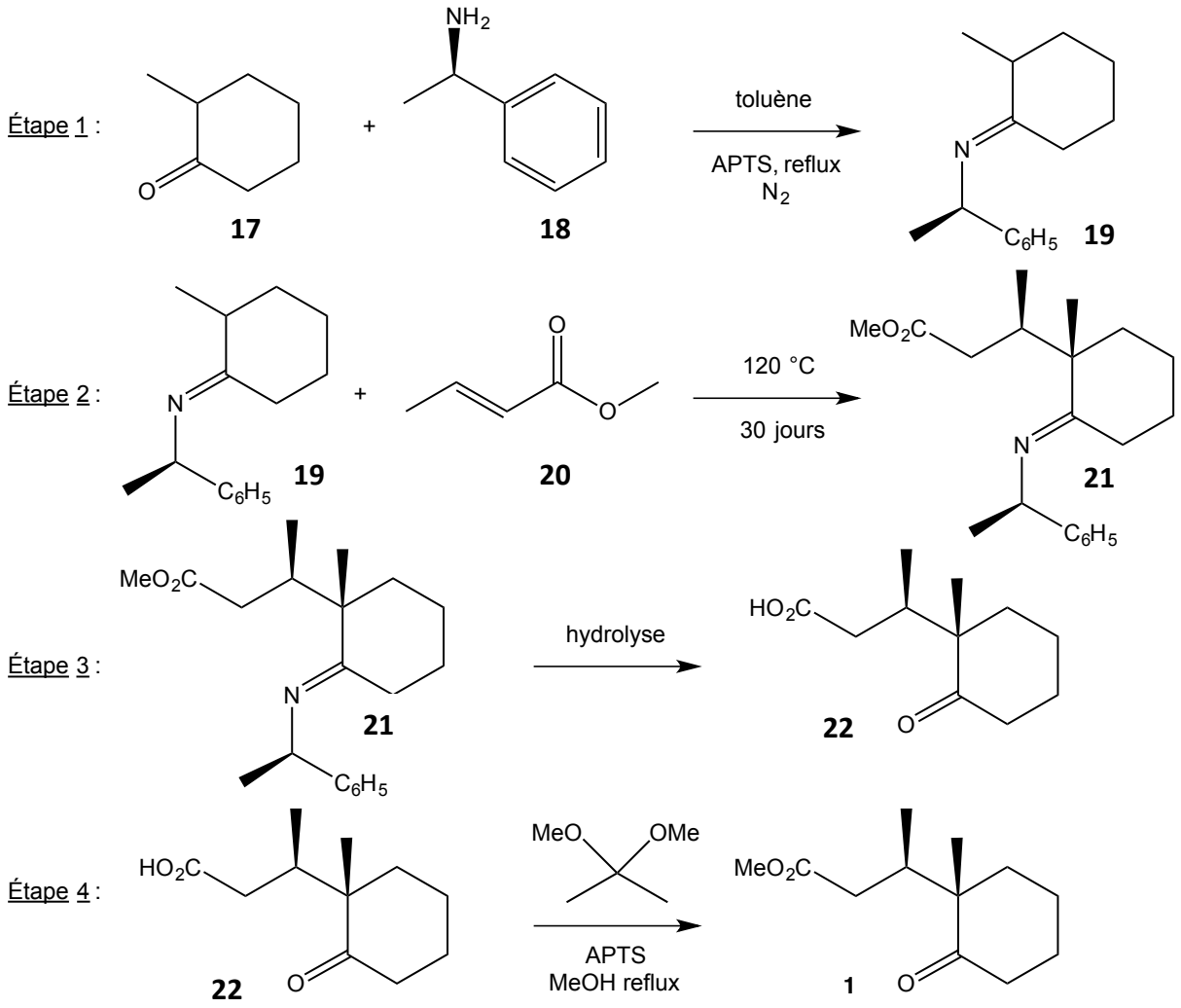
*Le **(-)-Trifariénol B** est finalement obtenu par action du diiodure de samarium sur le composé **16**.*



16- A quelle classe de réaction appartient cette dernière étape ? Justifier la réponse.

Deuxième partie : Synthèse de 1

Les quatre étapes de cette synthèse sont résumées dans le schéma réactionnel suivant :



*La synthèse du cétoester **1** débute, au cours de l'étape 1, par le chauffage au reflux de la 2-méthylcyclohexanone **17** racémique avec la (R)-1-phényléthylamine **18** en présence d'une quantité catalytique d'acide paratoluènesulfonique (APTS). L'eau formée est évacuée au fur et à mesure grâce à un entraînement azéotropique. Ceci permet d'obtenir le composé **19** qui contient une fonction imine, dont les propriétés la rapprochent d'une fonction carbonyle.*

*L'imine **19**, préalablement séparée par entraînement azéotropique, est au cours de la deuxième étape chauffée à 120 °C avec le crotonate de méthyle **20** pendant 30 jours.*

*Le milieu réactionnel refroidi est analysé par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Cette analyse met en évidence la présence d'un mélange complexe formé majoritairement du produit d'addition **21**, d'un de ses diastéréoisomères, et d'autres composés appelés régioisomères dans la publication.*

*La synthèse se poursuit dans l'étape 3 par l'hydrolyse du mélange précédent. Le cétoacide **22** est à ce stade le composé majoritairement présent dans le milieu organique.*

Pour finir, le mélange issu de l'étape précédente est traité par le 2,2-diméthoxypropane dans le méthanol en présence d'APTS, puis porté à reflux pendant 6 h.

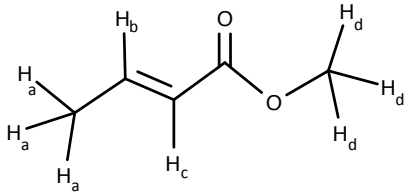
L'analyse du mélange résultant par CPG a donné les résultats suivants :

- *76,5 % de cétoester **1***
- *21,5 % de régioisomères de **1***
- *2 % d'un diastéréoisomère de **1***

*L'énantiomère de **1** n'a quant à lui pas pu être détecté.*

*Après une série d'étapes de purification, le cétoester **1** est obtenu pur sous forme d'une huile incolore qui présente un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha_0]_D^{20}$ valant 77 °.g^{-1}.L.dm^{-1}.*

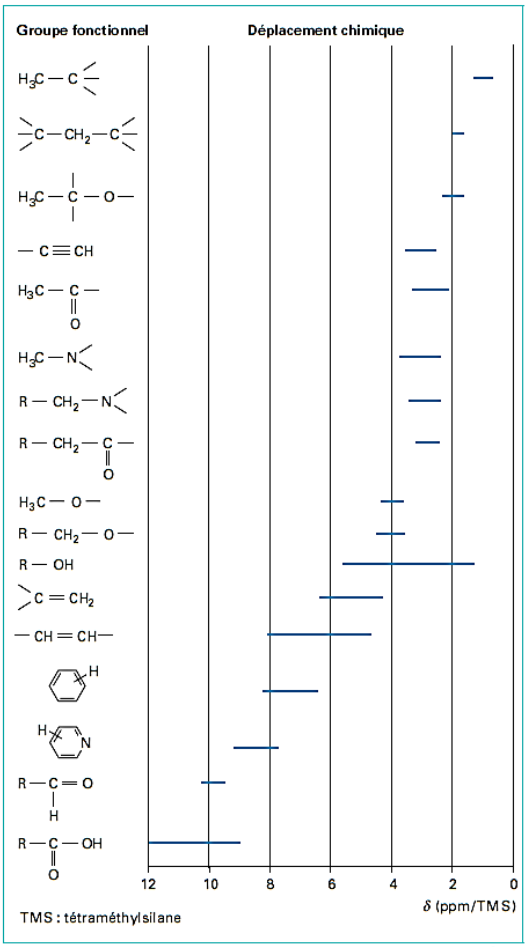
17- Le spectre de RMN ^{1}H du crotonate de méthyle **20** est donné ci-après sous forme d'un tableau. A l'aide du document F, attribuer les signaux aux divers protons de **20** notés selon la figure suivante, puis confirmer la stéréochimie du composé utilisé.



Hz	ppm	Intégration	Hz	ppm	Intégration	Hz	ppm	Intégration
2088,2	6,961	20	1738,1	5,794	26	1101,01	3,67	1000
2081,4	6,938	60	1736,4	5,788	70	568,27	1,894	265
2074,6	6,915	61	1734,8	5,783	70	566,61	1,889	265
2072,8	6,909	24	1733,1	5,777	26	561,4	1,871	264
2067,7	6,892	23	1722,6	5,742	24	559,75	1,866	262
2065,9	6,886	66	1720,9	5,736	64			
2059,1	6,864	66	1719,3	5,731	64			
2052,2	6,841	22	1717,6	5,725	24			

Déplacements chimiques (en Hz et ppm) et intégrations des pics du crotonate de méthyle selon le spectre RMN ^{1}H dans le chloroforme (300 MHz).

Document F : données RMN ^1H



déplacements chimiques en fonction de la nature chimique du groupement fonctionnel (en ppm par rapport au TMS)

Structure	$^3J_{HH}$ *range*	*Typical value*
$CH_3—CH_2—$	6–8	7
$CH_3—CH<$	5–7	6
$—CH_2—CH_2—$	5–8	7
$>CH—CH<$	0–8	7
$>C=CH—CH<$	4–11	6
$>C=CH—CH=C<$	6–13	11§
$>CH—CHO$	0–3	2
$>C=CH—CHO$	5–8	7
cis-CH=CH—	0–12	8
trans-CH=CH—	12–18	15

Constantes de couplage entre protons portés par des carbones vicinaux (en Hertz)

(source: Constantes des spectres RMN par Nicole Platzer – banque documentaire « Techniques de l'Ingénieur »)

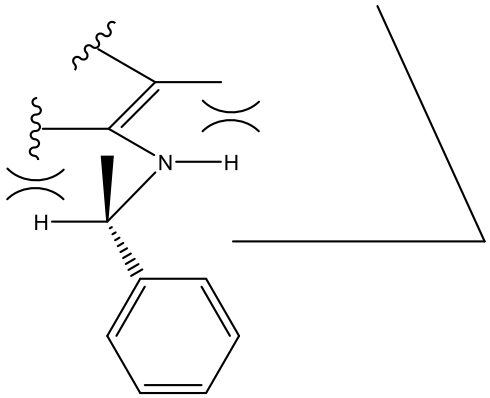
*Pour comprendre la régiosélectivité et la stéréosélectivité de la formation de **21**, on s'appuiera sur les données des documents G et H. On ne s'intéresse pas dans un premier temps à la stéréochimie des composés obtenus.*

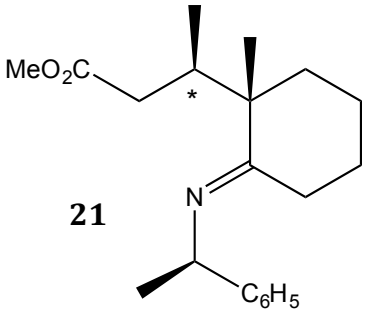
18- Proposer un mécanisme pour l'équilibre de tautomérie qui s'établit entre l'imine **19** et l'énamine **19'**. Il est conseillé d'écrire cet équilibre en catalyse basique, la base étant notée B. Quelle autre énamine (notée **19'')** est susceptible de se former ?

19- Schématiser le mouvement des électrons au cours de l'acte élémentaire expliquant la formation de **21**.

20- Proposer une structure pour les régioisomères de **21** susceptibles de se former en expliquant les mécanismes correspondants.

*On s'intéresse à présent à la stéréochimie des composés obtenus. On donne ci-dessous une représentation schématique simplifiée de l'énamine **19'** dans sa conformation la plus stable.*



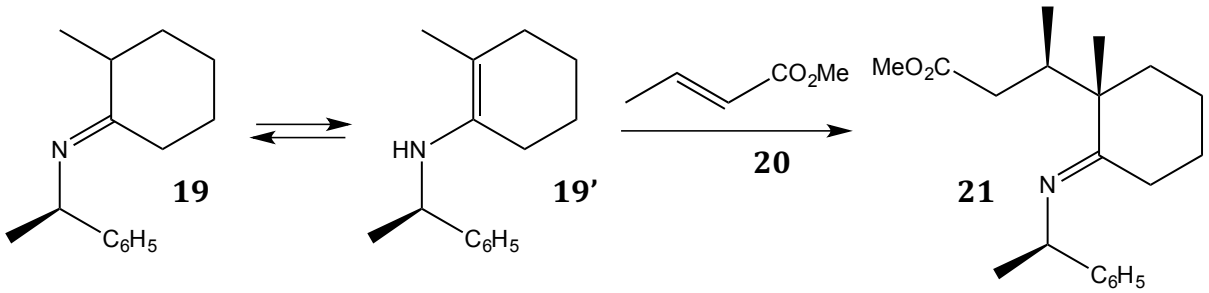


21

21- En utilisant la représentation ci-dessus et le document H, montrer à l'aide d'un(de) schéma(s) clair(s) explicitant l'approche des réactifs et indiquant l'existence de l'interaction secondaire mentionnée dans l'extrait de l'article, que la stéréochimie de l'atome de carbone de **21 marqué d'un astérisque** peut être expliquée.

22- Déduire des questions précédentes la structure du diastéréoisomère de **1** présent dans le mélange analysé par CPG. Par analogie avec la définition de l'excès énantiomérique, calculer l'excès diastéréoisomérique observé au cours de la synthèse du cétoester **1**.

Document G : Données relatives à la réaction de formation de l'iminoester 21



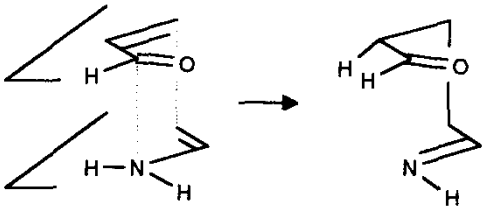
19 **19'** **20** **21**

La première étape de la réaction est un équilibre *in situ* de tautomérie entre l'imine **19** et l'énamine **19'**. Il est équivalent à un équilibre céto-énolique.

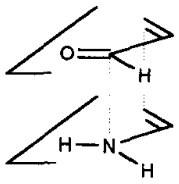
La transformation se poursuit par une réaction entre l'énamine **19'** et le crotonate de méthyle **20** qui conduit à l'iminoester **21**. Cette étape se déroule en un seul acte élémentaire au cours duquel la formation de la liaison entre les atomes de carbone de l'énamine et du crotonate, ainsi que le transfert de proton entre ces deux mêmes molécules sont concertés.

Document H : Régiosélectivité et stéréosélectivité de la formation de l'iminoester 21

Pour expliquer ces deux aspects de la réaction de formation du composé **21**, on donne un extrait de l'article de Pfau et collaborateurs paru en 1995 dans *Tetrahedron Asymmetry.*
Des calculs théoriques […] concernant l'addition de la vinylamine sur le propénal (schéma ci-dessous) ont montré que l'état de transition possède une structure compacte (approche *syn*) avec des interactions secondaires attractives entre l'atome de carbone de la fonction aldhéhyde et l'atome d'azote, et qu'elles sont prépondérantes par rapport aux interactions stériques. Dans le cas d'approches *syn*, l'énergie du complexe de type chaise a une énergie inférieure à celle du complexe de type bateau […]. La formation de la liaison C-C et le transfert de H se font de manière concomitante pendant cette réaction.

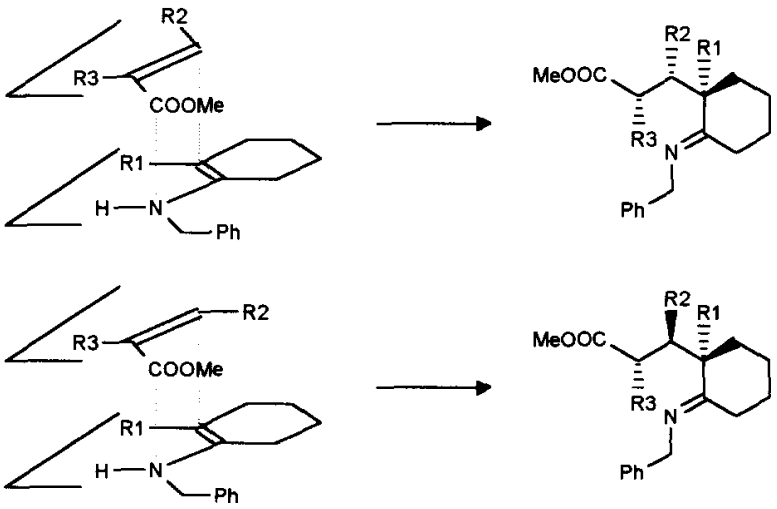


Type chaise



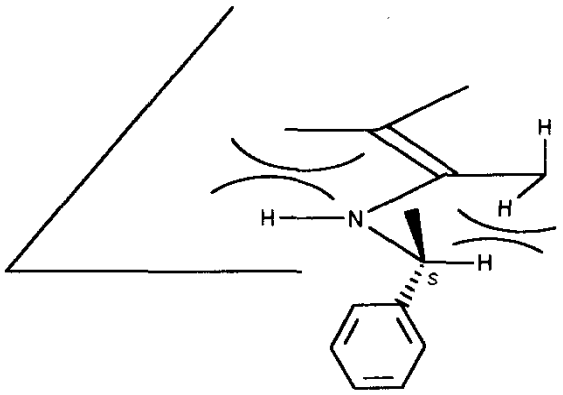
Type Bateau

La géométrie proposée pour ce complexe activé a permis de prédire la stéréochimie des produits majoritaires de la réaction […]. Pour les adduits majoritaires représentés dans le schéma suivant, les groupes R_1 et R_3 sont en relation *syn*, alors que les substituants R_1 et R_2 peuvent être en relation *syn* ou *anti* suivant la configuration *Z* ou *E* de R_2 avec le groupe attracteur COOMe. […] L'approche de l'alcène s'effectue arbitrairement par le dessus du plan de l'énamine.



Une importante énantiosélectivité est généralement observée lorsque les énamines obtenues à partir d' […] amines chirales réagissent avec des composés éthyléniques électrophiles non substitués. Une étude théorique a montré que la configuration absolue du nouveau centre stéréogène résulte de la réaction des conformères de basse énergie des complexes activés

alcènes-énamine. Certains d'entre eux conduisent à une configuration absolue, les autres à son opposée. La configuration absolue favorisée est obtenue sous contrôle cinétique. Toutefois, en considérant que l'approche de l'alcène sur l'énamine conserve une géométrie rigide, une règle heuristique, en accord avec tous les exemples connus, permet la prédiction de l'approche diastéréofaciale favorisée. Elle s'appuie sur la configuration absolue de l'auxiliaire chiral qui induit deux demi-espaces de chaque côté du plan de l'énamine, non équivalents d'un point de vue stérique (schéma suivant).

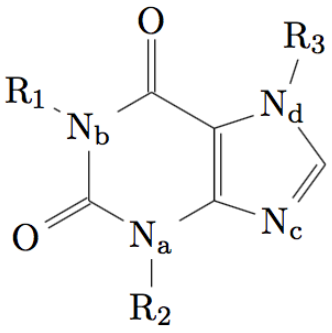


La caféine

La caféine fut découverte en 1819 par le chimiste allemand Friedrich Runge (il la nomma kaffein en tant que composé chimique du café) et décrite en 1821 par les chimistes français Pierre Joseph Pelletier et Pierre Jean Robiquet. Elle est présente dans les graines, les fruits et les feuilles de différentes plantes où elle agit comme un insecticide naturel. Chez l'homme, la caféine est un stimulant des systèmes nerveux central et cardio-vasculaire, permettant entre autres de surmonter la fatigue, d'augmenter la vigilance, d'activer la circulation sanguine ou encore de dilater les muscles pulmonaires.

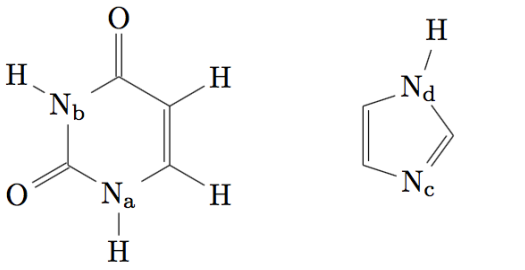
La famille des xanthines

La caféine (1,3,7-triméthylxanthine) est un alcaloïde (substance contenant un ou plusieurs atomes d'azote basique) de la famille des xanthines. Elle est présente dans de nombreux produits de consommation courante : le café, le thé, les boissons à base de cola, … On trouve dans la nature deux autres molécules similaires : la théobromine (alcaloïde principal des fèves de cacao) et la théophylline (à l'état de traces dans les feuilles de thé).



Noms	R_1	R_2	R_3	pK_A
Xanthine	H	H	H	0,8 et 9,9
Caféine	CH_3	CH_3	CH_3	0,7
Théobromine	H	CH_3	CH_3	0,1 et 10,1
Théophylline	CH_3	CH_3	H	1,5 et 8,8

La xanthine peut être modélisée par l'association de deux molécules représentées ci-dessous :



Uracile (UH) **Imidazole (Im)**

23- La molécule d'imidazole est plane. Cette constatation est-elle en accord avec les prévisions de la théorie V.S.E.P.R. ? Justifier la réponse.

24- Représenter l'ensemble des formes mésomères envisageables pour l'imidazole et indiquer le nombre d'électrons délocalisés.

25- Le couple ImH^+/Im possède un pK_A égal à 6,9 à 298 K. En raisonnant sur la stabilité de l'ion imidazolium ImH^+, déterminer quel atome d'azote constitue le site préférentiel de protonation de l'imidazole.

26- Tracer le diagramme de prédominance des différents couples acido-basiques de l'imidazole mis en jeu dans l'eau. Le pK_A du second couple de l'imidazole est de 14,2 à 298 K.

L'uracile est une espèce ampholyte intervenant dans deux couples acido-basiques UH_2^+/UH et UH/U^- :

- *l'atome d'oxygène du carbonyle situé entre les deux atomes d'azote (N_a et N_b) est un site basique impliqué dans le couple UH_2^+/UH de pK_A = -4,2 à 298 K ;*
- *le couple UH/U^- de pK_A = 9,9 à 298 K.*

27- En raisonnant par analogie avec les composés carbonylés, quel atome d'hydrogène est le plus acide dans la molécule d'uracile ?

28- En utilisant la modélisation précédente, interpréter la valeur pK_A = 0,7 pour la caféine et la valeur pK_A = 8,8 pour la théophylline.

Formes polymorphes de la caféine

Dans une étude publiée dans The Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Griesser et ses collaborateurs ont étudié plusieurs composés organiques dont la caféine. Leurs propriétés physico-chimiques, comme la solubilité, la température de fusion et la pression de sublimation ont une grande importance industrielle car elles peuvent affecter les caractéristiques de la formulation, de la durée de vie ou encore l'effet thérapeutique d'un médicament. Ces propriétés ne sont pas les mêmes pour les différentes formes cristallines d'un même composé. En complément aux méthodes classiques, comme l'analyse thermique, la diffraction des rayons X et la spectroscopie, des données thermodynamiques importantes sur les modifications polymorphiques peuvent être obtenues par des mesures de solubilité ou de pression de sublimation.

*La caféine est connue pour posséder deux formes polymorphiques différentes : on appellera la forme basse température **forme II** (β-caféine) et la forme cristalline haute température **forme I** (α-caféine). La **forme II** est stable entre 25 °C et T_{trs}, température dite de transition à laquelle elle se transforme en **forme I**. La **forme I** fond à 236 °C.*

L'objectif de cette sous-partie est de déterminer l'enthalpie de transition entre les deux formes. Afin d'établir les relations utiles, on considère pour commencer le cas général de l'équilibre solide-vapeur d'un corps pur.

Soit un système contenant une quantité de matière n_s d'un corps pur sous forme solide et une quantité de matière n_g de ce même corps pur sous forme gazeuse. On note n la quantité de matière totale. Ce système diphasé est en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur. Pour le système étudié, la différentielle totale de l'enthalpie libre G s'écrit :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

où μ_i est le potentiel chimique ou enthalpie libre molaire partielle de l'espèce chimique i.

Le potentiel chimique s'écrit de manière générale, en fonction de l'activité a_i de l'espèce chimique i, sous la forme :

$$\mu_i(T, P, composition) = \mu_i^\circ(T) + RT ln\, a_i$$

Notations à utiliser pour la résolution de cette partie

μ_s ; μ_g	*Potentiel chimique du corps pur dans la phase solide ; potentiel chimique du corps pur dans la phase vapeur*
μ_g^I ; μ_g^{II}	*Potentiels chimiques des **formes I** et **II** de la caféine dans la phase vapeur*
μ_s^I ; μ_s^{II}	*Potentiels chimiques des **formes I** et **II** de la caféine dans la phase solide*
h_s ; h_g	*Enthalpie molaire de la phase solide ; enthalpie molaire de la phase gazeuse.*
s_s ; s_g	*Entropie molaire de la phase solide ; entropie molaire de la phase gazeuse.*
v_s ; v_g	*Volume molaire de la phase solide ; volume molaire de la phase gazeuse.*
P_I ; P_{II}	*Pressions de sublimation relatives aux équilibres solide – vapeur des **formes I** et **II** de la caféine.*
$\Delta_{sub}H = h_g - h_s$	*Enthalpie de sublimation*
$\Delta_{sub}S = s_g - s_s$	*Entropie de sublimation*
$\Delta_{sub}H$(I) ; $\Delta_{sub}H$(II)	*Enthalpie de sublimation de la forme I ; enthalpie de sublimation de la forme II*
$\Delta_{trs}H$	*Enthalpie de transition (**forme II** --> **forme I**)*
A_I et A_{II}	*Coefficients relatifs à l'équilibre solide – vapeur de la **forme I***
B_I et B_{II}	*Coefficients relatifs à l'équilibre solide – vapeur de la **forme II***

29- Donner les expressions du potentiel chimique μ_g d'un gaz parfait pur en fonction de la pression totale P et le potentiel chimique μ_s d'une phase condensée solide pure (pour laquelle on négligera les effets de la pression). On précisera dans ces deux cas la signification de la grandeur $\mu_i^\circ(T)$.

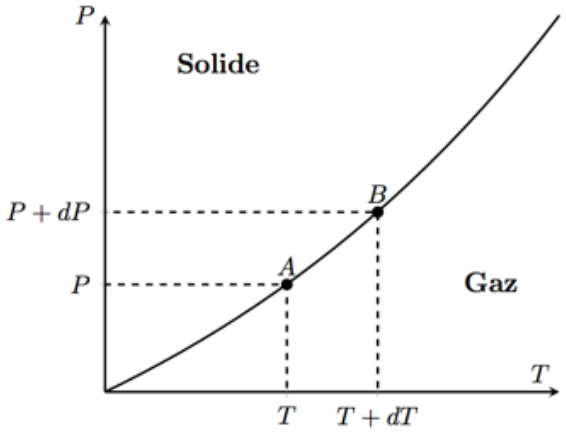
30- Montrer, à partir à partir de la définition de l'enthalpie libre G et des deux principes de la thermodynamique, que :

$$\sum_i \mu_i dn_i = -T\delta_i S$$

où $\delta_i S$ correspond à la création d'entropie interne du système.

31- Déterminer la condition d'évolution spontanée du système. Justifier alors que la phase solide est la plus stable lorsque le système est soumis à une pression P supérieure à la pression de vapeur saturante P_{sat} dont on donnera l'expression.

Toujours dans le cadre d'un équilibre solide-vapeur, on s'intéresse à deux états d'équilibre infiniment proches sur la courbe suivante, représentant les variations de la pression (de vapeur saturante) P en fonction de la température T.



Soit A(T, P) un point de la courbe ci-dessus. L'équilibre impose l'égalité des potentiels chimiques de la phase gaz et de la phase liquide :

$$\mu_g(T,P) = \mu_s(T,P)$$

Suite à une variation infinitésimale de la pression dP et de la température dT, l'équilibre entre les deux phases impose à nouveau l'égalité des potentiels chimiques au point B :

$$\mu_g(T+dT,P+dP) = \mu_s(T+dT,P+dP)$$

32- On note $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -s_i$ et $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i} = v_i$. Etablir à l'aide des deux conditions précédentes sur les potentiels chimiques et d'une approximation qu'on justifiera, la relation dite de Clapeyron sous la forme :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{sub}H}{Tv_g}$$

33- Montrer, en supposant l'enthalpie de sublimation $\Delta_{sub}H$ indépendante de la température, que la relation précédente peut également se mettre sous la forme de l'équation dite de Clausius-Clapeyron :

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B$$

où B est une constante. Préciser l'expression de A en fonction de R et $\Delta_{sub}H$.

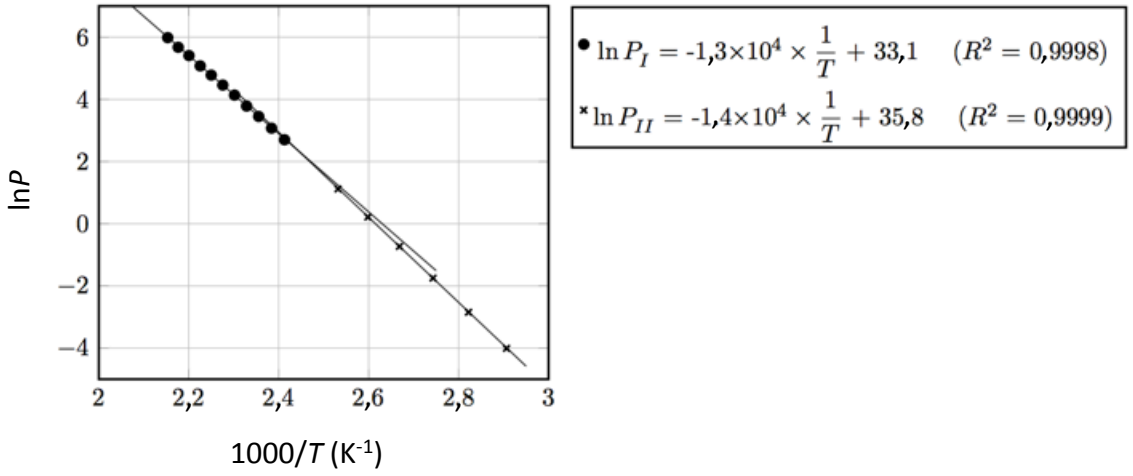
On considère désormais les équilibres solide-vapeur de chaque forme solide de la caféine avec leur vapeur selon :

Solide (**Forme I**) = Vapeur et Solide (**Forme II**) = Vapeur

34- Vérifier que la forme la plus stable est celle qui possède la pression de sublimation la plus faible.

35- Etablir l'expression de la température de transition T_{trs} entre les deux formes cristallines de la caféine en fonction des coefficients A et B respectifs (qu'on notera avec les indices correspondant à chaque forme).

*Le graphique suivant donne les pressions de sublimation mesurées à différentes températures pour la **forme II** et pour la **forme I** de la caféine :*



36- À l'aide du graphique précédent, déterminer les valeurs de l'enthalpie de sublimation de chaque forme de la caféine ainsi que de la température de transition T_{trs} entre ces deux formes.

37- Evaluer l'enthalpie de transition $\Delta_{trs}H$ de la **forme II** vers la **forme I**. Proposer une justification de l'écart entre la valeur calculée et la valeur tabulée ($\Delta_{trs}H$ = 3,6 kJ.mol^{-1}).

Dans la sous-partie suivante nous nous intéressons à la structure cristallographique de la forme I. Une première structure cristallographique a été proposée en 2005 : la ***forme I*** *cristallise dans le système hexagonal. La maille est caractérisée par deux paramètres : le côté de l'hexagone a = b = 1494 pm et la hauteur c = 690 pm. On précise également que* $\alpha = \beta = 90°$ *et* $\gamma = 120°$*. Dans la suite du problème on ne s'intéressera qu'à 1/3 de la maille hexagonale (prisme à base losange) dont on donne la projection suivant l'axe c.*

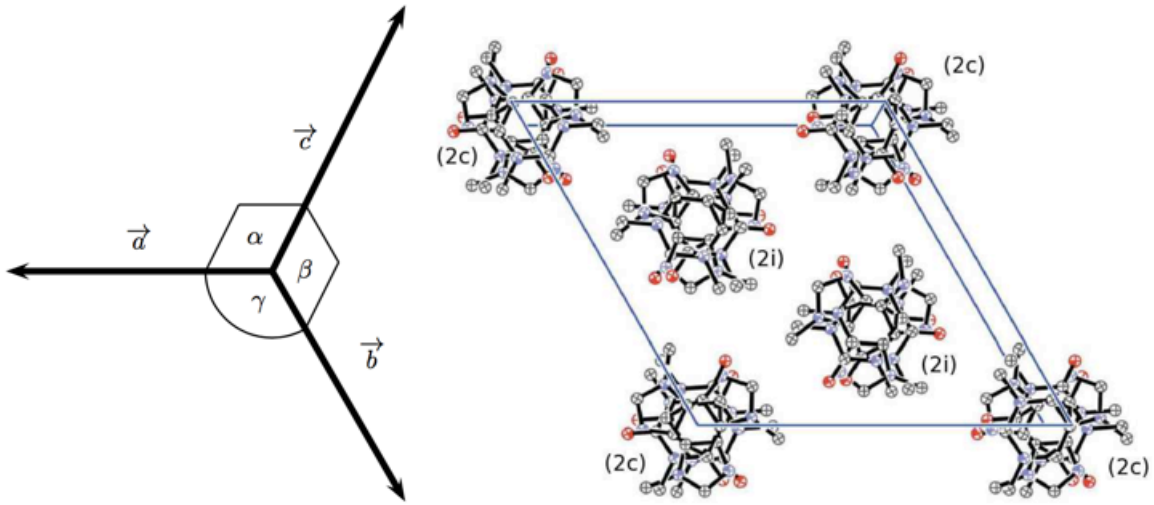


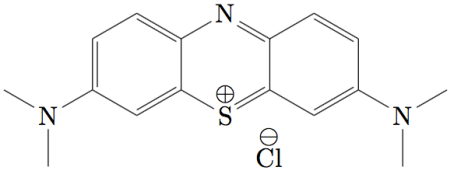
Figure 1 - Projection suivant l'axe c d'un tiers de la maille hexagonale (la notation (2c) indique qu'il y a 2 molécules de caféine sur l'axe c (sommets exclus) et la notation (2i) indique qu'il y a 2 molécules de caféine au sein de la maille).

38- À quel type de cristal appartient la **forme I** de la caféine ? Quels types d'interactions sont responsables de la cohésion de la structure cristalline ?

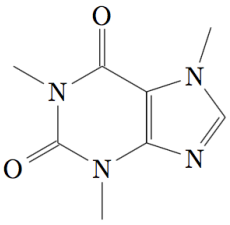
39- Exprimer la masse volumique ρ_I de la **forme I** de la caféine en fonction de sa masse molaire et des paramètres de la maille, puis en calculer une valeur approchée raisonnable.

Complexation de la caféine à un indicateur coloré

Les indicateurs colorés, tels que le bleu de méthylène, sont des molécules ioniques solubles dans l'eau. La présence de charges rend aussi ces entités capables de se complexer avec un grand nombre de molécules polaires organiques comme la caféine (moment dipolaire proche de 3,7 D).



Bleu de méthylène ($BM^{\oplus}$; $Cl^{\ominus}$)



Caféine

*Cette complexation modifie légèrement les propriétés des deux constituants, en particulier, l'absorption UV-visible du colorant. On se propose de déterminer par spectrophotométrie UV-Visible la valeur de la constante de complexation K entre la caféine (**L**) et le bleu de méthylène (**BM**$^+$). On supposera la formation d'un seul complexe de formule **BML**$^+$ modélisée par la réaction de complexation d'équation :*

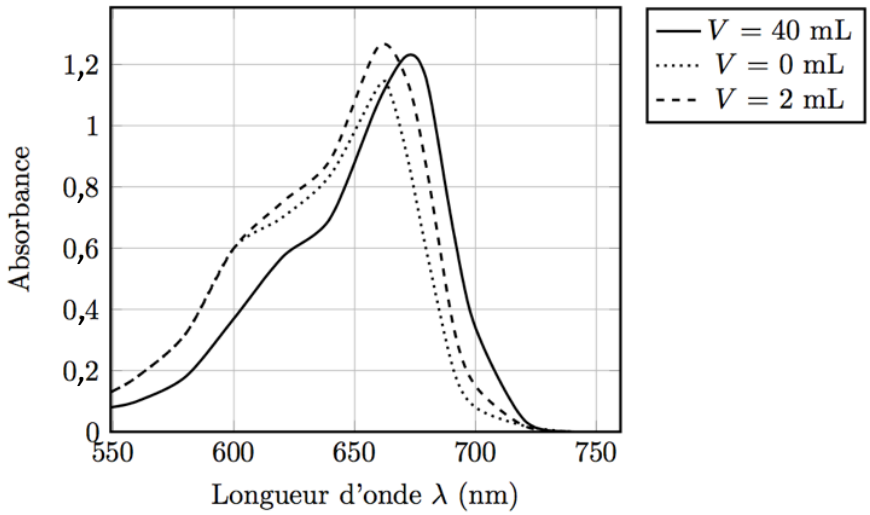
$$\mathbf{BM^+ + L = BML^+} \qquad \textit{où K est la constante de complexation}$$

40- Rappeler le type de transition énergétique générée par l'absorption de lumière UV-visible et expliquer à partir de la structure des molécules pourquoi le bleu de méthylène est coloré en solution tandis que la caféine ne l'est pas.

Une série de mesures a été effectuée à partir des solutions numérotées 1 à 7 préparées par mélange des volumes V_1, V_2, et V_3 respectivement de trois solutions de référence (bleu de méthylène, caféine et tampon phosphate). Ces mélanges sont réalisés dans des fioles jaugées de 50 mL, puis leur volume est complété à 50 mL avec de l'eau distillée. Les spectres des sept solutions ont été alors enregistrés entre 550 et 750 nm (cuves en verre, ℓ = 1cm, blanc : eau distillée).

Solution	***1***	***2***	***3***	***4***	***5***	***6***	***7***
Volume V_1 (en mL) de la solution de bleu de méthylène $c_{ref\,BM+} = 1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}	*1*	*1*	*1*	*1*	*1*	*1*	*1*
Volume V_2 (en mL) de la solution de caféine $c = 5{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}	*0*	*1*	*2*	*5*	*10*	*20*	*40*
Volume V_3 (en mL) de la solution tampon phosphate (pH = 6,8) ; $c_{tampon} = 0{,}1$ mol.L^{-1}	*5*	*5*	*5*	*5*	*5*	*5*	*5*

Pour simplifier, seuls les spectres d'absorption des solutions 1, 3 et 7 sont présentés ci-après :



41- Définir l'absorbance A et rappeler la loi de Lambert-Beer ainsi que son domaine de validité.

42- À partir de la structure de la caféine, quel site peut raisonnablement se complexer au bleu de méthylène ? Justifier la réponse.

43- Comment se manifeste la complexation sur le spectre d'absorption ? Quelle hypothèse concernant la force de l'interaction entre le bleu de méthylène et la caféine peut-on avancer ?

44- Quelle longueur d'onde de travail λ_T faut-il alors choisir pour étudier la complexation ?

*À la longueur d'onde λ_T , le bleu de méthylène (**BM**$^+$) et le complexe (**BML**$^+$) absorbent la lumière (la caféine **L** absorbe uniquement dans l'UV). Juste après mélange, on note c_L la concentration initiale en ligand (**L**) et c_{BM^+} la concentration initiale en bleu de méthylène (**BM**$^+$), avant complexation. On considère que dans les expériences la concentration en caféine libre est toujours très supérieure à celle de la caféine complexée et peut donc être considérée comme constante. On note ε_{BM^+} et ε_{BML^+} les coefficients d'extinction molaire de l'indicateur coloré et du complexe à la longueur d'onde λ_T et c° la concentration de référence égale à 1 mol.L^{-1}. Enfin A désigne l'absorbance des solutions à λ_T avec A_0 l'absorbance pour une concentration en caféine nulle (solution n°1 dans le tableau suivant).*

Solution	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Volume V_2 (en mL) de la solution de caféine ($c = 5{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1})	0	1	2	5	10	20	40
Absorbance	0,2593	0,3596	0,4531	0,5532	0,7109	0,7910	0,8419

45- Exprimer les concentrations à l'équilibre [BM$^+$] et [BML$^+$] en fonction de K, c°, c_L et c_{BM^+}

46- Etablir la relation:

$$\frac{1}{A - A_0} = \frac{1}{(\varepsilon_{BML^+} - \varepsilon_{BM^+})\ell c_{BM^+}}\left[\frac{c^\circ}{K c_L} + 1\right]$$

Le tracé de $1/(A - A_0)$ en fonction de $1/c_L$ conduit à une droite d'équation (R étant le coefficient de corrélation):

$$\frac{1}{A - A_0} = 8{,}59.10^{-3} \times \frac{1}{c_L} + 1{,}45 \quad \textit{avec } R = 0{,}99667$$

47- Déterminer la valeur de la constante de formation K du complexe. Le résultat trouvé confirme-t-il l'hypothèse émise sur la force de l'interaction entre le bleu de méthylène et la caféine ?

Extraction de la caféine du thé vert.

Depuis la mise en œuvre de la directive REACH (visant à assurer un niveau élevé de protection de la santé humaine et de l'environnement contre les risques que peut poser l'utilisation des solvants organiques chimiques), l'utilisation du CO_2 supercritique a été introduite comme alternative fiable aux procédés d'extraction par solvants organiques.
À l'aide des documents en annexe ci-après, l'objectif est de déterminer les conditions expérimentales optimales pour extraire sélectivement la caféine présente dans la variété de thé vert choisie à l'aide du CO_2 supercritique.

48- Justifier le choix du CO_2 supercritique par rapport aux solvants classiques (eau, éthanol, chloroforme, …)

49- Justifier la détermination des conditions expérimentales optimales utilisées pour extraire sélectivement la caféine du thé vert et préserver la teneur en catéchine EGCG dans le thé vert.

50- Expliquer l'influence de l'ajout d'eau lors de l'extraction au CO_2 supercritique.

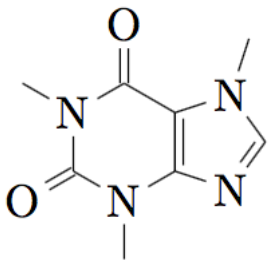
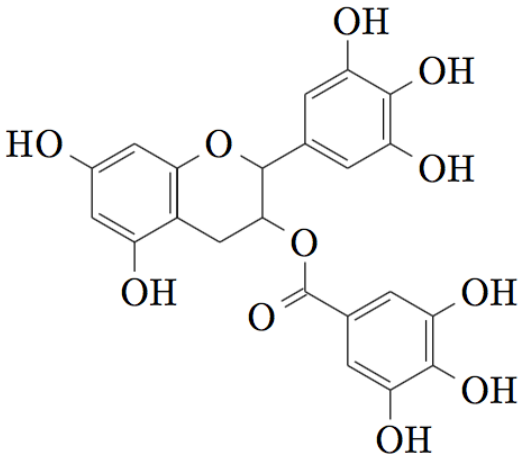
51- Evaluer les quantités de caféine et d'épigallocatéchine-3-gallate (EGCG) obtenues lors de l'extraction avec du CO_2 supercritique dans les conditions expérimentales optimales.

ANNEXE

Document n°1 – Présentation d'une variété de thé vert

Le thé vert est issu d'une variété de plante *Camelia Sinensis* dont l'oxydation des feuilles est immédiatement interrompue après la cueillette. Il en résulte une teneur importante en catéchines mais également en caféine.

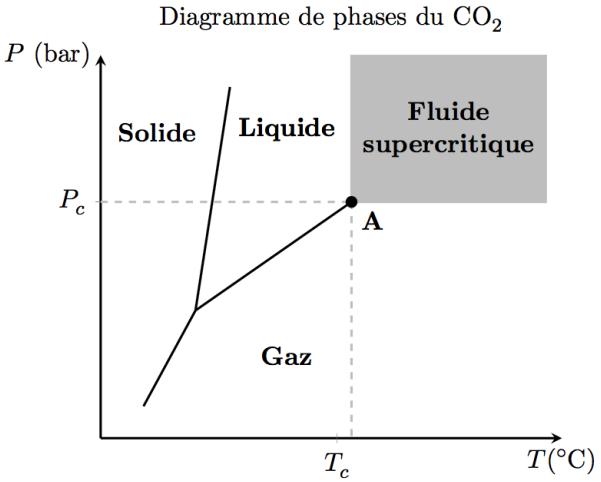
- *Les catéchines : ingrédient précieux du thé vert* - Responsable de l'amertume et de l'astringence du thé vert, les catéchines possèdent des effets bénéfiques pour l'organisme (propriétés antioxydantes, anti-inflammatoires, …) en synergie avec les autres constituants du thé vert. Bien que la plupart des recherches scientifiques se focalisent sur l'épigallocatéchine-3-gallate (EGCG), catéchine principale du thé vert, d'autres sont présentes dans le thé en proportions moindres).
- *La caféine* - Le thé vert contient également de la caféine dont la teneur varie en fonction de la variété choisie. Cette espèce chimique peut être à l'origine d'effets indésirables ou de symptômes en cas de forte consommation (nervosité, agitation, insomnie, …).

Espèces chimiques étudiées	Caféine	EGCG
Moment dipolaire (D)	3,6	Non connu
Structure		
Teneur dans la variété de thé vert étudié (mg/g de thé)	32,9	122,8

Ainsi il semble très important d'extraire sélectivement la caféine du thé vert tout en conservant les catéchines afin d'obtenir une production plus saine.

Document n°2 – Quelques caractéristiques du dioxyde de carbone CO_2

Etats physiques et propriétés - Le dioxyde de carbone CO_2 est une molécule qui ne présente pas de moment dipolaire.



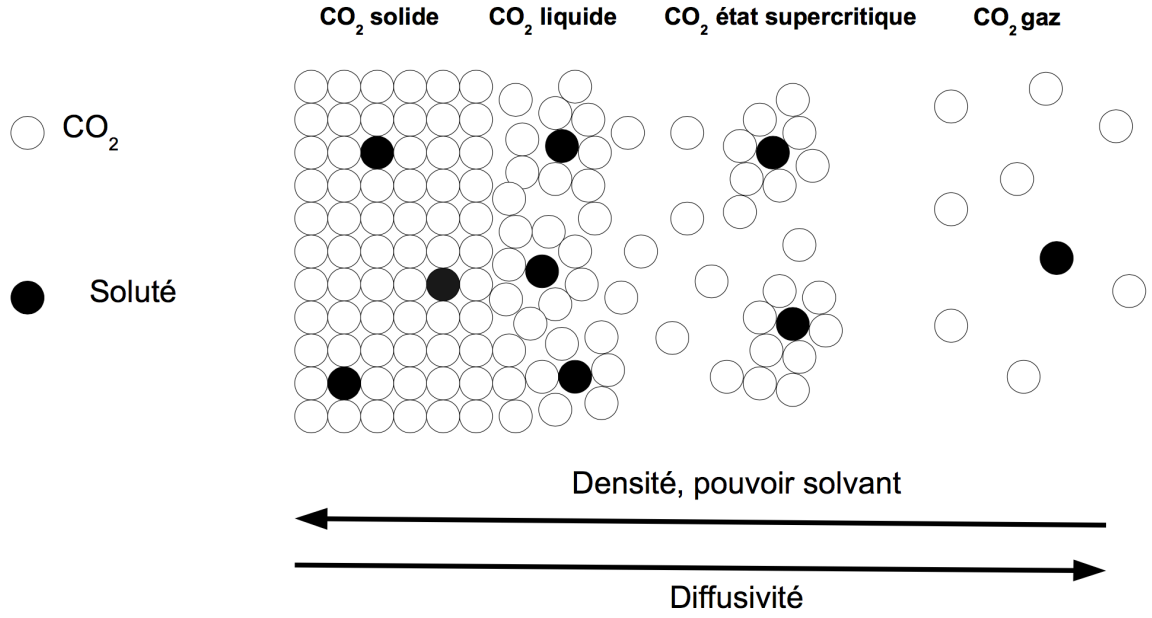
Le diagramme de phase (ci-dessus) indique les différents états physiques : solide, liquide, gaz et supercritique dont les domaines d'existence dépendent de la pression P et de la température T imposées.

Etat physique	Masse volumique ($kg.L^{-1}$)	Viscosité (μPa.s)	Diffusivité ($cm^2.s^{-1}$)
Gaz	0,0006 – 0,002	10 - 30	0,1 – 0,4
Fluide supercritique	0,2 – 0,5	10 - 30	0,0001 – 0,1
Liquide	0,6 – 1,6	200 - 3000	0,00002 – 0,0002

La diffusivité mesure la capacité d'une espèce chimique à se déplacer dans un milieu donné où il existe un gradient de concentration de cette espèce.

Le CO_2 supercritique et l'extraction végétale - Le CO_2 supercritique est très rapidement apparu comme un candidat particulièrement approprié à l'extraction végétale, et ce notamment comme alternative aux solvants organiques chlorés. Non toxique, non polluant, non inflammable, largement disponible à de très hauts degrés de pureté (jusqu'à 99,99999 %) et à des coûts modérés (de l'ordre de 1 euros/kg), ce *solvant vert* possède des paramètres critiques accessibles. Les procédés supercritiques s'acquittent des opérations d'élimination des résidus de solvant (extraction, imprégnation, formulation), opérations indispensables lorsque ce solvant est un composé organique (chloroforme, dichlorométhane...). De plus, les faibles températures mises en œuvre (en général de l'ordre de 40 à 60°C) permettent de conserver l'intégrité chimique des molécules thermosensibles traitées et de minimiser les coûts opératoires.

Capacité de solvatation du CO_2 supercritique - Dans une phase supercritique, les molécules ne sont pas uniformément distribuées. Les agrégats formés autour des molécules de soluté montrent que la densité locale est élevée avec une solvatation relative. En influant sur les conditions de température et de pression, on parvient à adapter le pouvoir solvant ou la capacité de solvatation du fluide supercritique en fonction de l'opération envisagée.



Le pouvoir solvant à géométrie variable du fluide supercritique peut être mis à profit en faisant varier la pression et la température des conditions opératoires. Ainsi :

- une augmentation de la pression influence le pouvoir solvant du fluide par accroissement de sa densité ;
- une augmentation de la température à pression élevée permet à la fois d'augmenter la pression de vapeur saturante de la substance et de diminuer les interactions soluté-soluté.

Document n°3 – Utilisation des paramètres de solubilité δ dans le cadre de l'extraction sélective de la caféine par CO_2 supercritique

C'est Joël Hildebrand, chimiste américain (1881 - 1983), qui a introduit le premier le paramètre de solubilité δ dans le but de prévoir la solubilité entre un soluté et un solvant. Sa théorie, initialement basée sur les lois de la thermodynamique, permet donc de déterminer le *bon solvant* pour un soluté donné.

Bonne solubilité si δ (solvant) ≈ δ (soluté)

D'autres scientifiques (Crowley ou encore Hansen) ont contribué à améliorer le système créé par Hildebrand.

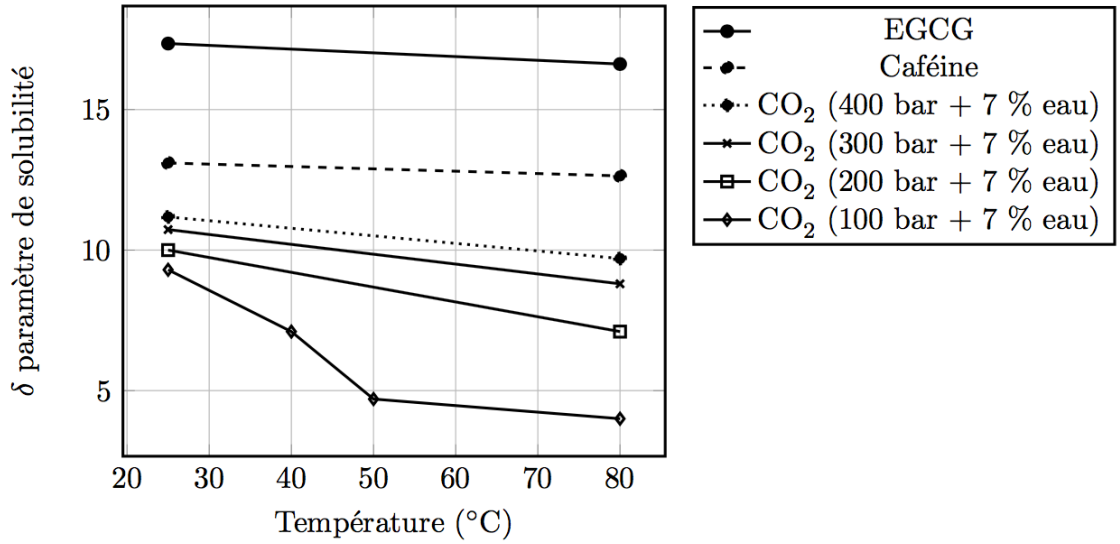


Figure 2 - Evolution des paramètres de solubilité δ de la caféine, de la catéchine (EGCG) et du mélange (CO_2 supercritique + teneur massique de 7 % eau) en fonction la température et de la pression.

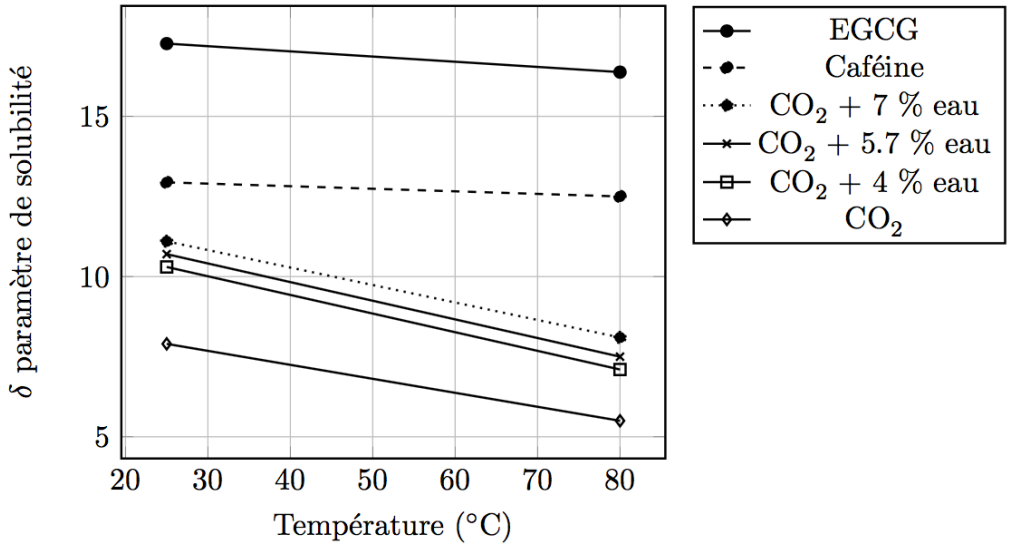


Figure 3 - Evolution des paramètres de solubilité δ de la caféine, de la catéchine (EGCG) et du CO_2 supercritique en fonction de la température et de la teneur massique en eau à une pression de 200 bar.

Document n°4 - Effets de la pression, de la température et de la teneur en eau lors de l'extraction sélective de la caféine par le CO_2 supercritique

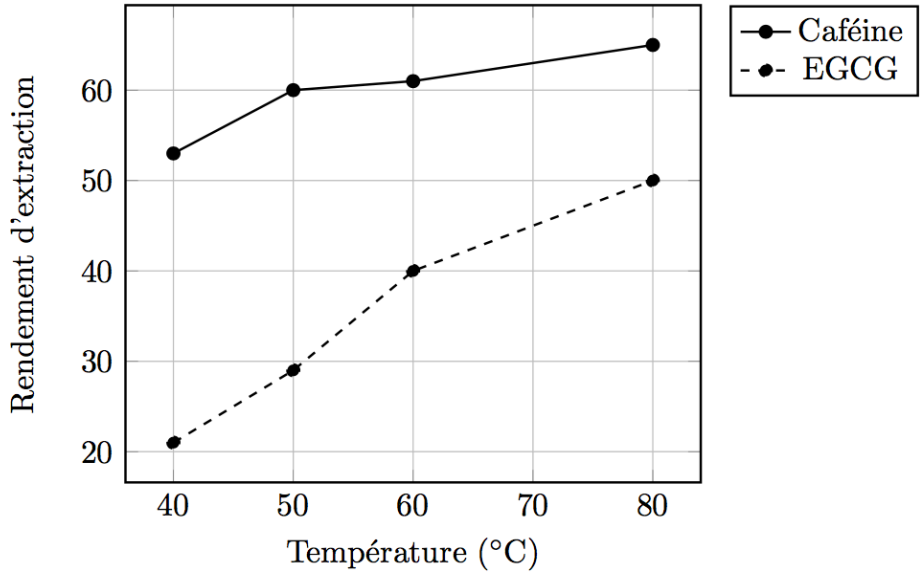


Figure 4 - Evolution du rendement d'extraction de la caféine et de la catéchine (EGCG) en fonction de la température (pression fixe de 400 bar, teneur massique en eau de 7 %, débit de CO2 fixe de 28,08 kg de CO_2/kg de thé/h et période d'extraction fixe de 5 h).

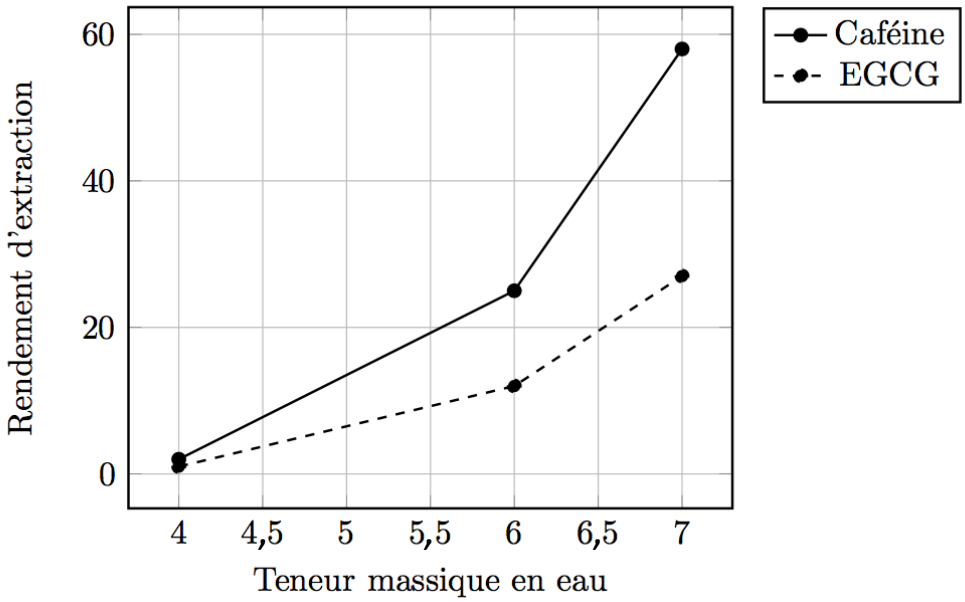


Figure 5 - Evolution du rendement d'extraction de la caféine et de la catéchine (EGCG) en fonction de teneur massique en eau (température fixe de 50°C, pression fixe de 400 bar, débit de CO_2 fixe de 28,08 kg de CO_2/kg de thé/h et période d'extraction fixe de 5 h).

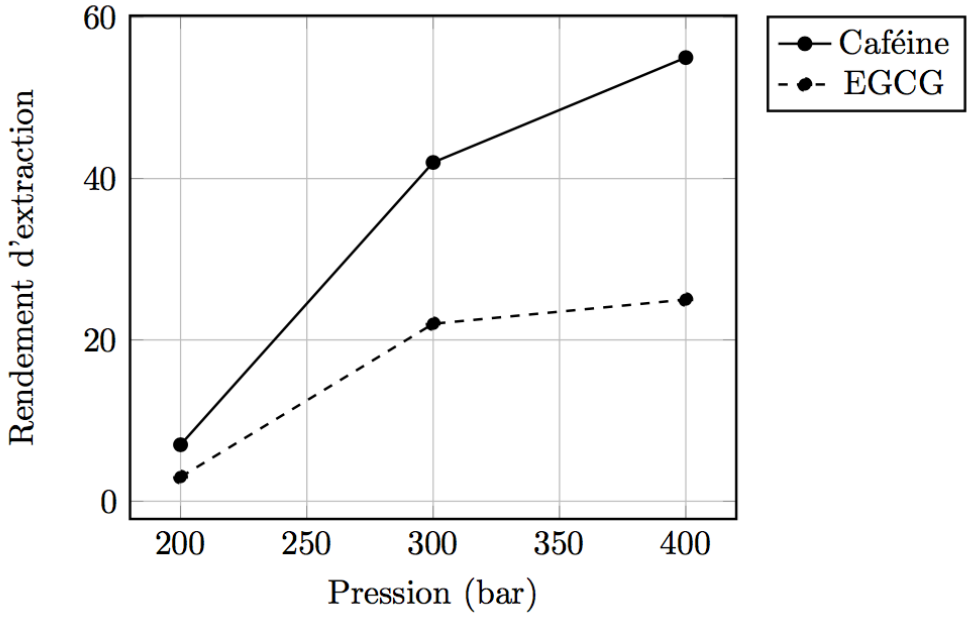


Figure 6 - Evolution du rendement d'extraction de la caféine et de la catéchine (EGCG) en fonction de la pression (température fixe de 50°C, teneur massique en eau de 7 %, débit de CO2 fixe de 28,08 kg de CO_2/kg de thé/h et période d'extraction fixe de 5 h).

Document n°5 - Extraction de la caféine à l'aide de solvants classiques

Des extractions classiques ont été réalisées en utilisant de l'eau ou de l'éthanol afin de pourvoir comparer les résultats avec ceux obtenus lors d'une extraction au CO_2 supercritique dans les conditions optimales. La caféine et l'épigallocatéchine-3-gallate (EGCG) ont été extraites en utilisant 30 g de thé vert moulu dans un ballon à fond rond contenant 600 mL d'eau ou d'éthanol. L'extraction a été menée à une température constante (40 ou 50°C) pendant 5h sous agitation.

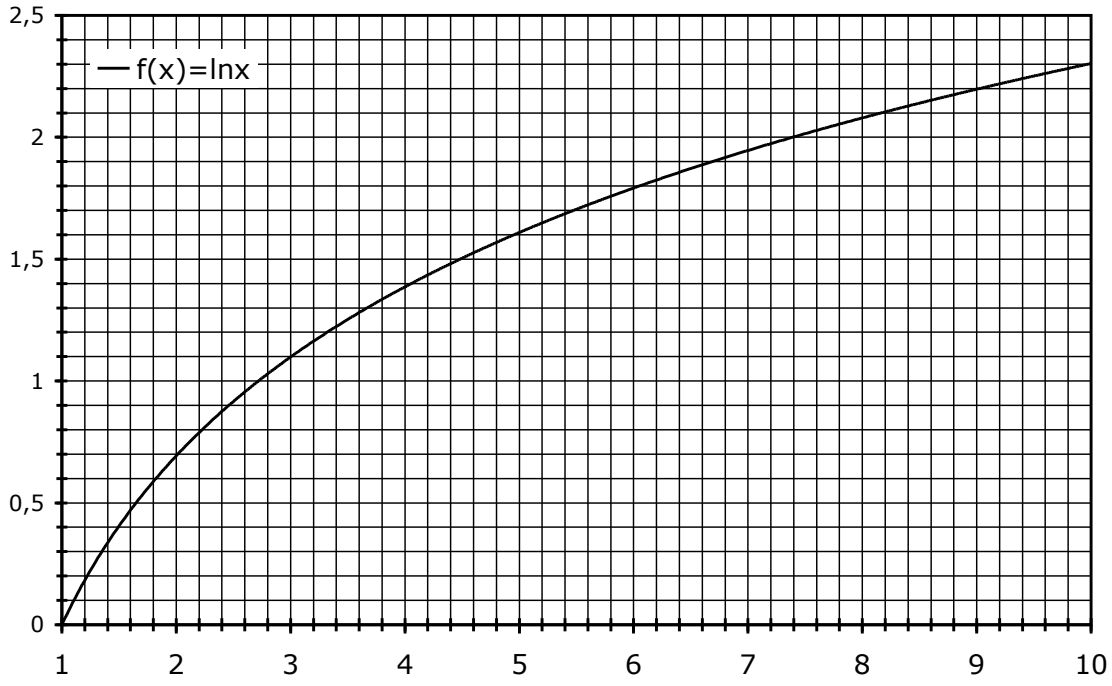
Température (°C)	Solvant (pression)	Rendement d'extraction		Sélectivité
		Caféine	EGCG	
40	Eau (1 bar)	81	92	81/92 = 0,88
	Ethanol (1 bar)	15	63	15/63 = 0,24
50	Eau (1 bar)	83	92	83/92 = 0,90
	Ethanol (1 bar)	21	54	21/54 = 0,39

Données:

Constante d'Avogadro : N_A= 6,0.10^{23} mol^{-1}
Constante des gaz parfaits :R= 8,3 J.K^{-1}.mol^{-1}
Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06V$
Constante de Faraday : 96500 C.mol^{-1}

Produit ionique de l'eau à 298 K: $K_e = 10^{-14}$

Masse molaire de la caféine M = 194 g.mol^{-1}



Approximations numériques : $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$ $\sqrt{5} \approx \frac{9}{4}$

Fin de l'épreuve

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Stéréochimie des molécules organiques
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions acide-base
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Interactions entre entités, solvants et propriétés physiques
- Réactions de complexation

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/mines/pc