

Question 18. Exploitation des courbes très mal faite. Il suffisait de déterminer le coefficient directeur de la droite la plus haute dans le graphique. Lorsque le calcul est mené, le facteur mille présent pour l'abscisse n'est que très rarement bien pris en compte.

Question 19. Quasiment jamais traitée, c'était difficile. Toute argumentation a été valorisée.

Question 20. Quasiment jamais traitée. On devait se limiter à la contribution enthalpique (la réaction est très exothermique), n'ayant pas de données sur les entropies molaires. Toute argumentation a été valorisée.

### 3.3. Filière PC

#### Remarques générales

Le sujet de l'épreuve de chimie de la filière PC, comportait 51 questions réparties sur deux parties indépendantes :

- La première partie (22 questions) était consacrée à l'étude d'une synthèse énantiosélective du Trifariénol B. Plusieurs thèmes étudiés en classes de PCSI et PC étaient ici abordés, tels que la stéréochimie des molécules organiques, la réactivité des composés carbonylés, l'étude de la réactivité avec l'approximation des orbitales frontalières ainsi que la spectroscopie de RMN  $^1\text{H}$ . Certaines questions (par exemple les questions 5, 6, 7, 11, 13, 21 et 22) nécessitaient l'exploitation de documents fournis tout au long du sujet.
- La deuxième partie (29 questions) concernait l'étude de la caféine et de ses applications. Les candidats pouvaient y aborder, entre autres, la description d'entités chimiques moléculaires (méthode VSEPR, modèle de la mésomérie), les réactions acido-basiques, l'aspect thermodynamique de transformations physico-chimiques ainsi que la spectrophotométrie UV-visible. Dans la dernière sous-partie « extraction de la caféine du thé vert » (questions 48 à 51), il fallait exploiter un dossier documentaire fourni dans l'annexe en fin de sujet.

Comme chaque année, bien des candidats ont fait preuve d'un esprit d'analyse remarquable et ont montré une bonne capacité à construire et exposer leurs raisonnements : ceci confirme leur bonne préparation pour cette épreuve. Que ces brillantes candidates et brillants candidats soient ici félicités.

#### Conseils aux futurs candidats

De manière générale, nous rappelons que lorsqu'il est clairement demandé une justification dans une question, toute réponse sans justification ne rapporte aucun point. De plus, les candidats ne doivent pas hésiter à aborder des questions *a priori* plus longues, car de nombreux points sont alors attribués aux étapes intermédiaires de ces questions.

Dans les réponses aux questions, un vocabulaire scientifique approprié et précis est attendu. Ainsi, des formulations telles que « par définition » suivies d'une équation exprimant le 1<sup>er</sup> ou le 2<sup>nd</sup> principe de la thermodynamique ; ou bien : pour être en proportion stœchiométriques,  $\text{LiAlH}_4$  doit être « en excès », ou « en quantité catalytique » (cf. Q4) sont imprécises, voire inexactes, donc malvenues.

On rappelle également que lorsqu'il est demandé de dessiner une formule de LEWIS (ou des formules mésomères), *tous* les doublets électroniques non liants, *toutes* les lacunes

électroniques et *toutes* les charges formelles doivent être précisés sur *tous* les atomes, le cas échéant.

En revanche, pour alléger l'écriture d'un mécanisme réactionnel, les candidats peuvent limiter l'écriture des doublets non liants, des lacunes électroniques et des charges formelles à la « partie réactive » de la molécule. Celle-ci englobe *tous* les atomes concernés par une réorganisation de la densité électronique de valence *dans au moins une étape du mécanisme*.

Les correcteurs réitèrent leur conseil d'écrire le plus clairement possible (flèches de déplacement électronique, doublets électroniques et électrons célibataires) les mécanismes réactionnels et déconseillent fortement de les écrire au crayon à papier ou au critérium.

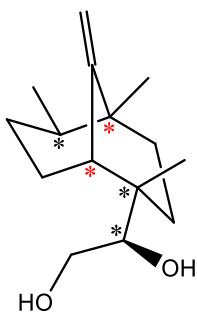
Enfin, pour la présentation des copies qui est toujours globalement correcte, nous rappelons que la numérotation des questions selon l'ordre indiqué sur le sujet doit être systématique. Pour des raisons de facilité de correction, il est grandement souhaitable que les candidats composent à l'encre noire ou bleue foncée.

### Remarques particulières

#### *Synthèse énantiosélective du Trifariénol B*

Question 2. La molécule de Trifariénol B possède cinq stéréocentres (repérés par une étoile dans la figure 1 ci-après) dont trois ont une configuration indépendante (repérés par une étoile noire) et deux « en tête de pont » (repérés par une étoile rouge) ont leur configuration liée par la nature bicyclique de la molécule. Il y a ainsi  $2^3 \times 2 = 16$  stéréoisomères de configuration en tout soit 15 stéréo-isomères pour le Trifariénol B.<sup>1</sup> Cette interdépendance des configurations des atomes de carbone stéréogènes « en tête de pont » n'a été remarquée que par environ 25 % des candidats.

Question 5. Le double rôle de la pyridine dans ce mécanisme est celui de pseudo-catalyseur nucléophile<sup>2</sup> (qui permet la formation d'un cation acylpyridinium plus électrophile que le chlorure d'acyle de départ) et celui de base de BRØNSTED-LOWRY.



**Figure 1**

Question 6. Il était précisé dans cette question que « la démarche permettant d'expliquer la régiosélectivité de la réaction devra être justifiée à l'aide des données du document B » : les énergies des OM frontalières étant données dans le sujet, elles devaient être utilisées pour déterminer l'écart d'énergie  $HO(i)-BV(j)$  minimal comme le montre l'exemple ci-dessous :

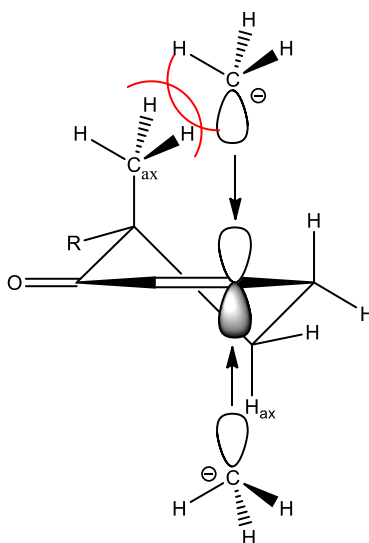
---

<sup>1</sup> Les deux réponses ont été acceptées

<sup>2</sup> La réponse « catalyseur nucléophile » a bien sûr été acceptée.

$E_{\text{HO}}(\text{CH}_3^-) - E_{\text{BV}}(\text{B}) = 0,58 + 0,068 = 0,648 \text{ eV} < E_{\text{BV}}(\text{CH}_3^-) - E_{\text{HO}}(\text{B}) = 13,48 + 10,40 = 23,88 \text{ eV}^3$   
 L'interaction principale est donc celle entre HO(CH<sub>3</sub><sup>-</sup>) et BV(B). Le théorème de FUKUI permet d'expliquer la régiosélectivité observée, mais pas la stéréosélectivité comme beaucoup de candidats l'ont affirmé. Ce point était l'objet de la question 7.

Question 7. On suppose que l'on peut raisonner uniquement sur la conformation I, nettement majoritaire du composé 5, pour déterminer l'approche préférentielle de l'anion méthylure CH<sub>3</sub><sup>-</sup> (dans le modèle très simplifié de cette réaction, modèle proposé dans les documents B et C). Pour avoir un recouvrement optimal entre la HO de l'anion méthylure et la BV de 5, CH<sub>3</sub><sup>-</sup> s'approche de 5 en conformation I selon une direction perpendiculaire au plan contenant les deux doubles liaisons C=O et C=C (cf. figure 2 ci-dessous).



**Figure 2**

Si cette attaque a lieu par le dessus, on a une répulsion stérique assez forte entre l'anion méthylure et le groupe méthyle en position axiale, ce qui déstabilise l'état de transition correspondant. Si cette attaque a lieu par le dessous, la répulsion stérique, ayant lieu avec un -H axial, est moins forte que la précédente : ainsi l'attaque par le dessous du plan moyen du cycle est favorisée. Beaucoup de candidats ont tenté de justifier l'approche privilégiée de l'anion méthylure vers le composé 5 par le dessous par l'argument (faux) d'un recouvrement de lobes de même signe entre la HO de CH<sub>3</sub><sup>-</sup> et la BV de 5. Cette justification est fautive, car le signe d'une orbitale moléculaire n'a pas de sens physique, c'est le recouvrement en phase ou en opposition de phase de deux OM qui a un sens physique.

Question 8. Cette question n'a pas eu beaucoup de succès, car les candidats ont été déroutés par les indications « étape 1 » et « étape 2 ». Il fallait en fait s'inspirer des réactions permettant de passer des composés 1 à 2 puis 4 à 5 pour proposer la formule du composé 7 (cf. figure 3) :

<sup>3</sup> Comme pour une énergie, une différence d'énergies doit être donnée avec une unité

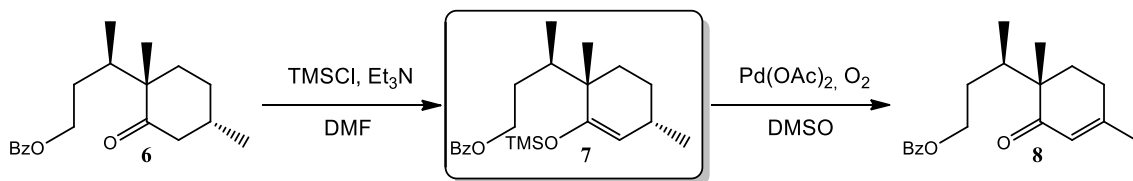


Figure 3

Question 12. Dans le mécanisme de la saponification, il faut clairement indiquer que la dernière étape de ce mécanisme (réaction acido-basique entre un acide carboxylique et un anion alcoolate <sup>4</sup>) rend la transformation thermodynamiquement très favorisée : la saponification est ainsi le plus souvent quasi-totale. Un mécanisme erroné de type S<sub>N</sub>2 a été proposé dans presque 30 % des copies !

Question 13. Il était attendu ici un mécanisme clairement écrit comme le montre l'exemple de la figure 4 ci-dessous.

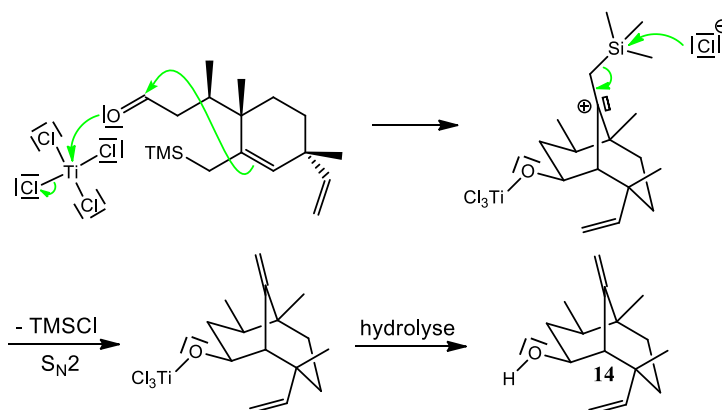


Figure 4

Question 15. On pouvait, par exemple, <sup>5</sup> proposer un cycle catalytique simplifié tel que celui représenté dans la figure 5 ci-dessous :

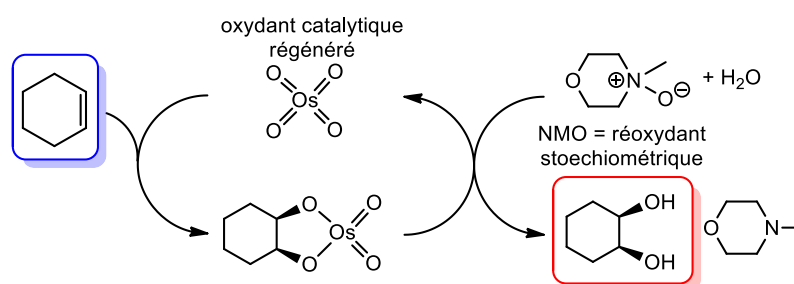


Figure 5

<sup>4</sup> Ou un ion hydroxyde en cas d'assistance par une liaison hydrogène d'une molécule d'eau : dans ce cas, il y a formation d'un alcool comme groupe partant

<sup>5</sup> Il était possible d'écrire d'autres mécanismes, qui ont été acceptés lorsqu'ils étaient cohérents et ajustés

Dans l'énoncé, il était demandé de proposer un cycle catalytique pour la cis-dihydroxylation **du cyclohexène** et non du composé **15** comme l'ont fait plus de la moitié des candidats. Ensuite, il fallait clairement faire apparaître sur la formule de l'ester cyclique (osmate) qu'il est formé par **syn-addition**. Enfin, la structure de la *N*-méthylmorpholine était attendue ainsi que la molécule d'eau qui permet d'ajuster le cycle en oxygène et en hydrogène.

Question 17. L'indication de l'énoncé « on négligera le couplage  $^4J_{ac}$  » était inappropriée, car ce couplage apparaissait clairement dans les données. Le signal à 3,67 ppm étant un singulet, il ne pouvait s'agir que des trois protons  $H_d$  (seuls protons de **20** non couplés à des protons voisins), ce qui permettait d'en déduire qu'un proton correspondait à une intégration d'environ 333.

$\delta$ / ppm	Multiplicité	Intégration		Attribution	H voisins	Cte de couplage
1 866 – 1 894	dd	1056	3H	$3H_a$	$H_b$ et $H_c$	$^3J_{ab} = 6,86$ Hz $^4J_{ac} = 1,65$ Hz
3,67	s	1000	3H	$3H_d$	0	
5,725 – 5,794	m	368	1H	$H_b$ ou $H_c$	$3H_a$ et $H_b$	$^3J_{bc}, ^4J_{ac} = 1,7$ Hz
6 841 – 6 991	m	342	1H	$H_b$ ou $H_c$	$3H_a$ et $H_c$	$^3J_{bc}, ^3J_{ab} = 6,8$ Hz

Pour attribuer les deux multiplets les plus déblindés à  $H_b$  ou  $H_c$ , on pouvait remarquer que ces deux signaux sont des doublets de quadruplets puis calculer l'écart entre deux raies consécutives au sein d'un même quadruplet :  $1738,1 - 1736,4 = 1,7$  Hz =  $^4J_{ac}$  et  $2088,2 - 2081,4 = 6,8$  Hz =  $^3J_{ab}$ . Enfin, le signal de  $H_c$  étant un doublet de quadruplets bien séparés (pas de chevauchement entre ces deux quadruplets), on pouvait évaluer  $^3J_{bc} = 1738,1 - 1722,6 = 15,5$  Hz, d'où une configuration *trans* d'après le document *F*.

Question 18. Dans le mécanisme de la réaction de tautomérie imine-énamine, on devait écrire les deux formules mésomères de la base conjuguée de l'imine **19** (une de type carbanion et l'autre de type énamidure). L'énamine majoritaire **19'** possède une double liaison C=C plus substituée que l'énamine minoritaire **19''** (cf. figure 6 ci-dessous).

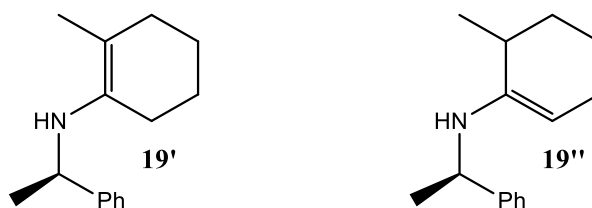


Figure 6

Question 19. De nombreux mécanismes farfelus ont été donnés dans cette question. Les indications du document G permettaient de proposer le mécanisme décrit dans la figure 7 ci-dessous dans lequel l'énamine **19'** est le nucléophile et l'ester conjugué **20** est l'électrophile.

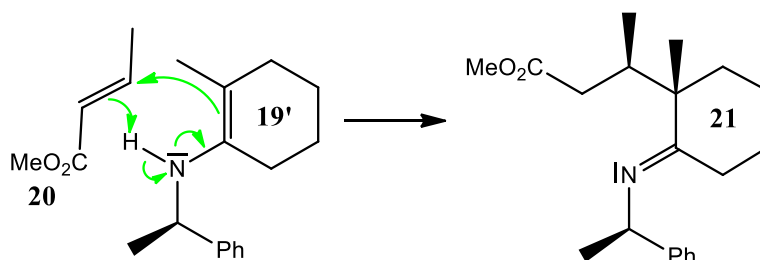


Figure 7

Question 20. Les régioisomères de **21** sont obtenus par attaque de l'énamine minoritaire **19''** sur l'ester conjugué **20** (cf. figure 8 ci-dessous) :

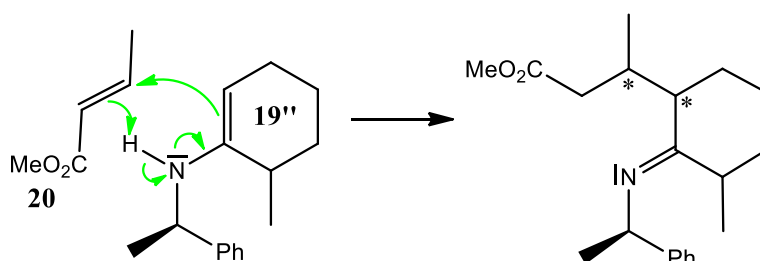


Figure 8

Le produit obtenu possédant deux centres stéréogènes de plus (repérés par une étoile dans la figure 8 précédente) que **19''**, le produit final est un mélange de plusieurs stéréo-isomères.

Question 21. Pour répondre à cette question particulièrement difficile, il fallait partir de la représentation schématique simplifiée de l'énamine **19'** dans sa conformation la plus stable donnée dans l'énoncé, juste avant la Q21 (cf. figure 9 ci-dessous). Le phényle de l'auxiliaire chiral étant plus volumineux que le méthyle, l'approche favorisée du crotonate de méthyle **20** se fait par le demi-espace **au-dessus** du plan de l'énamine. Ensuite, comme expliqué dans le document H, on a une interaction attractive entre l'atome d'azote et l'atome de carbone du groupe carbonyle (prépondérante par rapport aux interactions stériques) et on oriente l'approche de la molécule de crotonate de méthyle **20** de telle sorte que cela conduise à la formation d'un état de transition de type chaise (en rouge dans la figure 10).

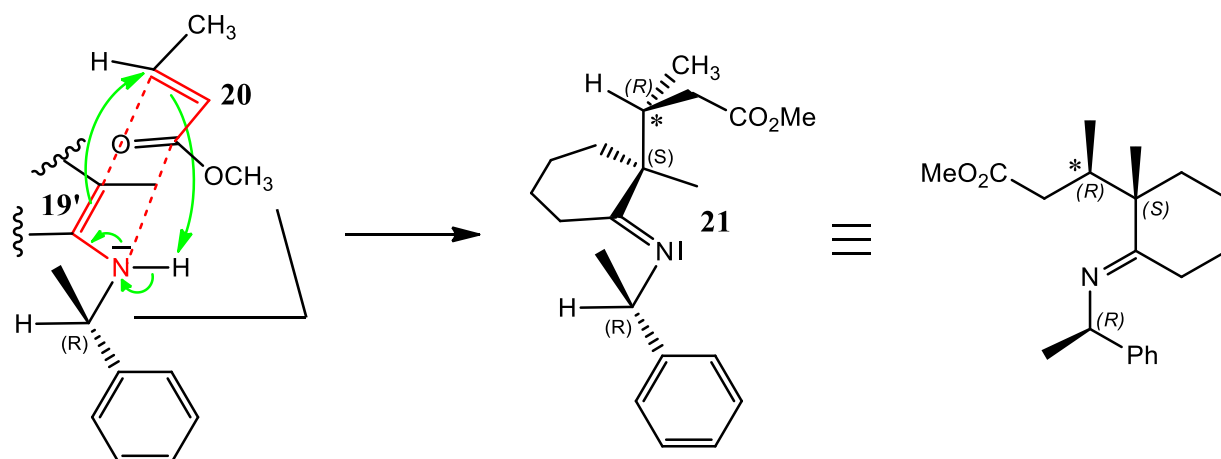


Figure 9

La formation des liaisons C-C et C-H étant synchrones (d'après le document H), on en déduit la configuration de l'atome de carbone asymétrique du composé **21** repéré par une étoile dans la figure 9 ci-dessus.

Question 22. L'énoncé précisait que dans le mélange final l'énantiomère de **1** n'est pas détecté : ceci indique que l'approche du crotonate de méthyle **20** par le demi-espace au-dessous du plan de l'énamine est très défavorisée. On envisage donc l'approche du crotonate de méthyle **20** par le dessus qui conduit alors à l'état de transition de type bateau (cf. figure 10 ci-dessous). Cela permet d'expliquer la présence d'une faible proportion du diastéréo-isomère de **1** (2 %) dans le mélange final, puisque la structure bateau pour l'état de transition est aussi défavorisée :

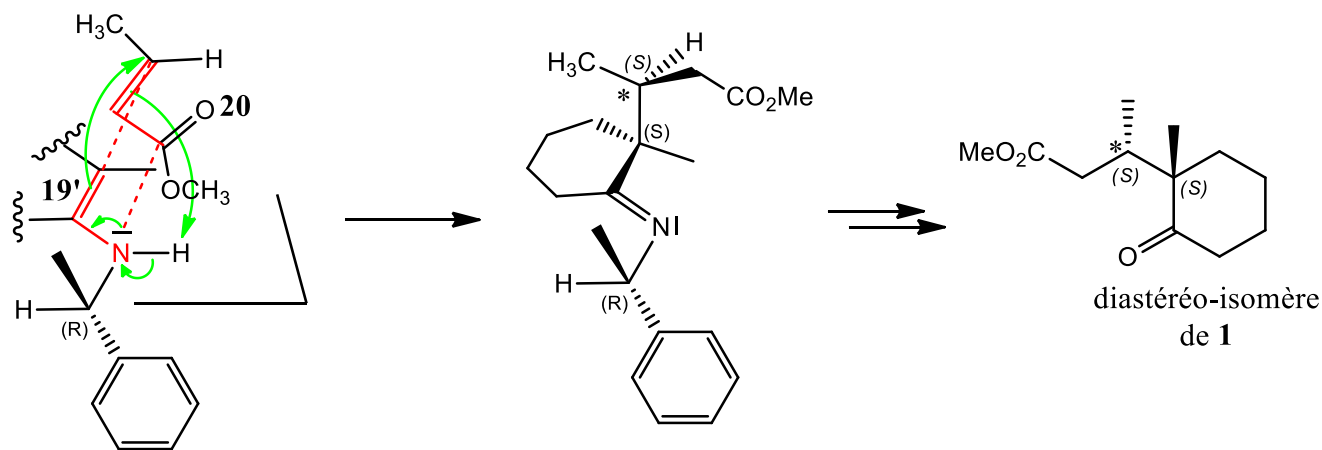


Figure 10

### La caféine – La famille des xanthines

Question 24. Les cinq formules mésomères décrivant la molécule d'imidazole sont données dans la figure 11 ci-dessous. Plus de 75 % des candidats ne savent pas dessiner une formule de LEWIS (ce qui les conduit à écrire des formules qui n'ont aucun sens) et plus de 95 % ne savent pas déterminer le nombre d'électrons délocalisés ! Il y a ici six électrons délocalisés. On rappelle enfin que l'atome d'azote ne peut pas être hypervalent.

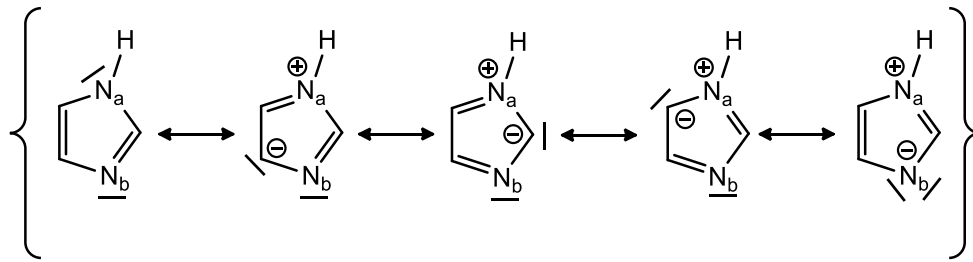


Figure 11

Question 26. On rappelle qu'un diagramme de prédominance pour des couples acido-basiques est un axe (en général horizontal) dont l'abscisse est le pH et non le  $pK_a$ , comme il a été répondu dans plus de 50 % des copies.

Question 27. Dans cette question, les effets mésomères l'emportent sur les effets inductifs : ainsi, il était nécessaire de s'intéresser principalement aux premiers.

Question 28. Raisonner sans représenter les formules des molécules ne peut conduire à une démarche rigoureuse.

Question 29. Plus de 40 % des candidats confondent « état standard » et « état standard de référence ».

#### Formes polymorphes de la caféine

Question 30. Pour répondre à cette question, il fallait utiliser le premier principe de la thermodynamique :

$$dU = \delta W_p + \underbrace{\delta W'}_{=0} + \delta Q = -P_{\text{ext}} dV + \delta Q \quad \text{ainsi que le deuxième principe de la}$$

thermodynamique :  $dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_c$ .<sup>6</sup> Comme précisé dans l'énoncé, le système étudié est en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur, on pouvait donc écrire  $P_{\text{ext}} = P$  et  $T_{\text{ext}} = T$ . La principale erreur commise dans cette question a été d'écrire directement  $dU = -PdV + \delta Q$  et  $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$  sans justification.

Question 31. Cette question n'a pas eu beaucoup de succès. La condition d'évolution spontanée<sup>7</sup> (donc irréversible) du système est  $\delta S_c > 0 \Rightarrow \mu_S dn_S + \mu_G dn_G = (\mu_S - \mu_G) dn_S < 0$  d'après la question 30. Si la phase solide est la plus stable alors :

$$dn_S > 0 \Rightarrow \mu_S < \mu_G \Rightarrow \mu_S^\circ(T) < \mu_G^\circ(T) + RT \ln(P/P^\circ) \Rightarrow P > P_{\text{sat}} = P^\circ \cdot e^{\left(\frac{\mu_S^\circ(T) - \mu_G^\circ(T)}{RT}\right)}$$

Question 32. Une erreur très fréquente a été d'exprimer « on néglige  $v_s$  devant  $v_g$  » par «  $v_s = 0$  »

Question 33. Il n'était pas nécessaire d'utiliser  $v_g = \frac{\partial \mu_g}{\partial P}$  pour montrer que  $v_g = \frac{RT}{P}$  !

Question 34. Si la phase solide I (resp. II) est en équilibre avec la phase vapeur à la température  $T$ , alors  $\mu_{S,I}^\circ(T) = \mu_G^\circ(T) + RT \ln \frac{P_I(T)}{P^\circ}$  (resp.  $\mu_{S,II}^\circ(T) = \mu_G^\circ(T) +$

<sup>6</sup> Le terme de création d'entropie  $\delta S_c$  était noté  $\delta_i S$  dans l'énoncé.

<sup>7</sup> Le second principe appliqué à la chimie donne **comme première expression** de la condition d'évolution **spontanée** d'un système :  $\delta S_c > 0$



$RT \ln \frac{P_{II}(T)}{P^\circ}$ ). Donc  $\mu^\circ_{S,II}(T) - \mu^\circ_{S,I}(T) = RT \ln \frac{P_{II}(T)}{P_I(T)}$ . Si  $P_{II}(T) < P_I(T)$  alors  $\mu^\circ_{S,II}(T) < \mu^\circ_{S,I}(T)$  et inversement, donc la phase la plus stable est celle qui possède la pression de sublimation la plus faible.

Question 35. À la température de transition  $T_{\text{trs}}$ , on a  $\mu^\circ_{S,II}(T_{\text{trs}}) = \mu^\circ_{S,I}(T_{\text{trs}}) \Rightarrow P_{II}(T_{\text{trs}}) = P_I(T_{\text{trs}})$  d'après la Q34. Donc, d'après la relation de la Q33, il vient  $T_{\text{trs}} = \frac{A_{II} - A_I}{B_{II} - B_I}$ .

Question 36. Cette question impliquait des calculs assez simples à faire sans calculatrice :

$$A_I = \frac{\Delta_{\text{sub}}H(I)}{R} \Rightarrow \Delta_{\text{sub}}H(I) = R \times A_I = 8,3 \times 1,3 \cdot 10^4 = 108 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$A_{II} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H(II)}{R} \Rightarrow \Delta_{\text{sub}}H(II) = R \times A_{II} = 8,3 \times 1,4 \cdot 10^4 = 116 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$T_{\text{trs}} = \frac{A_{II} - A_I}{B_{II} - B_I} = \frac{14000 - 13000}{35,8 - 33,1} = \frac{1000}{2,7} \approx \frac{999}{2,7} = \frac{333}{0,9} = 370 \text{ K}$$

Question 37. Après avoir montré que  $\Delta_{\text{trs}}H(II \rightarrow I) = \Delta_{\text{sub}}H(II) - \Delta_{\text{sub}}H(I)$ , il venait  $\Delta_{\text{trs}}H(II \rightarrow I) = 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ce qui est supérieur à la valeur tabulée ( $3,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). On pouvait par exemple expliquer cet écart par le fait que les grandeurs  $\Delta_{\text{sub}}H(II)$  et  $\Delta_{\text{sub}}H(I)$  ne sont pas indépendantes de la température (contrairement à l'hypothèse faite à la question 33).

Question 38. De manière surprenante, cette question a donné lieu à beaucoup d'erreurs. La forme **I** de la caféine solide est un solide **moléculaire** dont la cohésion est due aux forces de VAN DER WAALS.<sup>8</sup> La molécule de caféine est polaire, mais les liaisons hydrogène entre molécules de caféine sont impossibles, car la molécule de caféine ne possède pas d'atomes d'hydrogène susceptibles de participer à des liaisons hydrogène.

#### *Complexation de la caféine à un indicateur coloré*

Question 40. L'absorption d'un photon UV-visible par la molécule de caféine entraîne une transition **électronique** impliquant un électron de valence.

Question 41. Énormément d'erreurs ont été relevées pour cette question.<sup>9</sup> La définition de l'absorbance est  $A(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I_t(\lambda)}$  où  $I_0(\lambda)$  et  $I_t(\lambda)$  sont respectivement le flux énergétique reçu et transmis par l'échantillon étudié.<sup>10</sup> Pour que la loi de BEER-LAMBERT soit valide, il faut que le faisceau incident soit collimaté, que l'échantillon étudié soit homogène et isotrope, que les solutions soient « suffisamment diluées », etc.

Question 43. La complexation déplace légèrement le maximum de la bande d'absorption de l'indicateur coloré (effet bathochrome). Ce déplacement est relativement petit ce qui semble témoigner d'une interaction plutôt faible entre le bleu de méthylène et la caféine. Il y a eu de nombreuses confusions entre énergie de liaison et énergie des transitions électroniques.

Question 44. La longueur d'onde  $\lambda_t$  doit se situer dans la zone où le bleu de méthylène absorbe peu et/ou l'influence de la complexation est la plus grande. D'après les spectres d'absorption, on peut choisir  $\lambda_t \approx 675 \text{ nm}$  (les auteurs de cette étude ont choisi 690 nm).

<sup>8</sup> et non WALLS ou VALLS...

<sup>9</sup> comme celle consistant à donner une définition qualitative de l'absorbance telle que « l'absorbance est la capacité de la solution à absorber la lumière »

<sup>10</sup> la notation « log » est une notation usuelle pour le logarithme en base dix ( $\log_{10}$ ). La norme ISO 80000-2 indique que  $\log_{10}$  devrait être noté **lg**, mais cette notation est rarement utilisée

Question 47. On pouvait déduire de la relation à démontrer à la question 46 que  $K = 1,45/(8,59 \cdot 10^{-3}) = 1450/8,59 \approx 1400/8 \approx 175$ . La valeur de  $K$  confirme l'hypothèse faite à la Q43 d'une interaction faible entre la caféine et le bleu de méthylène.

#### *Extraction de la caféine du thé vert*

Les réponses aux questions 48 à 51 ont été très souvent de la paraphrase. « D'après le document » n'est pas une justification suffisante : il est essentiel d'extraire et de citer précisément les informations indispensables au raisonnement. Voici des éléments de réponses possibles pour les questions relatives à ce dossier documentaire.

Question 48. Parmi les justifications du choix CO<sub>2</sub> supercritique comme solvant, on pouvait citer :

- des paramètres critiques accessibles ( $T_c = 31$  °C et  $P_c = 73,8$  bar)
- solvant peu coûteux, non toxique, abondant, ininflammable, chimiquement inerte
- un pouvoir de solvation adaptable en fonction de  $T$  et  $P$  : solvant à « géométrie variable »
- une diffusivité élevée et une viscosité faible ce qui favorise la pénétration dans les matrices solides
- une élimination possible par simple dépressurisation, et pas de traces résiduelles de solvant
- la minimisation de l'utilisation (ajout d'un co-solvant à CO<sub>2</sub> supercritique) voire l'élimination (CO<sub>2</sub> supercritique seul) de solvants chimiques

Question 49. Pour trouver les conditions expérimentales optimales pour l'extraction sélective de la caféine du thé vert, on peut utiliser le critère de solubilité de HILDEBRAND (on note CO<sub>2</sub>-SC le CO<sub>2</sub> supercritique) :

- d'après la figure 2 du document 3,  $\delta(\text{CO}_2\text{-SC} + 7\% \text{ eau})$  augmente fortement lorsque la pression augmente. Ainsi  $\delta(\text{CO}_2\text{-SC} + 7\% \text{ eau})$  est le plus proche de  $\delta(\text{caféine})$  et  $\delta(\text{EGCG})$  pour  $P = 400$  bar et pour  $T$  pas trop élevée (par exemple 40 °C) d'après la figure 3 du document 3
- d'après les figures 2 et 3 du document 3, la différence  $\delta(\text{caféine}) - \delta(\text{CO}_2\text{-SC} + 7\% \text{ eau})$  est bien inférieure à la différence  $\delta(\text{EGCG}) - \delta(\text{CO}_2\text{-SC} + 7\% \text{ eau})$  d'où la possibilité d'une extraction sélective de la caféine
- D'après le document 4, la caféine est d'autant plus soluble que EGCG dans CO<sub>2</sub>-SC que la température est basse ( $T_{\text{optimale}} = 40$  °C d'après la figure 4) que la teneur en eau augmente (teneur optimale = 7 % d'après la figure 5) et que la pression augmente ( $P_{\text{optimale}} = 400$  bar d'après la figure 6)

D'où les conditions expérimentales optimales suivantes :  $P = 400$  bar ;  $T = 40$  °C ; teneur en eau 7 %

Question 50. L'EGCG et la caféine sont des molécules polaires d'après le document n°1 : l'ajout d'une petite quantité d'eau (polaire) au CO<sub>2</sub>-SC (apolaire) augmentera la polarité du solvant, sa densité et sa capacité à créer des liaisons hydrogène (interaction attractive) tels que l'EGCG et la caféine.

Question 51. D'après le tableau du document 1, la teneur en caféine est de 32,9 mg.g<sup>-1</sup> de thé et la teneur en EGCG est de 122,8 mg.g<sup>-1</sup> de thé. En se plaçant dans les conditions expérimentales optimales (cf. Q49), la figure n°4 du document 3 (p.28 du sujet) montre que :

- le rendement d'extraction de la caféine est d'environ 52 % soit une masse de caféine extraite de  $0,52 \times 32,9 \approx 0,5 \times 33 = 16,5$  mg par gramme de thé vert ;
- le rendement d'extraction de la ECGC est de 21 % soit une masse d'ECGC extraite de  $0,21 \times 122,8 \approx 0,2 \times 125 = 25$  mg par gramme de thé vert

### 3.4. Filière PSI

#### Remarques générales

Le sujet abordait la thématique des batteries lithium-soufre.

Le jury souhaite rappeler aux candidats quelques aspects essentiels quant à leur réussite :

- Une justification à la réponse est systématiquement attendue.
- Un résultat sans unité est évidemment compté faux.
- Il serait judicieux pour les candidats de s'entraîner tout au long de leurs années d'étude à réaliser à la main des calculs rapidement, en travaillant avec les puissances de 10 et les ordres de grandeur.

Le sujet a été appréhendé de manière très inégale. Même si le sujet était peu conventionnel de nombreuses questions classiques n'ont pas été abordées correctement par les candidats ce qui dénote un manque de travail en chimie en filière PSI.

#### Remarques particulières

Question 1. il est conseillé aux candidats de bien lire l'énoncé, les règles pour établir la classification ne sont pas demandées, perte de temps pour les candidats qui les citent.

Question 2. Il est étonnant de constater que certains candidats ne maîtrisent pas la définition classique de la masse volumique. Une expression littérale est attendue et les candidats sont encouragés à poser leur application numérique sur leur copie (même s'ils ne vont pas au bout de leur calcul).

Question 3. Les candidats se sont bien trop souvent contentés de donner l'équation de réaction. Il est à noter qu'une demi-équation d'oxydoréduction doit être écrite dans le bon sens correspondant à la décharge de la batterie, que l'ajustement des charges n'est pas une option lors de l'écriture des demi-équations. Il est également étonnant de constater que certains candidats ne maîtrisent pas certaines relations de thermodynamique (lien entre  $G$ ,  $H$  et  $S$ , ou lien entre l'enthalpie libre de réaction et force électromotrice d'une pile). Lorsqu'un commentaire est attendu, une simple comparaison « supérieure à » ou « inférieure à » n'est évidemment pas suffisante.

Question 4. la relation de Faraday n'est pas correctement maîtrisée et le jury a rencontré beaucoup d'erreurs d'unités entre  $As/g$  et  $Ah/g$ .

Question 5. Peu de candidats ont réussi à définir correctement le volume initial et le volume final après la décharge, le jury a constaté de nombreuses erreurs sur la stœchiométrie, sur le lien entre la masse volumique, la masse et le volume. De plus, la notion de proportions stœchiométriques n'est pas toujours bien interprétée.

Question 6. Cette question nécessitait de bien analyser le graphique précédemment.