

SCIENCES PHYSIQUES

Durée : 3 heures

*L'usage d'une calculatrice est **interdit** pour cette épreuve.*

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 a été amené à prendre.

CHIMIE

Ce problème de chimie porte sur la caféine. Il se décompose en trois parties : extraction, dosage de la caféine et synthèse de la caféine, totalement indépendantes.

Une feuille de papier millimétrée est à rendre avec la copie (question 2.2.5.).

Données :

Numéros atomiques : $Z(\text{H}) = 1$; $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{N}) = 7$; $Z(\text{O}) = 8$.

Masses molaires (g.mol^{-1}) : $\text{H} : 1$; $\text{C} : 12$; $\text{N} : 14$; $\text{O} : 16$.

Domaines de déplacements chimiques de quelques types d'atomes d'hydrogène (δ est exprimé en ppm par rapport au tétraméthylsilane $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ pris comme référence).

R désigne un radical aliphatique saturé.

Types d'atomes d'hydrogène (en gras)	Domaine de déplacements chimiques (δ)
RCH_3 (alkyle primaire)	0,8 à 1,0
$\text{CH}_3\text{-CR}_2\text{-OH}$	1,1 à 1,3
R_2CH_2 (alkyle secondaire)	1,2 à 1,4
R_3CH (alkyle tertiaire)	1,4 à 1,7
$\text{R}_2\text{C=CR-CH}_3$ (H en position allylique)	1,6 à 1,9
RCH_2OH	3,3 à 3,9
$\text{R}_2\text{C=CH}_2$ (alcène terminal)	4,6 à 5,0
$\text{R}_2\text{C=CHR}$	5,2 à 5,7
ROH	0,5 à 5,0
C_6H_6 (benzène)	7,2

Solvant	dichlorométhane à 25 °C	eau à 25 °C	eau à 65 °C
Solubilité de la caféine (g.L^{-1})	142	22	455

Le dichlorométhane a pour densité 1,30 et se trouve à l'état liquide dans les conditions de l'expérience. Le dichlorométhane n'est pas miscible à l'eau.

Le point de fusion de la caféine sous 1 bar est de 235 °C.

1. Extraction de la caféine

La caféine se trouve dans le café, dont elle est la principale responsable de l'effet excitant, mais il est également possible de l'extraire du thé, du guarana (plante originaire d'Amazonie, l'espèce la plus riche en caféine connue), du cacao ou encore de la noix de kola.

Le thé contient de la caféine, mais aussi d'autres substances comme des sucres, des pigments, des graisses... On se propose d'extraire la caféine de feuilles de thé.

L'extraction de la caféine se fait en trois étapes :

Étape 1 :

- dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on introduit 5,0 g de feuilles de thé broyées et de l'eau distillée. Le chauffage et l'agitation durent 2 heures.

Étape 2 :

- la phase aqueuse précédente est refroidie puis on réalise une double extraction avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont regroupées, puis l'ensemble est mélangé à du sulfate de magnésium anhydre et enfin filtré.

Étape 3 :

- après évaporation du solvant, on obtient 102 mg d'une poudre blanche.

1.1. Étude de l'étape 1

1.1.1. Réaliser le schéma annoté du montage utilisé dans cette étape.

1.1.2. Quel est le rôle du réfrigérant ?

1.1.3. Quel est l'intérêt de cette étape, en particulier justifier le chauffage ?

1.2. Étude de l'étape 2

1.2.1. Quel appareil de verrerie utilise-t-on lors d'une extraction ?

1.2.2. Schématiser le dispositif en indiquant la position des phases aqueuse et organique.

1.2.3. Dans quelle phase se trouve la quasi-totalité de la caféine extraite ?

1.2.4. Pourquoi vaut-il mieux faire une double extraction en ajoutant à chaque fois un volume V de solvant plutôt que de faire une simple extraction avec un volume $2V$ de solvant ?

1.2.5. Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ?

1.3. Étude de l'étape 3

1.3.1. Avec quel appareil évapore-t-on le solvant ?

1.3.2. Expliquer en dix lignes au maximum le principe de fonctionnement de cet appareil.

1.3.3. Est-il possible de purifier un solide tel que la caféine extraite ? Si oui, nommer une technique de purification d'un solide.

1.3.4. Pour caractériser un solide, il est possible de prendre son point de fusion. Avec quel appareil cela se réalise-t-il ? On mesure une température de fusion de 225 °C. Que peut-on en conclure ?

2. Dosage de la caféine contenue dans une tasse de thé

2.1. Préparation de solutions de caféine de différentes concentrations

Avec la caféine extraite que l'on a purifiée, on prépare une solution mère S_0 de caféine dans le dichlorométhane de concentration 50 mg.L^{-1} .

Puis on prépare des solutions S_1 , S_2 , S_3 , S_4 de concentrations respectives 25 mg.L^{-1} , 20 mg.L^{-1} , 10 mg.L^{-1} et $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

On dispose du matériel suivant :

- béchers de 50 mL ; 100 mL ; 200 mL et 1000 mL
- fioles jaugées de 5,0 mL ; 10,0 mL ; 50,0 mL ; 100 mL ; 250 mL et 1000 mL
- pipettes jaugées de 2,0 mL ; 5,0 mL et 10 mL
- pipettes graduées de 2,0 mL ; 5,0 mL et 10 mL
- burette graduée de 25 mL
- éprouvettes graduées de 5 mL ; 10 mL ; 50 mL et 100 mL
- une balance précise au mg

2.1.1. Parmi le matériel ci-dessus, indiquer le plus approprié pour préparer la solution mère S_0 de caféine. Justifier votre choix.

2.1.2. De même, indiquer le matériel adéquat pour préparer 100 mL de la solution S_4 à partir de la solution mère S_0 .

2.2. Mesures d'absorbance

On a tracé ci-dessous (figure n°1) le spectre d'absorption de la caféine entre 210 nm et 330 nm pour une des solutions de caféine.

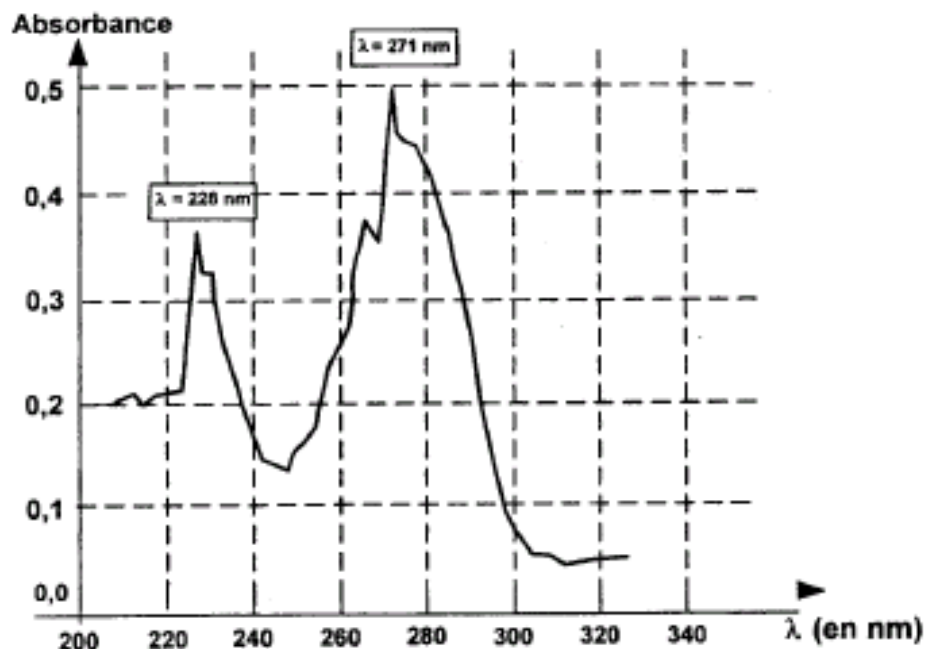


figure 1

2.2.1. Avec quel appareil mesure-t-on l'absorbance d'une solution ?

2.2.2. À quel domaine du spectre électromagnétique appartiennent ces longueurs d'onde ?

2.2.3. Rappeler la loi de BEER-LAMBERT en précisant l'unité des différentes grandeurs.

On veut tracer la courbe d'étalonnage $A = f(c)$ de la caféine à l'aide des différentes solutions précédemment préparées.

2.2.4. Expliquer pourquoi on choisit de faire les mesures d'absorbance à 271 nm.

Voici les mesures d'absorbance à 271 nm des cinq solutions préparées :

Solution	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
$c \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	50	25	20	10	5,0
A	1,50	0,75	0,60	0,30	0,15

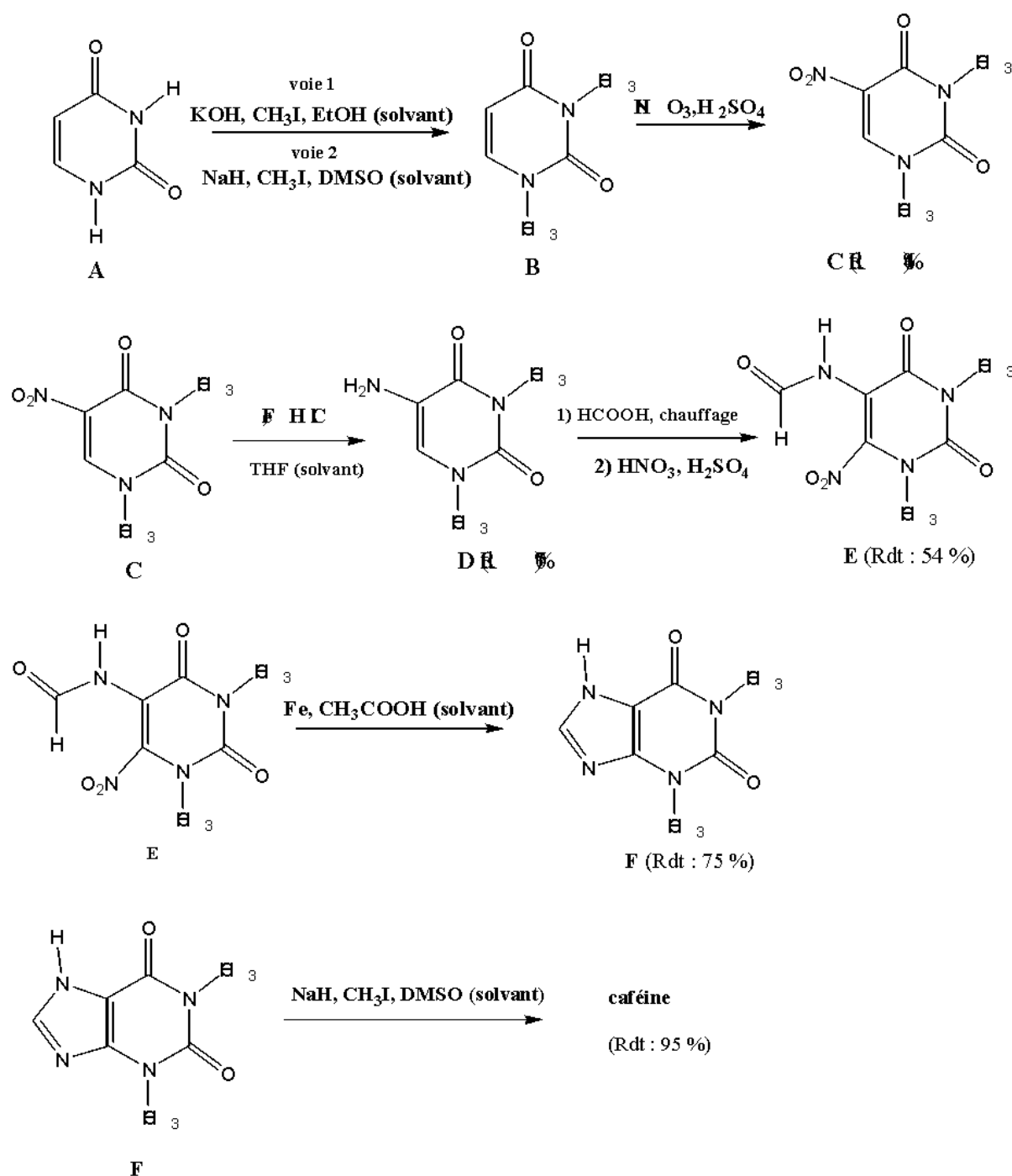
On prépare une tasse de thé de 200 mL. Il n'est pas possible de mesurer directement l'absorbance de cette solution car l'appareil sature. On réalise donc une dilution par 20 et on mesure une absorbance de 0,45.

2.2.5. En déduire la concentration massique en caféine de la tasse de thé en considérant que la caféine est le seul soluté à absorber à 271 nm. On utilisera une méthode graphique, **la feuille de papier millimétrée est à rendre avec la copie.**

2.2.6. Calculer la masse de caféine ingérée en buvant cette tasse.

3. Synthèse de la caféine

Une synthèse récente de la caféine utilise l'uracile **A**, une base azotée spécifique de l'ARN, comme molécule de départ. La suite de réactions est la suivante :



3.1. Étude de la 1^{ère} étape : **A** → **B**

3.1.1. Proposer un mécanisme pour cette étape selon la voie 1. On se limitera à la méthylation d'une seule fonction amine et on pourra noter **A** sous la forme R-NH-R'.

Le rendement de la réaction suivant la voie précédente n'est que de 10 %. On préfère utiliser une base très forte comme l'ion hydruure H^- afin de former des amidures de formule $[\text{R}-\text{N}(\text{R}')^-]$. Les amidures réagissent ensuite sur l'iodométhane pour donner **B**. Cette voie 2 présente un rendement de 60 %.

3.1.2. Donner une représentation de Lewis de l'ion amidure $[R-N-R']^-$ où R et R' sont des groupements alkyles.

3.1.3. Écrire l'équation de la réaction entre l'ion hydruure et une amine $[R-NH-R']$.

3.1.4. Comment expliquer que cette voie de synthèse donne un meilleur rendement ?

3.2. *Étude de la 2^{ème} étape : $B \rightarrow C$ (rendement 64 %)*

3.2.1. Proposer un mécanisme de formation de l'électrophile NO_2^+ .

3.2.2. Donner une représentation de Lewis de l'ion NO_2^+ .

3.2.3. Quelle géométrie prévoit la méthode VSEPR pour cet ion ?

3.2.4. À l'aide d'une formule mésomère appropriée de **B**, montrer que ce composé est aromatique et peut ainsi subir une réaction de substitution électrophile.

3.2.5. Montrer que les données R.M.N. relatives au composé **B** confirment son caractère aromatique.

Signaux : 3,29 (singulet, 3H) ; 3,37 (singulet, 3H) ; 5,65 (doublet, 1H) ; 7,10 (doublet, 1H).

3.3. *Étude de la 3^{ème} étape : $C \rightarrow D$ (rendement 70 %)*

3.3.1. Cette réaction est-elle une réduction ou une oxydation de **C** ?

3.3.2. On peut noter **C** : $R-NO_2$ et **D** : $R-NH_2$. Écrire l'équation de la première partie de cette étape, sachant que l'on forme des ions Fe^{2+} et **D'** que l'on note : $R-NH_3^+$. Dans une seconde partie, on opère en milieu basique et **D'** génère **D**.

3.4. *Étude de la 4^{ème} étape : $D \rightarrow E$ (rendement 54 %)*

Le passage de **D** à **E** s'effectue en deux temps en passant par un composé intermédiaire **I** qui n'est pas isolé. Donner la formule de **I** et indiquer le nom de la fonction créée.

3.5. *Dernières étapes : $F \rightarrow \text{caféine}$*

Donner la formule topologique de la caféine.

3.6. *Synthèse totale*

Le rendement total de la synthèse de la caféine depuis **A** (via la voie 2 pour la 1^{ère} étape) est de 10 %.

3.6.1. Comment calcule-t-on ce rendement ?

3.6.2. Dans la littérature, on trouve très peu de synthèses de la caféine, proposer une explication.

PHYSIQUE

À l'exception de la dernière question du troisième exercice, les cinq exercices qui constituent cette partie sont indépendants.

Valeurs numériques utiles :

$\ln(373/290) = 0,25$; $116/29 = 4,0$; $\ln(39/40) = -0,025$.

Température en kelvin : $T = \theta (^{\circ}\text{C}) + 273$.

1. Ébullition de l'eau sur une plaque électrique.

Un demi-kilogramme d'eau est initialement à la température $\theta_l = 17^{\circ}\text{C}$ et on veut l'amener à ébullition, c'est-à-dire à la température $\theta_f = 100^{\circ}\text{C}$, pour cela on utilise comme source de chaleur une plaque électrique dont la température est maintenue fixe à $\theta_p = 227^{\circ}\text{C}$.

On néglige les pertes thermiques et on considère que dans le domaine de température envisagé, la capacité thermique massique de l'eau est constante et vaut $c_e = 4000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

- 1.1. Quelle quantité de chaleur Q faut-il fournir à l'eau pour réaliser le chauffage ?
- 1.2. Quelle est l'entropie échangée S_e par l'eau au cours de cette évolution ?
- 1.3. Quelle est la variation d'entropie ΔS de l'eau ?
- 1.4. En déduire l'entropie créée S_c au cours du chauffage.
- 1.5. Comment évolue S_c quand θ_p augmente ? Commenter.
- 1.6. Le constructeur de la plaque électrique précise que la consommation électrique est de 1 kW. Sachant que la transformation étudiée a duré 5 minutes et 20 secondes, quel est le rendement de l'opération ? *On peut laisser l'expression numérique du rendement sous la forme d'un quotient.*

2. Utilisation d'une bouteille thermos pour maintenir le café au chaud.

Une bouteille thermos peut être considérée comme un calorimètre, c'est-à-dire un système de faible capacité thermique et pouvant pratiquement isoler thermiquement son contenu du milieu extérieur.

2.1. Étude générale d'une transformation dans un calorimètre

- 2.1.1. Pourquoi qualifie-t-on une transformation ayant lieu dans un calorimètre, de monobare ?
- 2.1.2. Montrer que pour un système subissant une telle transformation $\Delta H = Q$.

2.2. On place une masse $m = 580 \text{ g}$ d'eau dans la bouteille, on attend l'équilibre thermique et on mesure $\theta_l = 20^{\circ}\text{C}$. On ajoute ensuite une autre masse $m = 580 \text{ g}$ d'eau à $\theta_2 = 80^{\circ}\text{C}$ dans la bouteille, on attend à nouveau l'équilibre thermique et on mesure $\theta_{eq} = 49^{\circ}\text{C}$.

Les manipulations sont réalisées suffisamment vite pour que les pertes thermiques soient négligeables.

- 2.2.1. Quelle aurait été la température $\theta_{eq,0}$ si la capacité thermique de la bouteille était nulle ?
- 2.2.2. Déterminer la valeur de la capacité thermique C_t de la bouteille thermos utilisée.
- 2.2.3. On peut lire sur la notice fournie par le constructeur du calorimètre que la masse équivalente en eau de la bouteille et de ses accessoires est $m_c = 40 \text{ g}$. Commenter cette valeur numérique.

2.3. Si on attend plus longtemps on constate que la température $\theta(t)$ du contenu du calorimètre varie au cours du temps. On interprète cette variation par l'existence de pertes thermiques à travers la surface de la bouteille. Ces pertes sont modélisées par une puissance thermique perdue par la bouteille $P_{t,p} = kS(T(t) - T_{ext})$ où k est une constante positive et où S désigne l'aire de la surface extérieure de la bouteille, au contact de la pièce de température $\theta_{ext} = 20^{\circ}\text{C}$.

On considérera pour simplifier que le système constitué par la bouteille et tout ce qu'elle contient est homogène, à la température $T(t)$, et on note C sa capacité thermique supposée constante.

- 2.3.1. Commenter le signe de $P_{t,p}$ quand $T(t) > T_{ext}$.
- 2.3.2. Établir l'équation différentielle régissant l'évolution de $T(t)$.
- 2.3.3. Faire apparaître un temps caractéristique τ et commenter son expression en fonction de k , C et S .
- 2.3.4. Résoudre l'équation différentielle précédente sachant qu'à l'instant initial $\theta(t=0) = \theta_0 = 60^\circ\text{C}$.
- 2.3.5. On a mesuré une baisse de température $\Delta\theta = -1^\circ\text{C}$ en $\Delta t = 10$ min. Quelle est la valeur de τ ?

3. Conception d'une gourde cylindrique.

On désire transporter du café dans une gourde possédant la géométrie d'un cylindre de rayon R et de hauteur H .

- 3.1. Exprimer en fonction de R et de H le volume V et l'aire de la surface S de la gourde.
- 3.2. En déduire l'expression de la surface de la gourde en fonction de son volume V et de son rayon R .
- 3.3. Montrer qu'à volume V fixé il existe une valeur particulière R_0 du rayon, que l'on exprimera en fonction de H , réalisant une surface S minimale.
- 3.4. Quel est l'intérêt de respecter ces proportions ? On pourra se servir du résultat de la question 2.3.3.

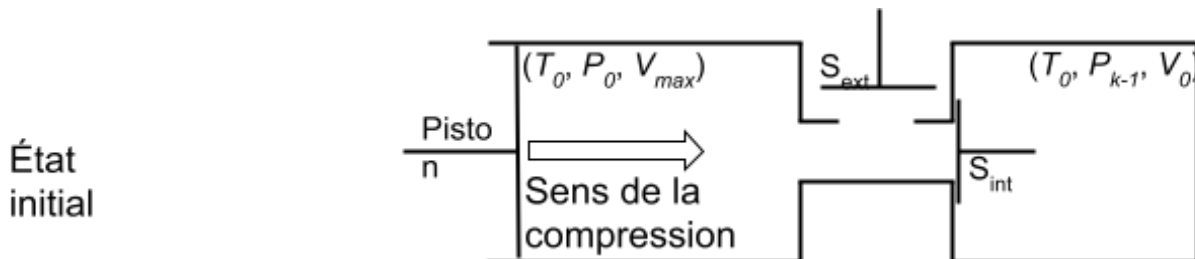
4. Machine à café expresso.

Dans une machine à café expresso, on fait circuler l'eau chaude à travers la poudre de café en jouant sur une différence de pression. La plupart des machines à café de ce type réalisent des pressions de 15 bar. On s'intéresse ici au principe d'une pompe à air permettant de comprimer l'air ambiant. La pompe est constituée de deux compartiments, le corps de la pompe de volume fixe V_0 dans lequel est stocké l'air sous pression et un piston qui, à chaque aller-retour, pousse de l'air issu de l'atmosphère extérieure dans le corps.

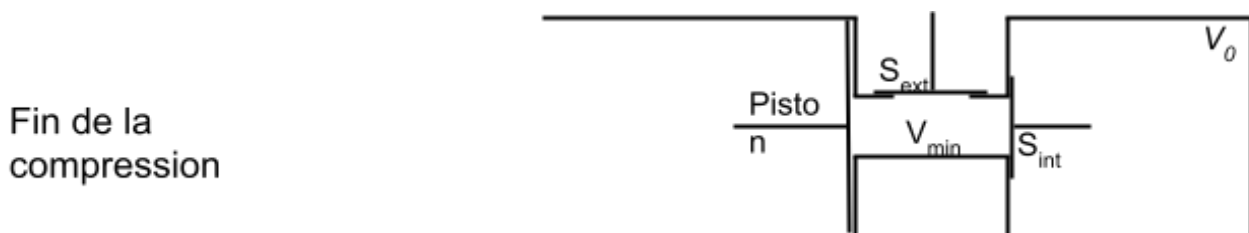
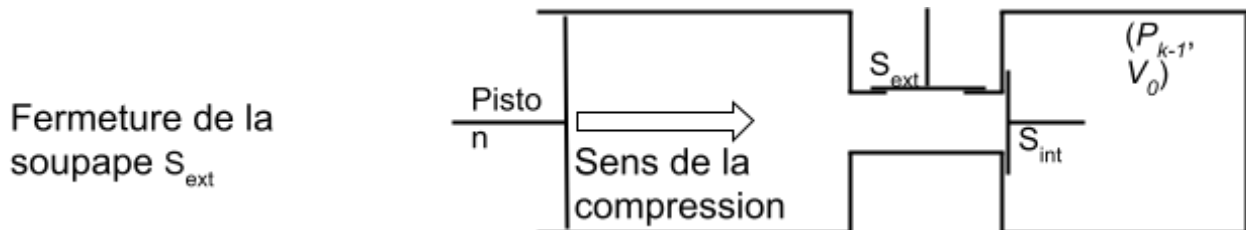
Toutes les transformations sont réalisées à température constante $\theta_0 = 20^\circ\text{C}$, et l'air est assimilé à un gaz parfait de masse molaire $M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$ dont la pression dans l'atmosphère est de $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$.

On peut décomposer le fonctionnement de la pompe selon une séquence de trois étapes :

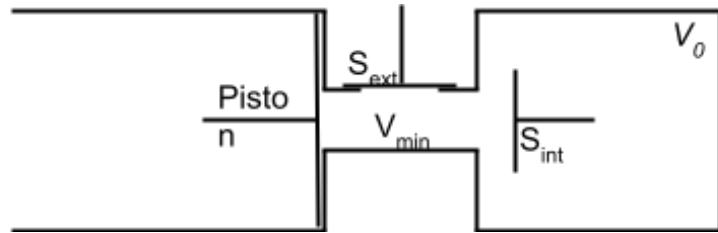
- La soupape interne S_{int} est fermée, la soupape externe S_{ext} est ouverte. La pression dans le corps de pompe, à l'issue du $(k - 1)$ ième coup de piston, est P_{k-1} , le piston est rempli d'air pris dans les conditions de pression de l'atmosphère extérieure.



- On ferme la soupape externe S_{ext} , le piston avance alors jusqu'à délimiter le volume minimal V_{min} indispensable au jeu des soupapes. On ouvre finalement la soupape interne S_{int} pour faire entrer l'air comprimé dans le corps de la pompe.

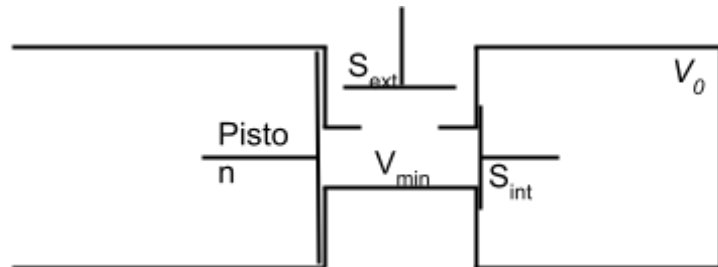


Ouverture de la
soupape S_{int}

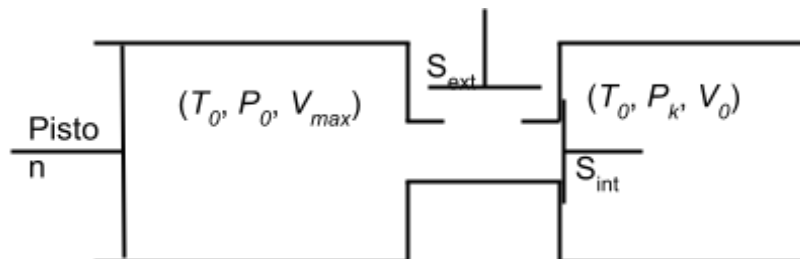


- On ferme la soupape interne S_{int} puis on ouvre la soupape externe S_{ext} , la pression dans le corps de pompe est maintenant P_k . Il reste à ramener le piston dans sa position initiale et le k ième coup de piston est terminé.

Ouverture de la
soupape S_{ext}



État
final



On désire analyser la mise en pression du corps de pompe.

- 4.1. Déterminer la quantité de matière n_{k-1} présente dans le corps de pompe quand la soupape interne est encore fermée, c'est-à-dire au début de la séquence. On donnera le résultat en fonction de P_{k-1} , R , T_0 et V_0 le volume du corps de la pompe.
- 4.2. Déterminer la quantité de matière n_0 présente dans le piston juste avant de fermer la soupape externe et d'ouvrir la soupape interne.
- 4.3. En déduire la quantité d'air n_k dans le corps de la pompe à la fin de la séquence.
- 4.4. Montrer que la pression obéit à une relation de récurrence de la forme $P_k = \alpha P_{k-1} + \beta$. On déterminera α et β en fonction de P_0 , V_0 , V_{min} et V_{max} .
- 4.5. Exprimer la pression limite P_∞ que l'air peut atteindre dans le corps de pompe.
- 4.6. En déduire la valeur du rapport V_{max}/V_{min} pour obtenir $P_\infty = 15$ bar.

5. Écoulement de l'eau dans la poudre de café.

Pour comprendre comment s'écoule l'eau dans la poudre de café, nous allons adopter deux modèles très simplifiés dans lesquels l'eau sera considérée comme un fluide visqueux newtonien de viscosité $\eta = 0,8 \cdot 10^{-3}$ Pa·s constante.

Dans le premier modèle, appelé modèle T, on considère que la poudre de café forme un réseau triangulaire de cylindres tangents et identiques de rayon R . L'eau peut alors s'écouler dans l'espace laissé libre entre les cylindres.

La géométrie de ce problème ne permet pas d'utiliser directement les résultats de la loi de POISEUILLE, c'est pourquoi nous allons adopter un second modèle, qui soit grossièrement équivalent du point de vue géométrique. On considère un réseau carré de côté D , dans lequel l'écoulement se fait à l'intérieur de tubes capillaires.

On considère que ces deux modèles sont équivalents quand ils présentent le même nombre de tubes par unité de surface et que la viscosité du milieu est la même.

Les deux modèles T et C, représentés en coupe sur les figures de droite, sont donc équivalents si :

□ L'aire de la surface entre les disques tangents du modèle T est égale à l'aire de la surface libre du modèle C.

□ Les deux réseaux possèdent le même pourcentage de surface libre.

L'objectif est d'abord de déterminer les paramètres R et D du modèle T en fonction de l'unique paramètre D du modèle C, puis d'évaluer le débit d'eau à travers un volume donné du réseau de capillaires C.

5.1. Déterminer l'aire S_f de la surface libre entre trois cercles tangents en fonction de R .

5.2. En déduire le rayon R_c du tube capillaire cylindrique équivalent.

5.3. Déterminer, en fonction de R la distance D entre deux capillaires cylindriques puis le nombre n de tubes capillaires cylindriques par mètre carré en fonction de R .

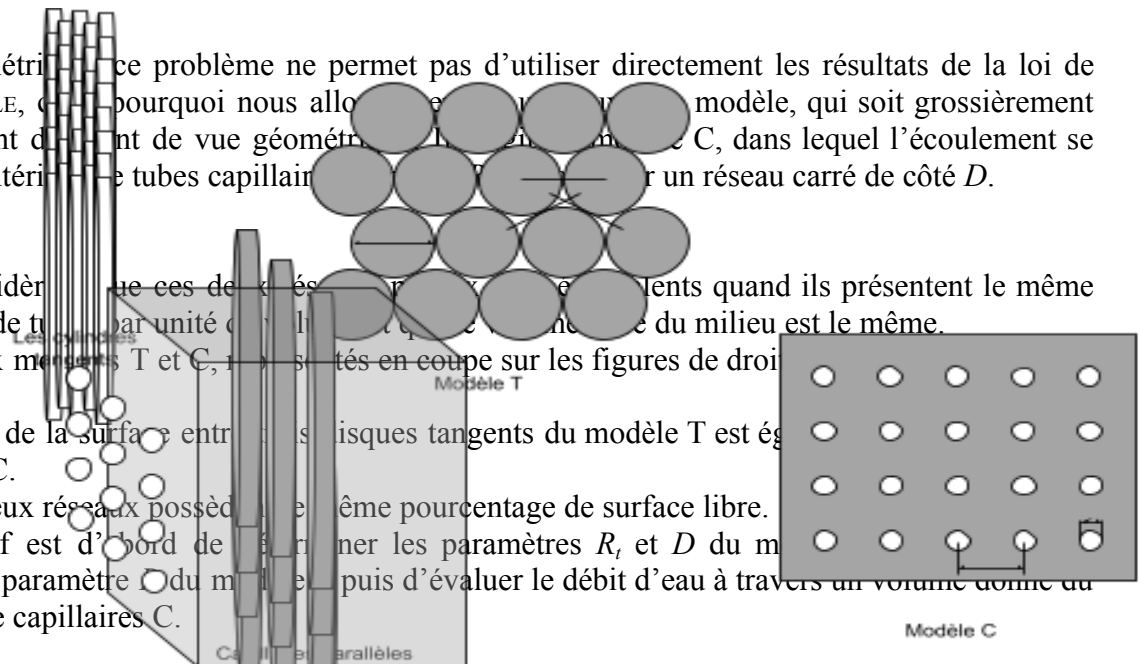
5.4. Pensez-vous que les effets de viscosité sont sous-évalués ou surévalués par la modélisation ?

5.5. Rappeler la loi de POISEUILLE et son cadre d'application. On notera ΔP la différence de pression du fluide entre l'entrée et la sortie de la poudre de café.

5.6. Exprimer q_{tot} le débit volumique d'eau de la cafetière en fonction de η , ΔP , R_c , n , S et e .

5.7. Sous l'effet d'une différence de pression de 15 bar, la durée nécessaire au remplissage d'une tasse de café de 10 cm^3 est de l'ordre de 10 secondes. Le café offre une surface perpendiculaire à l'écoulement d'aire $S = 10 \text{ cm}^2$ pour une épaisseur à traverser $e = 1 \text{ cm}$.

En déduire l'ordre de grandeur de R (on se contentera de donner une estimation de la puissance de 10 de la valeur numérique). Commenter.



FIN DE L'ÉPREUVE