

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.

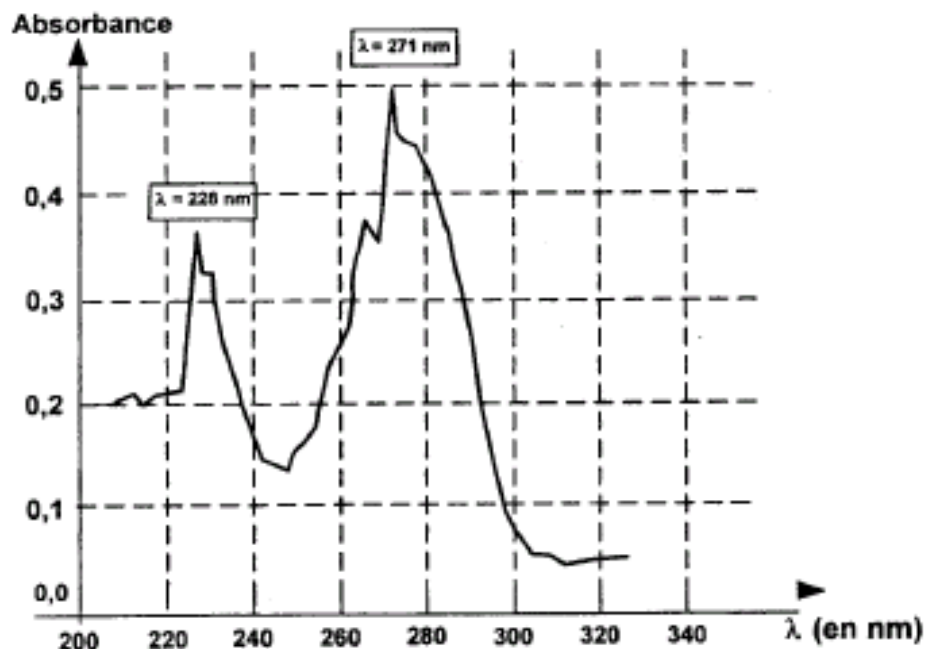


figure 1

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

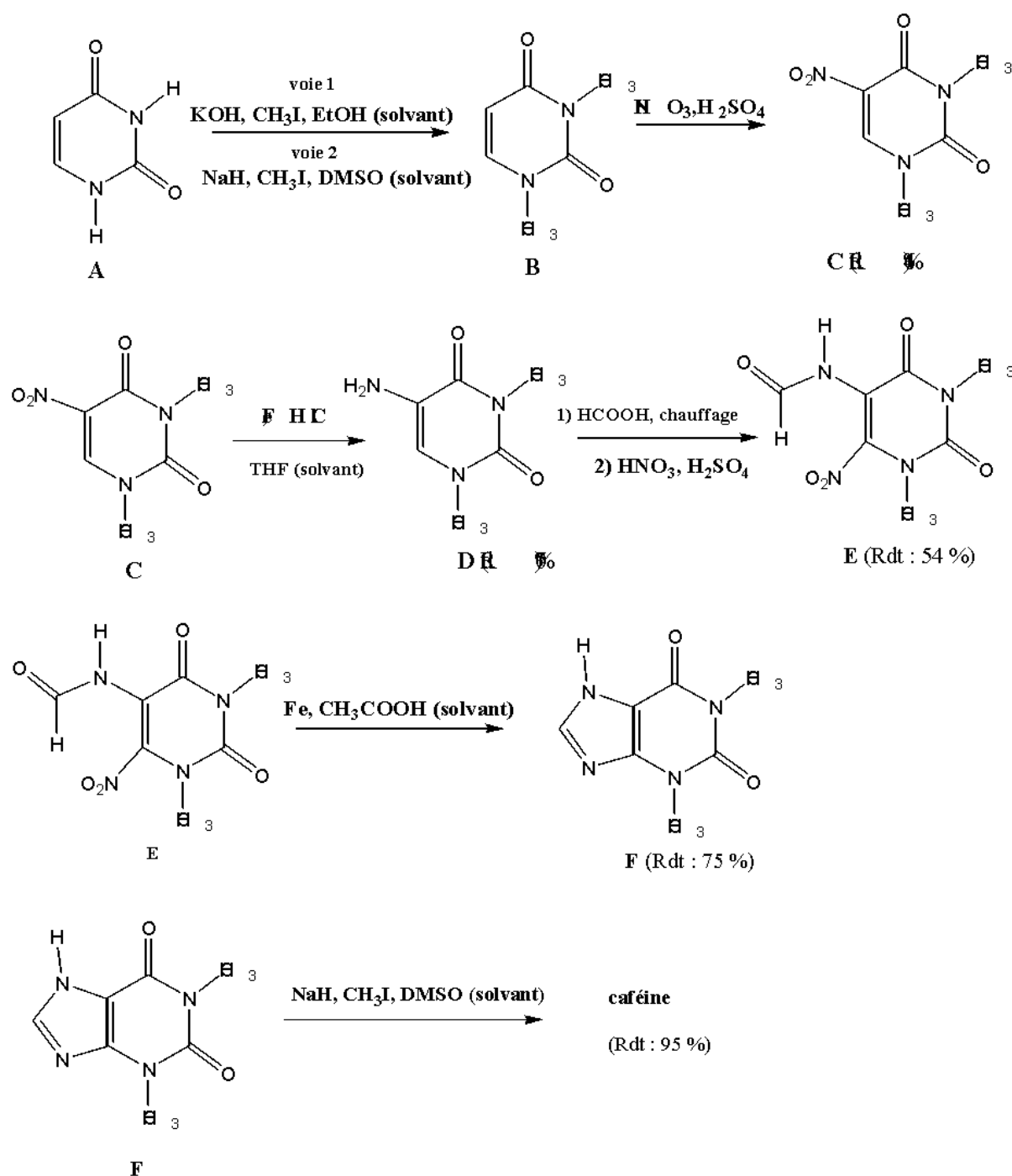
On prépare une tasse de thé de 200 mL. Il n'est pas possible de mesurer directement l'absorbance de cette solution car l'appareil sature. On réalise donc une dilution par 20 et on mesure une absorbance de 0,45.

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.