Gélule de guarana

Bac S 2019 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 2 **4 points** **Durée conseillée 40 min**

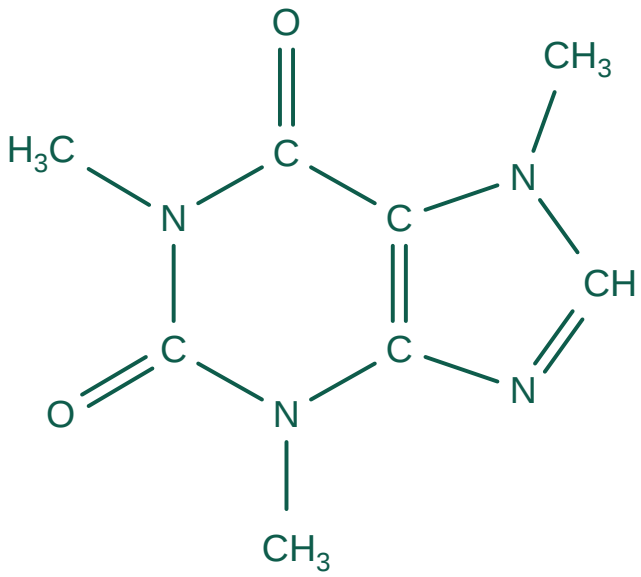
1.1 Représenter la formule semi-développée de la molécule de caféine.

Dans la formule topologique, chaque sommet ou extrémité de trait sans symbole est un atome de carbone, complété par des atomes d'hydrogène jusqu'à quatre liaisons. On obtient trois groupes CH_3 portés par des atomes d'azote, un groupe CH et quatre atomes de carbone sans hydrogène.

Formule semi-développée : voir le schéma ci-dessous ; formule brute $C_8H_{10}N_4O_2$.

PIÈGE
Oublier les groupes CH_3 au bout des trois traits partant des atomes d'azote, ou l'atome d'hydrogène du carbone situé entre les deux azotes du cycle à cinq atomes.

MÉTHODE
Vérifier la valence de chaque atome une fois le schéma terminé : 4 liaisons pour C, 3 pour N, 2 pour O, 1 pour H.



1.1 · Formule semi-développée de la caféine

1.2 Calculer la masse molaire de la caféine.

Données utiles $M(C) = 12{,}0$; $M(H) = 1{,}0$; $M(N) = 14{,}0$; $M(O) = 16{,}0\ g \cdot mol^{-1}$; formule brute $C_8H_{10}N_4O_2$ (1.1)

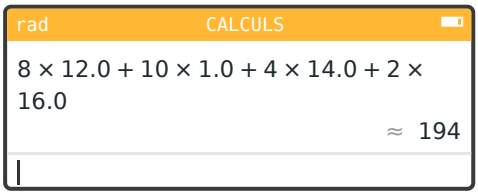
$$M = 8\,M(C) + 10\,M(H) + 4\,M(N) + 2\,M(O)$$

$$M = 8 \times 12{,}0 + 10 \times 1{,}0 + 4 \times 14{,}0 + 2 \times 16{,}0$$

$$M = 194{,}0\ g \cdot mol^{-1}$$

COMPRENDRE
Dans une somme, le résultat garde la précision du terme le moins précis : ici le dixième de $g \cdot mol^{-1}$. Dans un produit ou un quotient, on garde le nombre de chiffres significatifs de la donnée la moins précise.

À LA CALCULATRICE



1.3 Combien de signaux doit-on observer sur le spectre RMN du proton de la caféine ? Justifier.

Des protons équivalents (même environnement chimique) donnent un seul signal.

La molécule ne possède aucune symétrie : les trois groupes $\mathrm{CH_3}$ ont des environnements différents (voisins de l'azote différents). Chacun forme un groupe de 3 protons équivalents. Le proton du groupe CH forme un quatrième groupe.

4 groupes de protons équivalents, donc 4 signaux.

PIÈGE
Regrouper les trois $\mathrm{CH_3}$ en un seul signal parce qu'ils sont tous liés à un azote. Il faut comparer l'environnement complet de chaque groupe.

COMPRENDRE
La spectroscopie RMN du proton figurait au programme de Terminale S. Elle n'est plus exigible dans le programme actuel de spécialité, qui conserve les spectres infrarouge et UV-visible.

1.4 Prévoir la multiplicité des différents signaux du spectre RMN du proton de la caféine. Justifier.

Règle des $(n+1)$-uplets : un groupe de protons équivalents ayant n protons voisins (portés par les atomes de carbone voisins) donne un signal à $n+1$ pics.

Chaque groupe $\mathrm{CH_3}$ est lié à un atome d'azote, et le carbone du groupe CH n'est lié qu'à deux atomes d'azote : aucun carbone voisin ne porte d'hydrogène, donc $n = 0$ pour les quatre groupes.

Les 4 signaux sont des singulets ($0 + 1 = 1$ pic).

PIÈGE
Compter comme voisins les protons d'un même groupe : les trois protons d'un $\mathrm{CH_3}$ sont équivalents et ne se couplent pas entre eux.

1.5 Commenter les courbes d'intégration des signaux du spectre RMN.

La hauteur du saut de la courbe d'intégration est proportionnelle au nombre de protons responsables du signal.

Sur le spectre, les trois signaux situés entre 3 et 4 ppm ont des sauts de même hauteur, trois fois plus grands que celui du signal proche de 7,5 ppm.

Sauts dans les proportions 3 / 3 / 3 / 1 : trois groupes $\mathrm{CH_3}$ (3 H chacun) et le proton du CH (1 H), soit 10 H, en accord avec $\mathrm{C_8H_{10}N_4O_2}$.

MÉTHODE
Mesurer chaque saut à la règle, diviser par le plus petit, puis vérifier que la somme des entiers obtenus redonne le nombre total d'atomes d'hydrogène de la formule brute.

2.1 À quelle longueur d'onde régler le spectrophotomètre pour l'analyse quantitative de la caféine ? Peut-on utiliser un spectrophotomètre visible ?

On règle l'appareil sur la longueur d'onde du maximum d'absorption : les absorbances mesurées sont les plus grandes possibles, donc la mesure est la plus précise. Le spectre donne $\lambda_{\max} = 271\ \mathrm{nm}$.

Le domaine visible s'étend d'environ 400 nm à 800 nm : 271 nm appartient à l'ultraviolet.

Réglage à $\lambda = 271\ \mathrm{nm}$; un spectrophotomètre visible ne convient pas, il faut un appareil UV.

PIÈGE
Choisir le pic à 220 nm : c'est un maximum local, l'absorbance y est plus faible (environ 0,35 contre 0,5).

2.2 La molécule de caféine est-elle colorée ? Justifier.

Une espèce est colorée si elle absorbe des radiations du domaine visible (400 nm à 800 nm).

Le spectre de la caféine ne montre d'absorption que dans l'ultraviolet : l'absorbance devient très faible au-delà de 300 nm, et rien n'indique une absorption dans le visible.

La caféine n'absorbe pas dans le visible : elle est incolore.

COMPRENDRE
Le spectre fourni s'arrête à 340 nm. La conclusion repose sur la décroissance de l'absorbance vers les grandes longueurs d'onde ; une solution de caféine est effectivement incolore.

2.3 Combien de gélules un adolescent de 60 kg peut-il ingérer sans aucun risque pour sa santé ?

Données utiles dose maximale : 3 mg par kg et par jour ; tableau d'étalonnage ; solution S : $A = 0{,}524$, dilution au dixième ; gélule dissoute dans $V = 500\ \text{mL}$; $M = 194{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1.2)

Masse maximale de caféine par jour : $m_{\max} = 3 \times 60 = 180\ \text{mg}$.

Étalonnage. Les rapports $\dfrac{A}{c}$ des six solutions filles valent 9,20 ; 9,04 ; 9,03 ; 8,80 ; 8,90 ; 8,83 $\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$: ils sont presque égaux, donc $A = k\,c$ (loi de Beer-Lambert), avec pour moyenne $k = 8{,}97\ \text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$.

Solution S : $c_S = \dfrac{A}{k} = \dfrac{0{,}524}{8{,}97} = 5{,}84 \times 10^{-2}\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Solution de la gélule, dix fois plus concentrée : $c_0 = 10\,c_S = 0{,}584\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

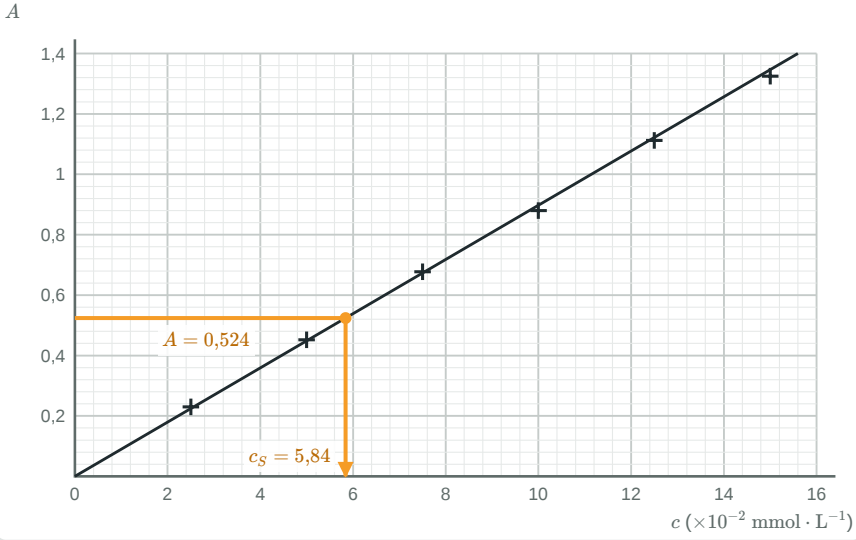
Masse de caféine dans une gélule : $m = c_0\,V\,M = 0{,}584 \times 0{,}500 \times 194{,}0 = 56{,}7\ \text{mg}$, calcul mené avec la valeur non arrondie de c_0 (des $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ multipliées par des L et des $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ donnent des mg).

Nombre de gélules : $\dfrac{m_{\max}}{m} = \dfrac{180}{56{,}7} \approx 3{,}2$. Trois gélules apportent $3 \times 56{,}7 = 170\ \text{mg} < 180\ \text{mg}$; quatre en apporteraient $227\ \text{mg} > 180\ \text{mg}$.

L'adolescent de 60 kg peut ingérer au plus 3 gélules par jour.

PIÈGE
Oublier la dilution au dixième : on trouverait 5,67 mg par gélule et une trentaine de gélules autorisées. Arrondir ensuite 3,2 à l'entier inférieur, jamais au supérieur, puisqu'il s'agit d'un seuil à ne pas dépasser.

MÉTHODE
Sans papier millimétré, la moyenne des rapports A/c remplace le tracé de la droite d'étalonnage. Avec un graphique, on lit directement l'abscisse du point d'ordonnée $A = 0{,}524$.



2.3 · Droite d'étalonnage et lecture pour la solution S

À LA CALCULATRICE

