La caféine dans le thé

Bac S 2018 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 40 min**

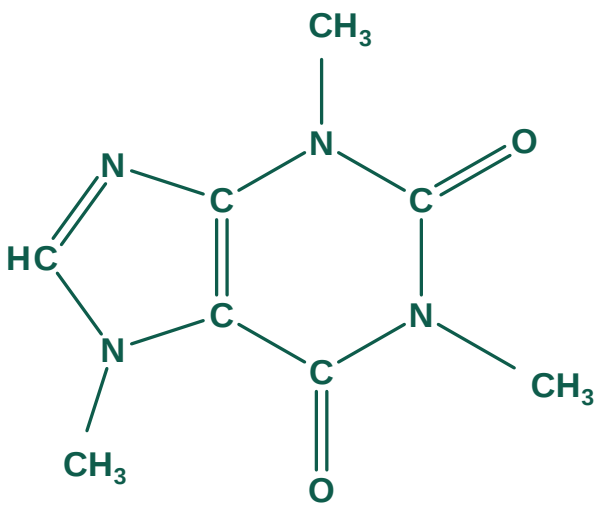
1.1 Représenter la formule semi-développée de la caféine.

Chaque sommet de la formule topologique est un atome de carbone, complété par des atomes d'hydrogène jusqu'à quatre liaisons. On écrit tous les atomes et toutes les liaisons, sauf les liaisons avec H.

Formule semi-développée ci-dessous : trois groupes $\mathrm{CH_3}$ portés par des atomes d'azote, un groupe CH dans le cycle à cinq atomes, deux groupes $\mathrm{C{=}O}$ (formule brute $\mathrm{C_8H_{10}N_4O_2}$).

PIÈGE
Oublier que l'extrémité libre d'un trait est un groupe $\mathrm{CH_3}$, ou ajouter des H aux deux carbones communs aux deux cycles : ils ont déjà quatre liaisons.

MÉTHODE
Contrôle rapide : la formule brute donne $8 \times 12{,}0 + 10 \times 1{,}0 + 4 \times 14{,}0 + 2 \times 16{,}0 = 194\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$, la masse molaire de l'énoncé.



1.1 · Formule semi-développée de la caféine

1.2 Justifier que le spectre RMN de la caféine présente quatre singulets.

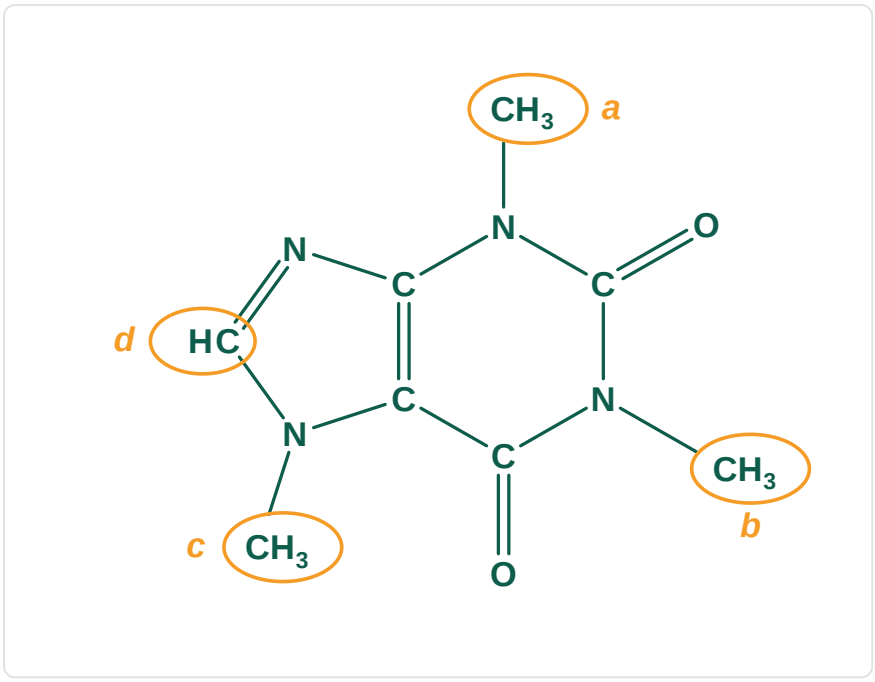
La molécule compte quatre groupes de protons équivalents : les trois groupes $\mathrm{CH_3}$ (a, b, c), qui n'ont pas le même environnement chimique, et le proton du groupe CH (d). Le spectre comporte donc quatre signaux.

Chaque groupe est porté par un carbone dont les voisins sont des atomes d'azote : aucun proton sur un carbone voisin, soit $n = 0$. D'après la règle des $(n+1)$-uplets, chaque signal est formé de $0 + 1 = 1$ pic.

Quatre groupes de protons équivalents, sans proton voisin : quatre singulets.

PIÈGE
Regrouper les trois $\mathrm{CH_3}$ en un seul signal. Leurs voisinages diffèrent (un ou deux $\mathrm{C{=}O}$ à côté de l'azote, ou cycle à cinq atomes) : ils ne sont pas équivalents entre eux.

COMPRENDRE
La RMN du proton (protons équivalents, multiplicité) figurait au programme de Terminale S. Elle n'est plus au programme actuel de spécialité, qui garde les spectres infrarouge et UV-visible.



1.2 · Les quatre groupes de protons équivalents : trois groupes CH_3 (a, b, c) et le proton d

2.1 Estimer la longueur d'onde optimale de réglage du spectrophotomètre pour le dosage. Justifier.

Données utiles figure 2 : spectre UV de la caféine dans le dichlorométhane

On règle le spectrophotomètre sur la longueur d'onde du maximum d'absorption de la caféine : les absorbances mesurées sont alors les plus grandes, donc l'incertitude relative sur chaque mesure est la plus faible.

Sur la figure 2, le maximum ($A \approx 1{,}1$) se situe un peu après la graduation 270 nm.

$\lambda_{max} \approx 272$ nm

COMPRENDRE
Au sommet du pic, la courbe est presque plate : un léger écart de réglage du monochromateur modifie très peu l'absorbance. Toute valeur lue entre 270 et 275 nm est acceptable.

2.2 Le dichlorométhane est incolore et la caféine n'absorbe presque pas au-delà de 330 nm. La caféine est-elle une espèce colorée dans le dichlorométhane ?

Le domaine visible s'étend de 400 nm à 800 nm environ. L'absorbance de la caféine est quasiment nulle au-delà de 330 nm : elle n'absorbe aucune radiation visible, seulement dans l'ultraviolet.

La caféine n'est pas une espèce colorée : sa solution dans le dichlorométhane est incolore.

MÉTHODE
Une espèce est colorée si elle absorbe dans le visible ; sa couleur est alors complémentaire de celle absorbée. Absorber seulement dans l'UV ne donne aucune couleur.

2.3 Déterminer la masse de caféine dissoute pour obtenir 100 mL de solution S_0.

Données utiles $C_0 = 5{,}7 \times 10^{-4}$ mol · L^{-1} ; $V_0 = 100$ mL ; $M_{CAF} = 194$ g · mol^{-1}

Quantité de caféine dans S_0 : $n_0 = C_0 V_0$. Masse correspondante : $m_0 = n_0 M_{CAF}$, donc

$$m_0 = C_0 V_0 M_{CAF} = 5{,}7 \times 10^{-4} \times 0{,}100 \times 194 = 1{,}1 \times 10^{-2} \text{ g}$$

$m_0 = 1{,}1 \times 10^{-2}$ g $= 11$ mg

PIÈGE
Laisser le volume en millilitres : C_0 est en mol · L^{-1}, il faut $V_0 = 0{,}100$ L.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme C_0, la donnée la moins précise. Peser 11 mg demande une balance au milligramme.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$5.7 \times 10^{-4} \times 0.100 \times 194$

≈ 0.011058

2.4 Choisir, en justifiant, le lot de verrerie qui permet de préparer avec précision la solution S_3 de concentration $C_3 = 5{,}7 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données utiles $C_0 = 5{,}7 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; lots 1 à 4 du tableau

Lors d'une dilution, la quantité de soluté se conserve : $C_0\, V_{\text{mère}} = C_3\, V_{\text{fille}}$. Le facteur de dilution vaut

$$F = \frac{C_0}{C_3} = \frac{V_{\text{fille}}}{V_{\text{mère}}} = \frac{5{,}7 \times 10^{-4}}{5{,}7 \times 10^{-5}} = 10$$

Rapport des volumes pour chaque lot : lot 1 : $\dfrac{20{,}0}{2{,}0} = 10$; lot 2 : $\dfrac{20{,}0}{5{,}0} = 4$; lot 3 : pipette graduée ; lot 4 : $\dfrac{50{,}0}{5} = 10$.

Les lots 1 et 4 donnent $F = 10$, mais l'éprouvette graduée du lot 4 est peu précise. La pipette jaugée et la fiole jaugée du lot 1 sont de la verrerie de précision.

Lot 1 : pipette jaugée de 2,0 mL et fiole jaugée de 20,0 mL.

PIÈGE
S'arrêter au facteur de dilution et retenir aussi le lot 4. La question demande une préparation précise : prélèvement à la pipette jaugée, jamais à l'éprouvette.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{5.7 \times 10^{-4}}{5.7 \times 10^{-5}}$

≈ 10

2.5 Évaluer le nombre maximal de tasses de ce thé qu'un adulte pourrait boire par jour, en se limitant au critère de la quantité de caféine. Commenter.

Données utiles $A = 0{,}43$ pour la solution diluée 10 fois ; $V = 100\ \text{mL}$; $M_{CAF} = 194\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; seuil : 400 mg de caféine par jour ; figure 3

Concentration de la solution diluée. Les points de la figure 3 sont alignés avec l'origine : $A = k\,C$ (loi de Beer-Lambert). On trace la droite passant par l'origine au plus près des quatre points ; pour $A = 0{,}43$ on lit $C_d = 6{,}8 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Concentration avant dilution. La solution a été diluée 10 fois : $C = 10\,C_d = 6{,}8 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Masse de caféine dans une tasse. Toute la caféine de l'infusion se trouve dans $V = 100\ \text{mL}$ de dichlorométhane :

$$m = C\,V\,M_{CAF} = 6{,}8 \times 10^{-4} \times 0{,}100 \times 194 = 1{,}3 \times 10^{-2}\ \text{g} = 13\ \text{mg}$$

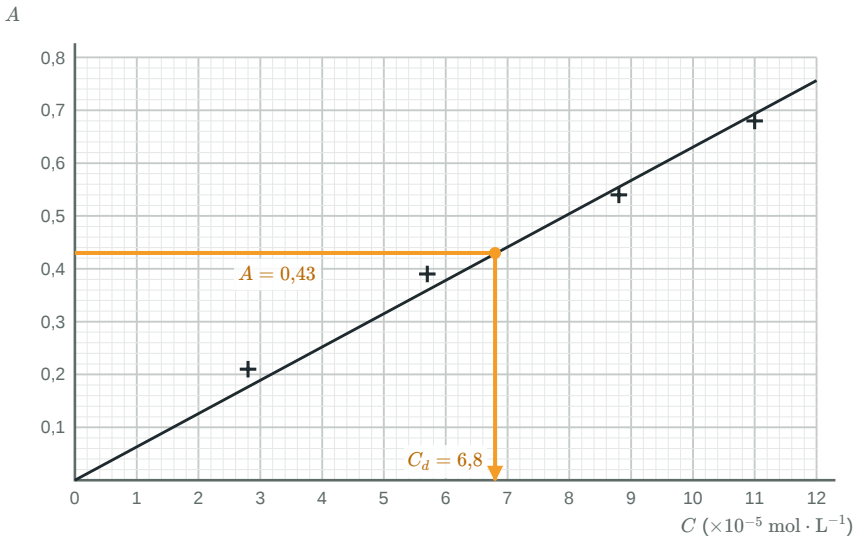
Nombre de tasses. $N = \dfrac{m_{\max}}{m} = \dfrac{400}{13} \approx 30$

Commentaire : personne ne boit autant de thé en une journée, donc ce thé seul ne présente pas de risque lié à la caféine. Il faudrait toutefois ajouter les autres apports (café, sodas), et une infusion plus longue extrait davantage de caféine.

Une tasse contient environ 13 mg de caféine : le seuil de 400 mg correspond à une trentaine de tasses par jour.

PIÈGE
Oublier la dilution par 10 : la concentration lue sur le graphe est celle de la solution diluée. On trouverait 1,3 mg par tasse et 300 tasses, résultat irréaliste.

COMPRENDRE
La lecture graphique dépend de la droite tracée : C_d entre $6{,}6$ et $7{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est acceptable. Le résultat est un ordre de grandeur : « environ 30 tasses ».



2.5 · Figure 3 du sujet, avec la droite d'étalonnage et la lecture pour $A = 0{,}43$

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$6.8 \times 10^{-4} \times 0.100 \times 194$
$\approx$ 0.013192

$\dfrac{400}{13}$
$\approx$ 30.76923