

**DS de Chimie n°4**  
**Samedi 16 décembre 2023**  
**Durée : 2h**  
**Calculatrices interdites**

**Les réponses doivent être encadrées ou soulignées. La rédaction doit être claire et concise, toutes les réponses doivent être justifiées.**

*Les problèmes sont indépendants et peuvent être traités dans l'ordre souhaité. En revanche, vous devez respecter l'ordre des questions à l'intérieur d'un problème donné.*

**Données :**

Masses molaires en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  :

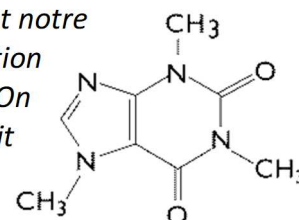
H	C	N	O
1	12	14	16

**PROBLEME n°1 : Processus élémentaires ?**

1. Parmi les équations suivantes, quelles sont celles qui ne peuvent sûrement pas représenter un processus élémentaire ? Justifier.
  - a.  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$
  - b.  $\text{CH}_3^\bullet + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{CH}_3\text{Br}$
  - c.  $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet + \text{HBr}$
  - d.  $1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$
  - e.  $\text{NH}_2^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{NH}_3$
  - f.  $2 \text{H}^\bullet + 2 \text{O}^{\bullet\bullet} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$
  - g.  $\text{Br}^\bullet + \text{Br}^\bullet + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Br}^\bullet$
  - h.  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$
2. Représenter le profil réactionnel probable du processus b.

**PROBLEME n°2 : La caféine**

*Selon la légende, le café fut remarqué pour la première fois quelques 850 ans avant notre ère : un berger du Yémen nota que ses brebis étaient dans un état d'excitation inhabituel lorsqu'elles consommaient les baies d'un arbre des montagnes... On considère que c'est la caféine contenue dans les grains de café de ces baies qui était l'espèce responsable de cette excitation. Sa formule est représentée ci-contre.*



*Plus la teneur en caféine d'une tasse de café est importante, plus l'effet d'excitation du consommateur sera grande.*

*On estime que la consommation totale de caféine est sans risque jusqu'à 300 mg/j pour un adulte.*

*Le but de l'exercice est d'extraire la caféine de feuilles de thé puis de déterminer la concentration en caféine dans une tasse de thé.*

## 1. Extraction de la caféine

*Le thé contient environ 5 % de caféine, mais il contient aussi d'autres substances comme des sucres, des pigments, des graisses, ....*

Données :

	Dans le dichlorométhane	Dans l'eau à 25°C	Dans l'eau à 65°C
Solubilité de la caféine	importante	faible	très importante

- Le dichlorométhane, de formule  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 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.

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

Étape 1 :

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

Étape 2 :

- la phase aqueuse précédente est refroidie et mélangée à du dichlorométhane. Seule la phase organique est recueillie.

Étape 3 :

- la phase organique est mélangée à du sulfate de magnésium anhydre (qui est un desséchant) puis filtrée afin d'en retirer les traces d'eau éventuelles.

Étape 4 :

- après évaporation du solvant, on obtient une poudre blanche qui contient principalement de la caféine.

1.1. Quel est le rôle de l'étape 1 ? En utilisant les données, justifier le chauffage dans cette première étape.

1.2. Pour l'étape 2, donner le nom et dessiner le dispositif permettant de recueillir la phase organique et indiquer la position des phases aqueuse et organique. Comment s'appelle la technique employée.

1.3. Dessiner la structure de Lewis du dichlorométhane. A quelle catégorie de solvant appartient-il ?

1.4. Donner les arguments en faveur ou en défaveur d'une bonne solubilité de la caféine dans le dichlorométhane. Même chose pour la solubilité de la caféine dans l'eau.

1.5. A la fin de l'étape 2, dans quelle phase se trouve la quasi-totalité de la caféine extraite ?

1.6. Il est possible de purifier un solide tel que la caféine extraite. Nommer une technique de purification possible et expliquer son principe en deux ou trois lignes.

## 2. Préparation de solutions de caféine de différentes concentrations

Avec la caféine extraite que l'on a purifiée, on fabrique une solution de caféine dans le dichlorométhane de concentration  $32 \text{ mg.L}^{-1}$ .

On désire préparer des solutions de concentrations  $4 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $8 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $12 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $16 \text{ mg.L}^{-1}$

Parmi le matériel suivant, indiquer celui utilisé pour préparer la solution de caféine de concentration  $16 \text{ mg.L}^{-1}$ . Justifier votre choix.

Matériel à disposition :

- bechers de 100 mL et 200 mL
- fioles jaugées de 5,0 mL ; 10,0 mL et 50,0 mL
- pipettes jaugées de 2,0 mL et 5,0 mL
- éprouvette graduée de 5 mL

## 3. Mesure d'absorbance

On a tracé ci-dessous (figure n°1) le spectre d'absorption de la caféine entre 220 nm et 320 nm pour une des solutions de caféine.

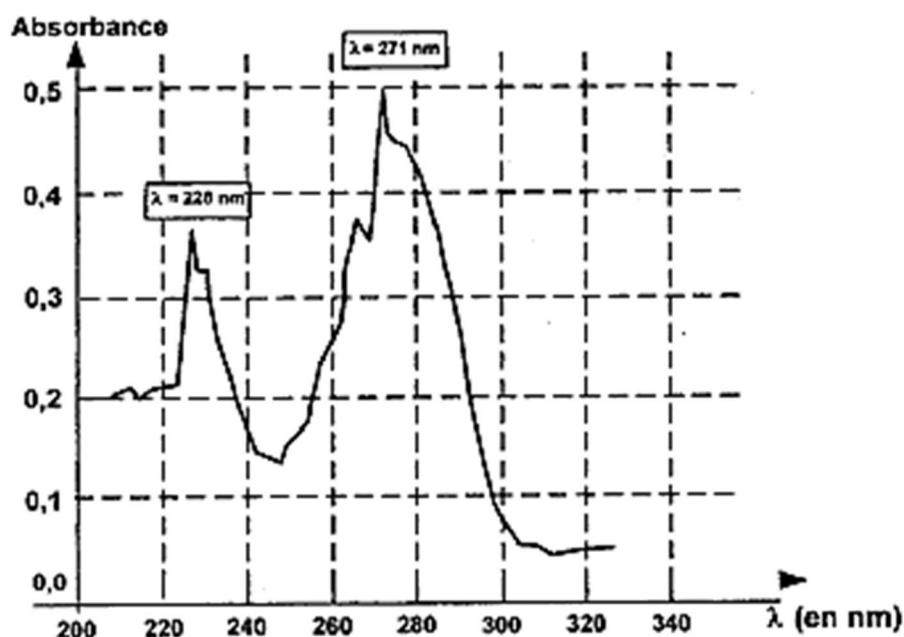


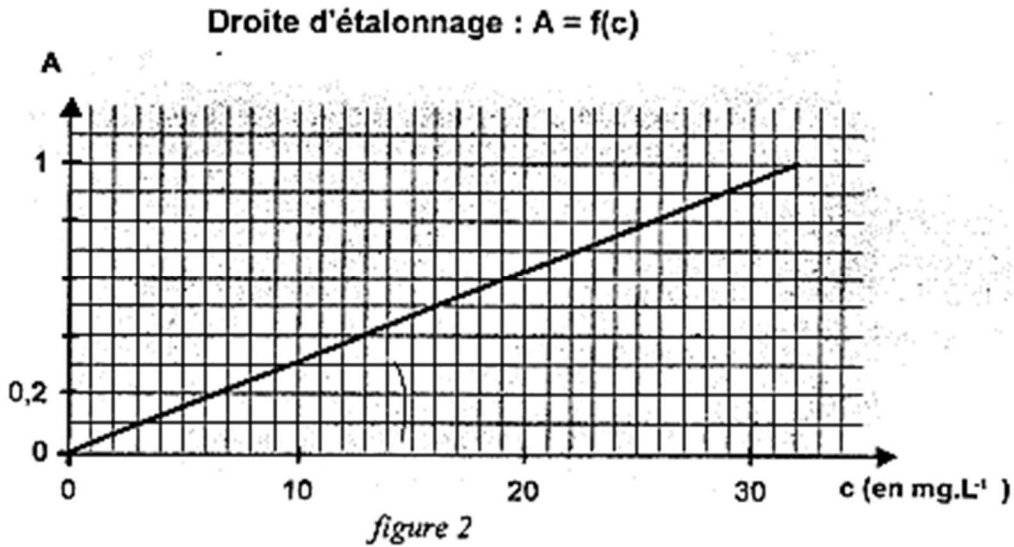
figure 1

3.1. À quel domaine appartiennent ces longueurs d'onde ?

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

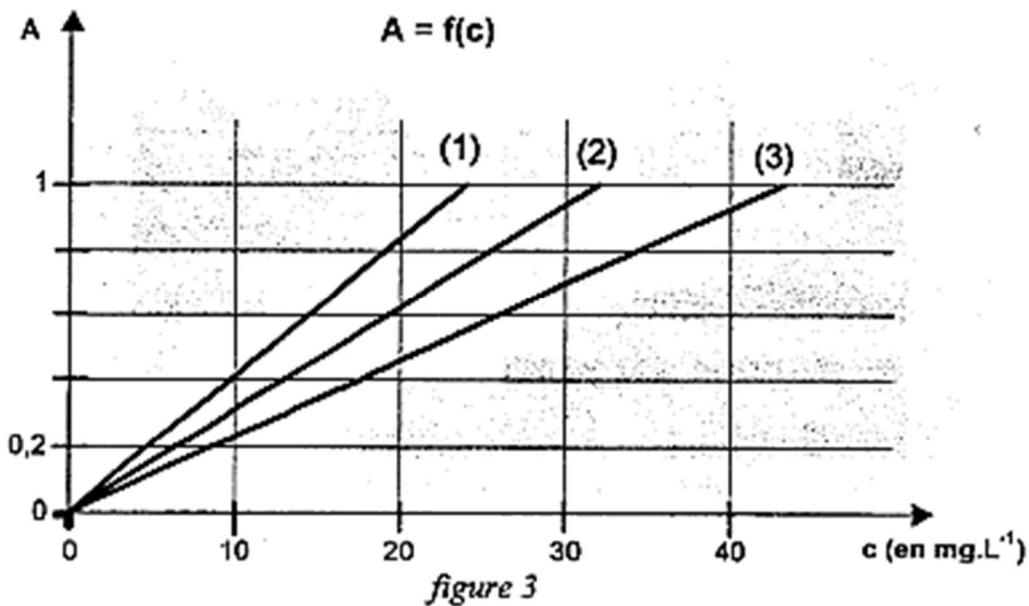
3.2. On choisit de se placer à une longueur d'onde de 271 nm. Justifier ce choix.

On mesure les absorbances des 5 solutions de caféine à 271 nm. À l'aide de ces mesures, on obtient la courbe  $A = f(c)$  ci-dessous (figure 2).



3.3. À l'aide de la droite d'étalonnage, trouver quelle est la concentration de la solution qui a servi à faire le spectre d'absorption de la figure 1.

3.4. Parmi les 3 droites d'étalonnage de la figure n°3, l'une correspond à l'étalonnage effectué à 228 nm. Sachant que la droite n°2 correspond à un étalonnage à 271 nm, en déduire celle qui correspond à l'étalonnage à 228 nm.



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 à 271 nm.

3.5. En déduire la concentration massique puis la concentration en quantité de matière en caféine de la tasse de thé en considérant que la caféine est le seul soluté à absorber à 271 nm.

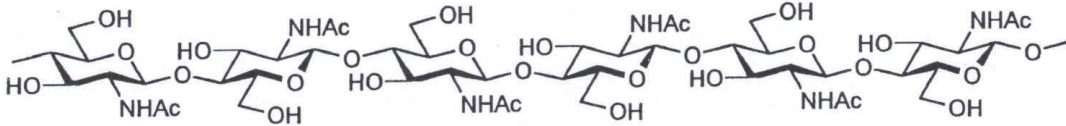
3.6. Combien de tasses de thé par jour, au maximum, un adulte peut-il boire sans risque (on supposera qu'il ne boit par ailleurs pas de café ! ) ?

### PROBLEME n°3 : Désacétylation de la chitine

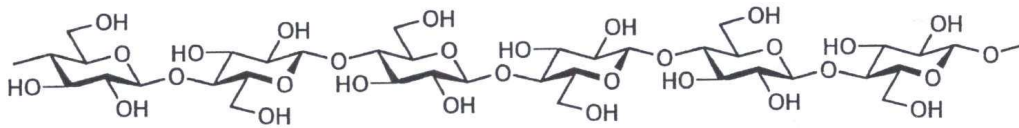
La chitine est un biopolymère qui possède des propriétés intéressantes notamment en termes de biodégradabilité, biocompatibilité ou d'activité biologique.

La chitine est l'analogue de la cellulose, le groupe hydroxyle en position 2 étant remplacé par un groupe caractéristique  $-NHCOCH_3$ , noté  $-NHAc$  sur la figure ci-dessous.

Chitine



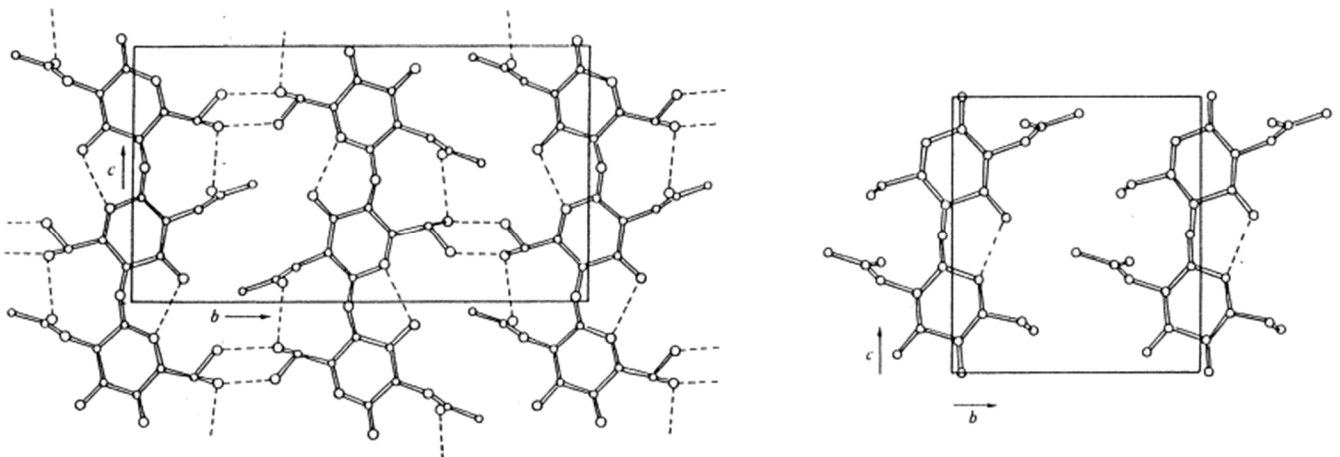
Cellulose



Structures de la chitine et de la cellulose

A l'état solide, il existe plusieurs arrangements dont le plus courant est l' $\alpha$ -chitine qui est produite à partir des carapaces de crabes et crevettes (20 à 50% en masse).

Les structures  $\alpha$  et  $\beta$  de la chitine ont été obtenues par diffraction de rayons X<sup>1</sup> et sont représentées ci-dessous.

Structures  $\alpha$  (à gauche) et  $\beta$  (à droite) de la chitine

1. Quel est le nom de la fonction chimique présente dans le groupe  $-NHAc$  ?
2. La structure de la chitine confère une rigidité aux carapaces des crustacés. Quelles interactions permettent d'interpréter cette rigidité ? Donner un ordre de grandeur de l'énergie associée.
3. Comparer les structures  $\alpha$  et  $\beta$  et conclure sur leurs stabilités relatives.

<sup>1</sup> K. Kurita, *Prog. Polym. Sci.* **26**, 1921-1971 (2001).

La réaction de désacétylation de la chitine en milieu alcalin permet de transformer la chitine en chitosane, composé dont les applications sont également intéressantes, notamment pour traiter les pollutions des eaux par les métaux. La désacétylation de la chitine peut être réalisée à l'aide d'une catalyse par transfert de phase dont le principe est détaillé dans la figure ci-après.

4. Expliquer le principe d'une catalyse par transfert de phase en vous appuyant sur le schéma de la figure ci-après.
5. En déduire les propriétés attendues du catalyseur de transfert de phase  $Q^+$  pour que la catalyse soit efficace.
6. Donner l'équation-bilan de la réaction de désacétylation en utilisant les notations de la figure.

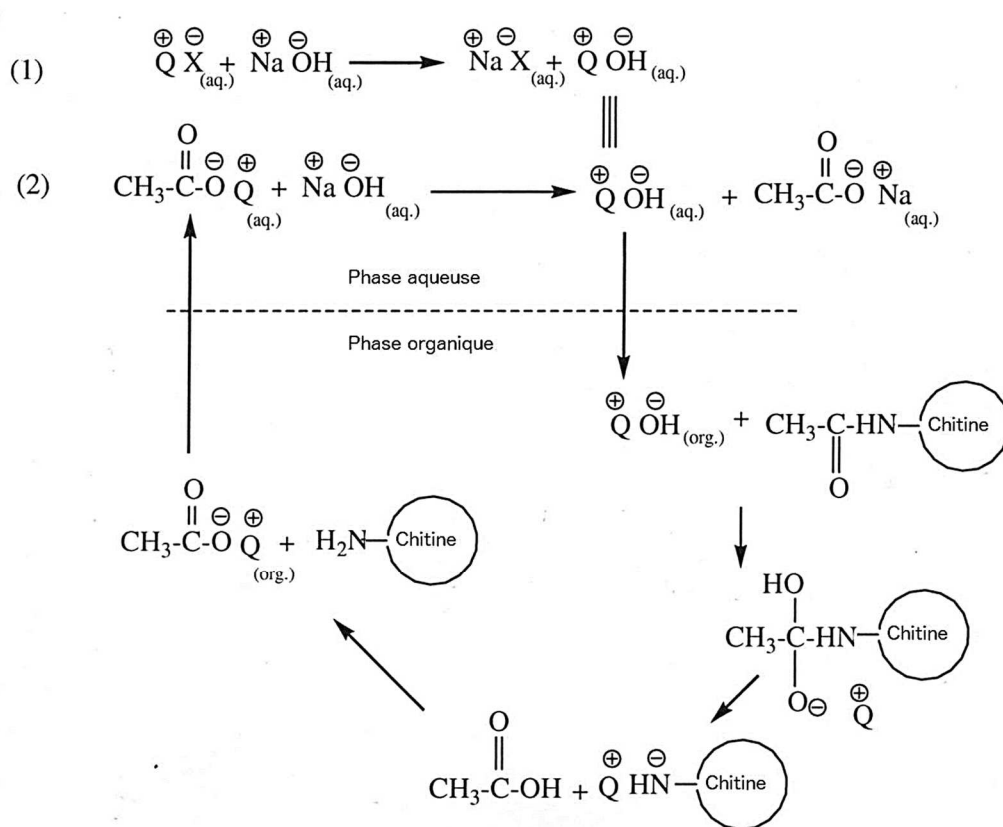


Schéma de principe de la désacétylation de la chitine catalysée par transfert de phase, le catalyseur est noté  $Q^+$ .