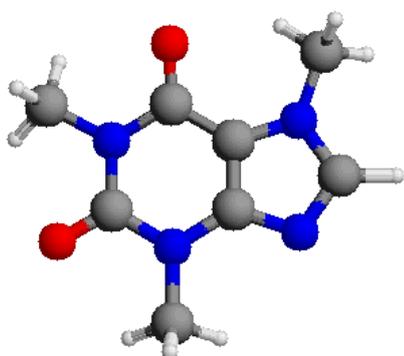


UN CAFE ET L'ADDITION, S'IL VOUS PLAÎT !

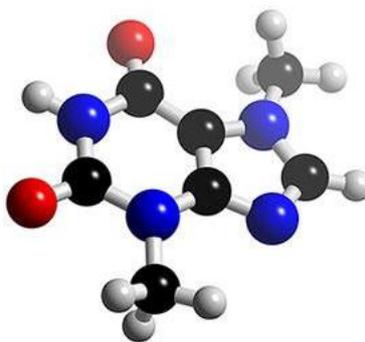
Document 1 : La caféine, étude structurale

La caféine (connue également sous les noms de théine, guaranine, méthylthéobromine, 1,3,7-triméthylxanthine) a pour formule brute $C_8H_{10}N_4O_2$. Elle présente des propriétés proches de celles des alcaloïdes (codéine, morphine, strychnine, quinine), mais on considère souvent qu'elle ne fait pas partie de cette famille en raison de son pH, mais de celle des méthylxanthines, aux côtés de la théobromine et de la théophylline, molécules proches que l'on retrouve également dans plusieurs plantes. La caféine fut découverte en 1819 par Runge et Von Giese. La théine, extraite du thé par Oudry en 1827, s'avéra être exactement la même molécule, seule la matière première utilisée lors de l'extraction les distingue. Cependant, ceci n'ayant été démontré qu'en 1838, le nom « théine » subsista, passant souvent pour une espèce chimique différente de la caféine.

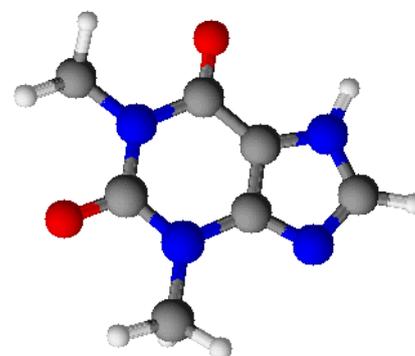
La caféine se trouve évidemment dans le café, dont elle est la principale responsable de l'effet excitant, mais il est également possible de l'extraire du thé, du guarana (plante originaire d'Amazonie, l'espèce la plus riche en caféine connue), du cacao ou encore de la noix de kola. La teneur en caféine varie considérablement selon l'origine du café : l'arabica contient entre 0,8 et 1,5 % de caféine, alors que le robusta (canephora) atteint les proportions de 1,6 à 3,0 %. Il faut également noter qu'une partie de la caféine est détruite lors de la torréfaction des graines de café vert, qui peuvent en contenir plus de 5 % pour les variétés robusta.



Caféine



Théobromine



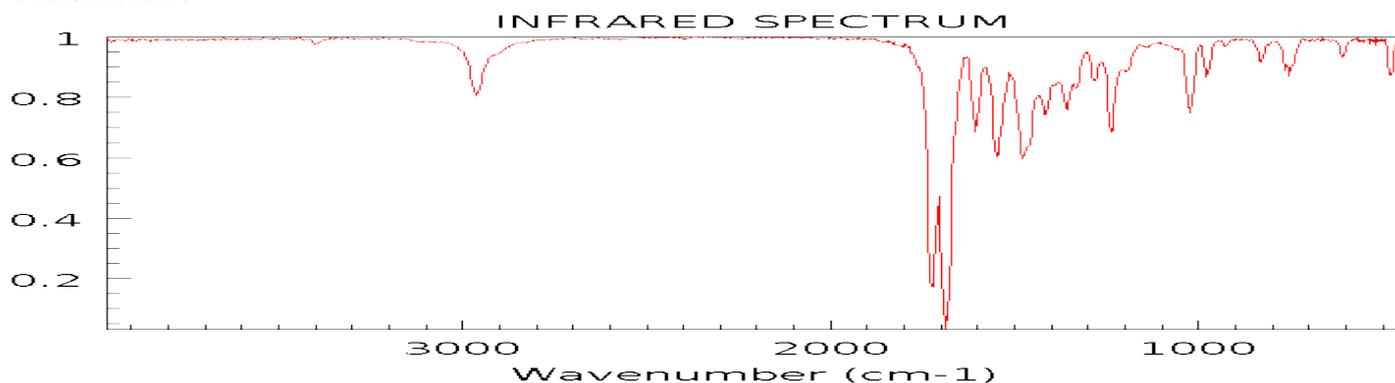
Théophylline

D'après <http://scienceamusante.net>

Document 2 : Caféine ou théobromine, spectre IR

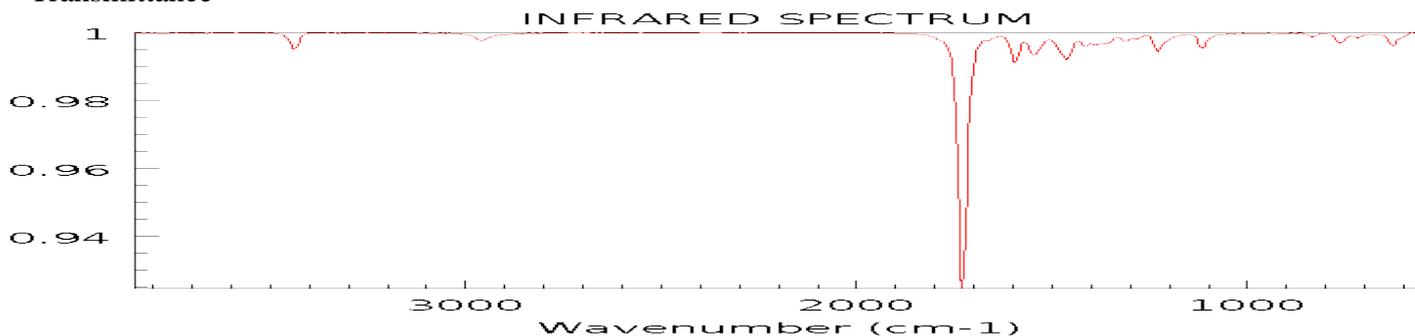
IR 1

Transmittance

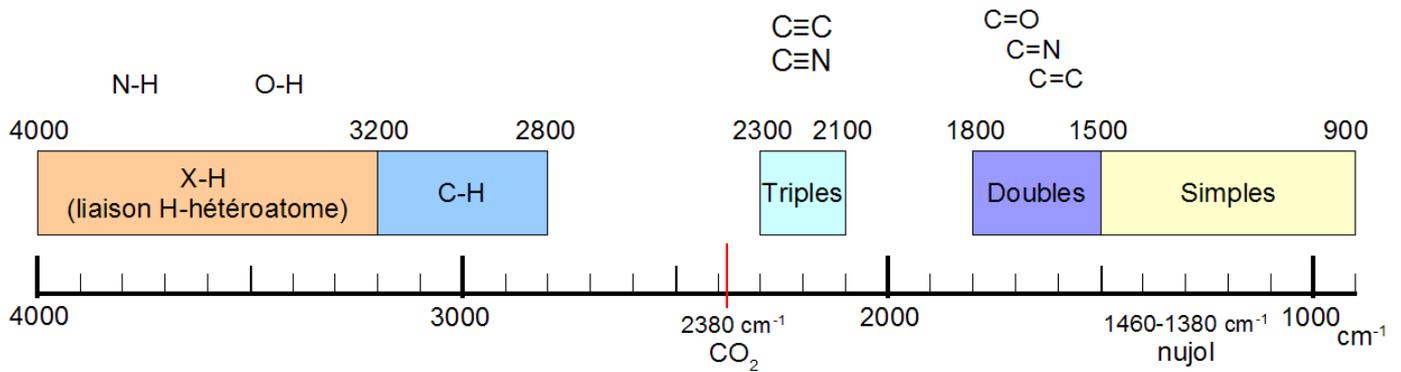


IR 2

Transmittance



D'après <http://webbook.nist.gov/chemistry/>



D'après Wikipédia

Document 3 : Protocole expérimental d'extraction de la caféine

Pour le protocole suivant, on aura tout intérêt à utiliser des graines de café vert (non torréfiées) de variété robusta, que l'on peut se procurer dans les brûleries de café. Ce protocole peut également s'appliquer aux feuilles de thé, le plus riche en caféine étant le thé noir.

- La première étape consiste en une extraction solide/liquide par chauffage à reflux. Pour cela, verser 50 g de café réduit en poudre dans le ballon de 500 mL. Ajouter 300 mL d'eau et 2.5 g de carbonate de calcium. L'idéal est d'obtenir un pH de 9. Munir le ballon d'un réfrigérant ascendant, de façon à pouvoir chauffer sans perte de matière. Maintenir le mélange à ébullition douce durant deux heures.
- Filtrer ensuite sur büchner et recueillir le jus marron. Laisser refroidir la solution.
- La seconde étape est une extraction liquide/liquide. Introduire 150 mL du jus marron dans l'ampoule à décanter et ajouter 50 mL de dichlorométhane. Agiter vigoureusement, en dégazant régulièrement. La caféine change alors de phase et passe dans le dichlorométhane. Laisser décanter (sans bouchon) et récupérer la phase organique d'une part, et la phase aqueuse d'autre part. Sur cette phase aqueuse, refaire une extraction avec 50 mL de dichlorométhane afin d'augmenter le rendement d'extraction.
- Une fois ces extractions réalisées, regrouper les phases organiques dans un Erlenmeyer. Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre, tout en remuant, jusqu'à ce que le sel versé ne s'agglomère plus en pâte au fond de l'Erlenmeyer, mais reste mobile. Les molécules d'eau sont captées par le sel anhydre. Filtrer la solution et récupérer la phase organique dans un ballon sec rodé.
- Procéder à l'évaporation du dichlorométhane par distillation du solvant dans un montage de distillation simple (ballon + réfrigérant descendant) en surveillant la température (si celle-ci était trop élevée, la caféine serait détruite).
- Une fois que tout le solvant est évaporé, il reste au fond du ballon une poudre jaune pâle : il s'agit de caféine brute.

De plus, l'expérimentateur dispose du tableau suivant :

Substances chimiques	Phrases danger et prudence et pictogramme	Masse molaire, données
Caféine $C_8H_{10}N_4O_2$	 H302 : Nocif en cas d'ingestion	$M = \dots \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{sub} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ $d = 1,23$ Faiblement soluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau chaude. Très soluble dans le dichlorométhane
Sulfate de magnésium anhydre $MgSO_4$		$M = 120,4 \text{ g.mol}^{-1}$
Acide gallique $C_6H_2(OH)_3CO_2H$	 H315, H319, H335 : Provoque	$M = 170,1 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{sub} = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ Peu soluble dans l'eau froide

	une irritation cutanée, des yeux et des voies respiratoires	
Dichlorométhane CH_2Cl_2	 H351 : Susceptible de provoquer le cancer par inhalation et ingestion	$M = 84,9 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{sub} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ $d = 1,3$

D'après <http://scienceamusante.net>

Document 4 : Dosage par spectrométrie

Un échantillon à étudier reçoit une intensité lumineuse I_0 et transmet une intensité lumineuse I . L'absorbance A (ou densité optique) mesure la capacité de l'échantillon à absorber la lumière qui le traverse. Il s'agit d'une grandeur sans unité donnée par la relation : $A_\lambda = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$

L'absorbance est couramment mesurée par un spectrophotomètre UV-visible.

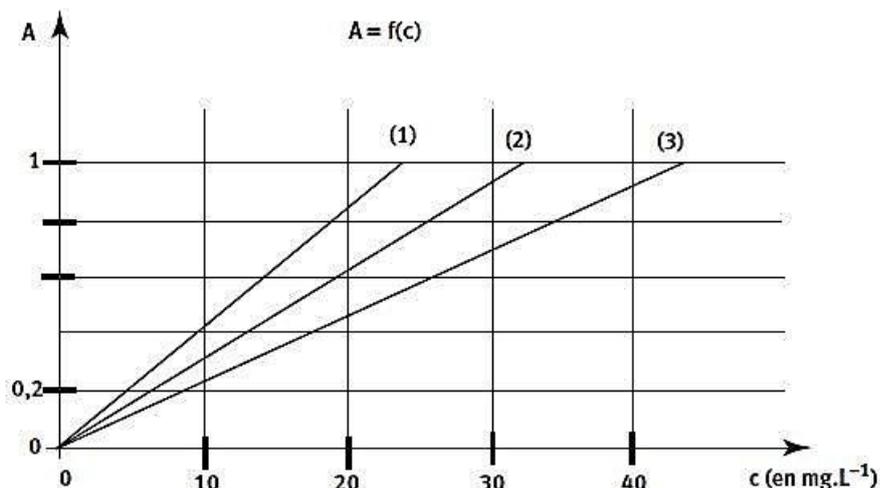
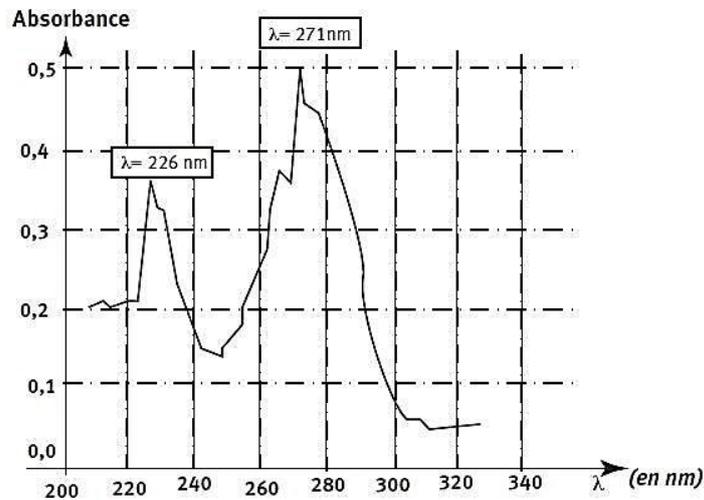
Pour une solution diluée, la loi de Beer-Lambert relie l'absorbance A à la concentration molaire C de l'espèce absorbante, sa nature et l'épaisseur de solution traversée par la lumière :

$$A_\lambda = \varepsilon(\lambda, T) Lc$$

Avec A l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité), ε le coefficient d'extinction molaire à une longueur d'onde λ caractéristique de l'espèce (en $\text{L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), L la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve du spectromètre utilisé (en cm), c la concentration molaire de l'espèce absorbante de la solution (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

On conserve bien entendu le même type de relation entre A et c_m concentration massique.

On a tracé ci-après le spectre d'absorbance de la caféine à 220 nm et 320 nm pour une solution de caféine que l'on va étudier.



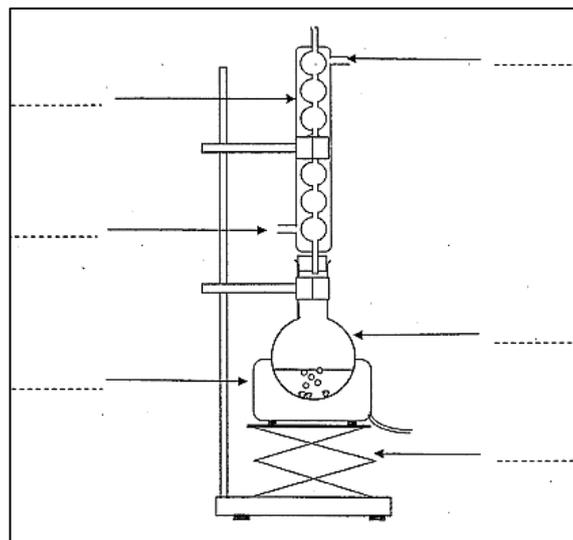
Partie I : La caféine, étude structurale

1. Représenter les formules topologiques des molécules de caféine, de théobromine et de théophylline.
2. Entourer les principales fonctions organiques présentes et nommer celles connues.
L'une d'entre elles n'est pas du programme. la différencier donc des fonctions du programme. On l'appelle fonction imine, à ne pas confondre avec celles du programme.
3. Y a-t-il des isomères parmi ces molécules ?
4. La caféine est-elle une molécule chirale ? Justifier.
5. À l'aide de la formule brute de la caféine, calculer sa masse molaire.
6. Quelle est la quantité de matière maximale en caféine présente dans 5,0 g de café robusta ?
7. La dose létale (DL) est une indication du risque de mortalité d'une substance. Puisque la résistance est variable d'un individu à l'autre, la dose létale représente la dose à laquelle un pourcentage donné d'une population donnée décède. Cette dose est habituellement exprimée en unités de masse de substance par masse corporelle (kg d'individu), c'est-à-dire en g/kg. La dose létale dépend non seulement de l'espèce de l'animal, mais aussi du mode d'administration (oral, inhalation, contact, etc.). Ainsi, une substance donnée nécessite une dose plus petite en cas d'injection ou d'inhalation qu'en cas de contact.
Sachant qu'il faut 5,0 g de café pour préparer un « espresso » et que la dose létale de caféine est de l'ordre de 150 mg kg^{-1} combien de tasses une personne de 70. kg devrait-elle boire pour atteindre cette limite ? Commenter.
8. On a mélangé les spectres infrarouges de la caféine et de la théobromine.
Identifier les bandes principales et en déduire le spectre de chaque molécule.

Données : masses molaires (g.mol^{-1}) $M_C = 12,0$; $M_H = 1,00$; $M_O = 16,0$; $M_N = 14,0$

Partie II : Protocole expérimental d'extraction

1. Préciser les précautions expérimentales à adopter pour réaliser ce protocole en toute sécurité.
2. Justifier le chauffage dans la première étape.
3. L'acide gallique (acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque) est un acide hydroxy-carboxylique de formule $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$ que l'an notera par la suite AH, largement répandu dans les plantes, dont les feuilles de thé noir. Son pKa vaut 3,1. Tracer les domaines de prédominance de cet acide. Justifier la valeur de pH imposée pour le chauffage à reflux.
4. Légender le schéma ci-contre de chauffage à reflux.
Quel est ici le rôle du réfrigérant ?
5. Représenter l'ampoule à décantier en fin d'extraction en identifiant clairement les phases et leur contenu.
Justifier.
6. Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ?
7. Rappeler le principe d'une distillation.
8. Il est possible de purifier un solide tel que la caféine extraite. Nommer une technique de purification d'un solide.



Partie III : Dosage de la caféine

Le but de l'exercice est de déterminer la concentration en caféine dans deux tasses de café de provenances différentes (notées boisson 1 et boisson 2) pour déterminer la boisson la plus excitante.

A l'aide d'un spectrophotomètre, on va mesurer l'absorbance A de ces solutions de caféine.

Avec la caféine extraite précédemment et que l'on a purifiée, on a fabriqué une solution de caféine dans le dichlorométhane de concentration $20,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

On désire préparer des solutions de concentrations $8,00 \text{ mg L}^{-1}$; $5,00 \text{ mg L}^{-1}$; $4,00 \text{ mg L}^{-1}$ et $2,00 \text{ mg L}^{-1}$.

1. Parmi le matériel suivant, indiquer celui à utiliser pour préparer la solution de caféine de concentration $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Justifier votre choix.

Matériel à disposition :

- béchers de 100 mL et 200 mL ;
- fioles jaugées de 100 mL et 250 mL ;
- pipettes jaugées de 10,0 mL, 20,0 mL et 25,0 mL ;
- éprouvette graduée de 50 mL.

2. On considère (**document 4**) le spectre d'absorption de la caféine entre 220 nm et 320 nm pour une des solutions de caféine précédente.

- a. À quel domaine appartiennent ces longueurs d'onde ?
- b. On veut mesurer les absorbances des solutions précédentes. À quelle longueur d'onde doit-on régler le spectrophotomètre ? Justifier.

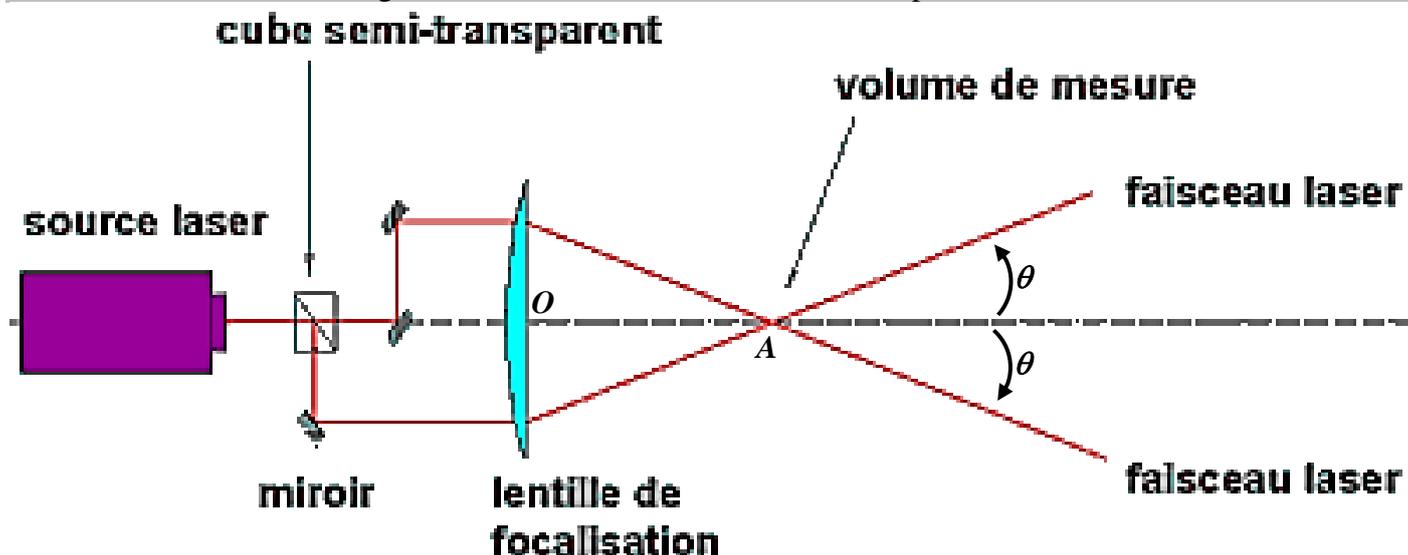
On obtient les résultats suivants :

Concentration ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	20	10	8,0	5	4	2
Absorbance	0,968	0,491	0,382	0,239	0,194	0,099

- c. Tracer la courbe d'étalonnage $A = f(c)$ de la caféine pour les différentes solutions. Quelle est la relation liant A et c ? Quelle est sa condition de validité ?
3. Sans changer les réglages du spectrophotomètre on mesure les absorbances des boissons 1 et 2. On trouve $A_1 = 0,17$ pour la boisson 1 et $A_2 = 0,53$ pour la boisson 2. Quel est le café le plus excitant pour le consommateur ?
 4. 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 précédent.
 5. Parmi les trois droites d'étalonnage du **document 4** obtenues avec la même solution, l'une correspond à un 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.

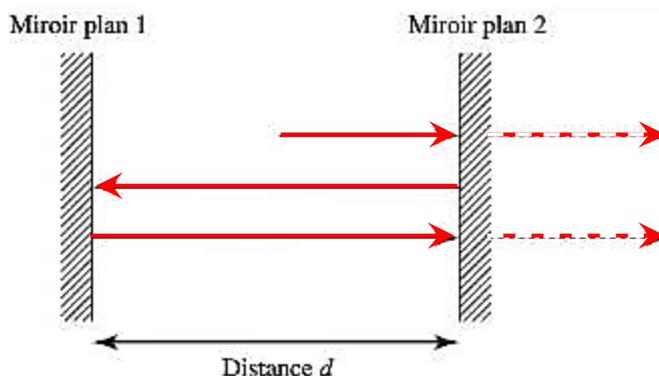
VELOCIMETRIE LASER A FRANGES

Document 1 : Montage d'interférence de deux faisceaux émis par un laser



© ONERA 1996-2006.

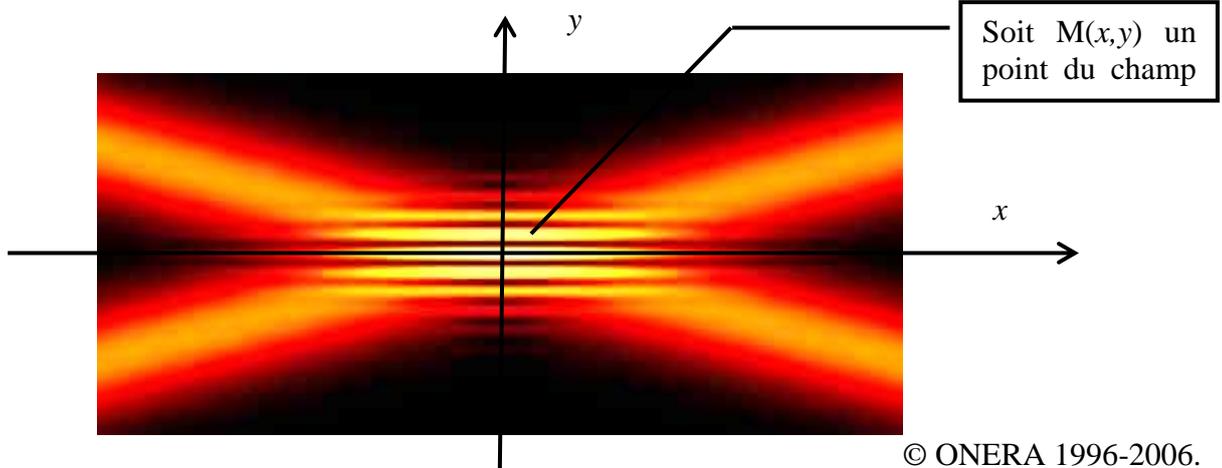
Schéma de la cavité laser :



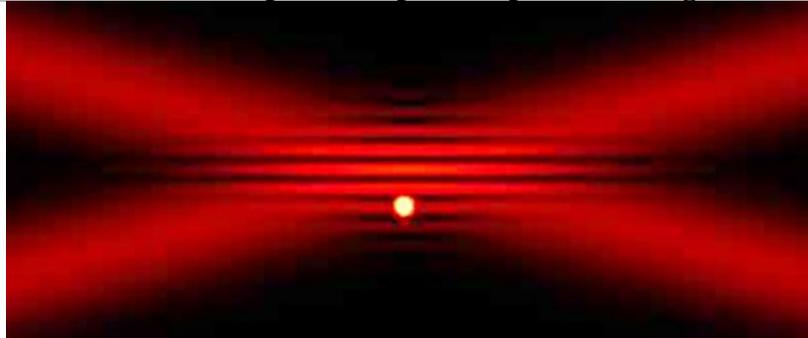
Les rayons distincts dessinés ci-avant existent superposés les uns aux autres, sur chaque ligne rouge. On considérera que tous les rayons sont parallèles entre eux.

Document 2 : Champ d'Interférences obtenu par le montage décrit ci-avant

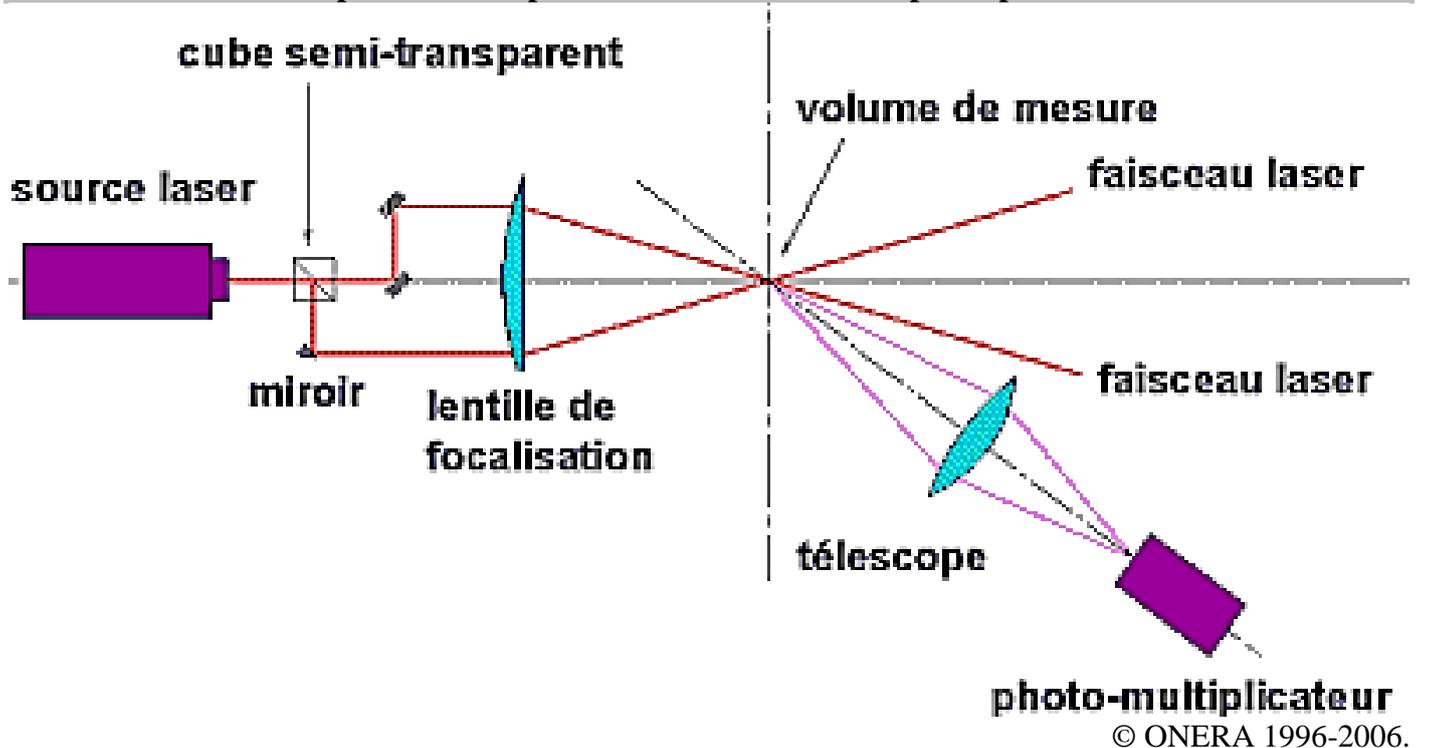
Il s'agit d'un agrandissement montrant le champ d'interférences obtenu autour du point A précédent, c'est-à-dire dans le volume de mesure.

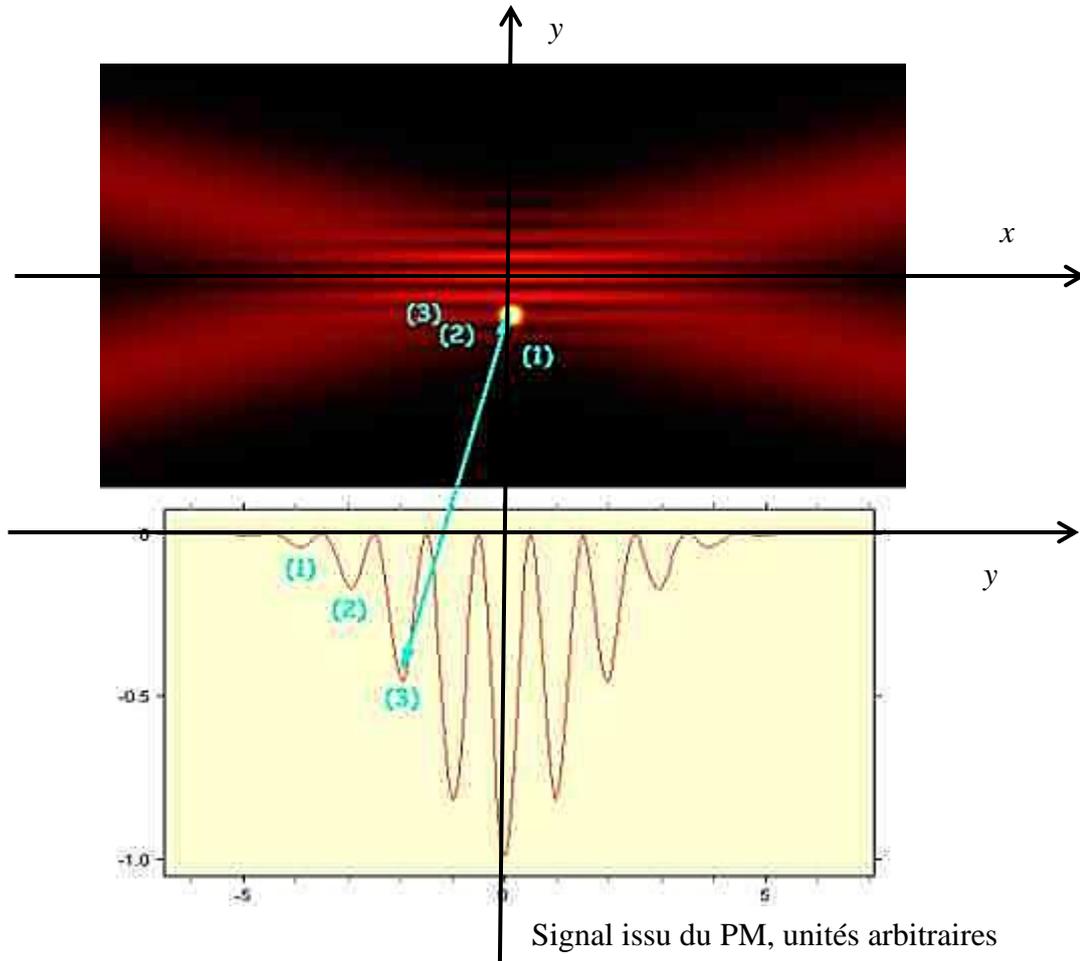


Document 3 : Scintillement d'une particule passant par une frange brillante



Document 4 : Dispositif de réception de la lumière diffusée par la particule





© ONERA 1996-2006.

Le but du montage est de mesurer la vitesse de particules scintillantes entraînées par l'écoulement d'un fluide à travers un champ d'interférences. Pour cela, on va extraire une fréquence très élevée (plusieurs MHz) d'un signal très bref (quelques μs).

Partie I : Le montage

Le mot laser est un acronyme de « *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* ».

1. Expliquer brièvement le principe de l'émission stimulée.
2. Pour étudier la cavité laser, on se limitera au schéma simplifié de la cavité laser donné dans le **document 1**.
Dans la cavité laser, les photons obtenus par pompage optique effectuent des aller-retours entre deux miroirs plans distants de d l'un de l'autre. Comment choisir d pour obtenir une interférence constructive dans la cavité laser ?
3. Le faisceau laser est considéré comme monochromatique. Que signifie ce terme ?
4. Que peut-on dire de la distance OA sur la figure du **document 1** ?

Partie II : Le champ d'interférences [document 2] autour de A [défini sur le document 1]

Le faisceau laser est divisé en deux faisceaux par un cube semi-transparent, puis les deux faisceaux sont déviés vers le point A par la lentille de focalisation. On étudie désormais le champ d'interférences ainsi obtenu.

Un point M du champ d'interférences est défini par son abscisse x et son ordonnée y .

Les faisceaux lasers sont inclinés du même angle θ de part et d'autre de l'axe des x .

1. La différence de marche δ entre deux rayons arrivant au point M dépend-elle de l'abscisse x de M ?
2. Que vaut δ sur la frange centrale ? Expliquer.
3. On admettra que la différence de marche en un point M s'écrit : $\delta = 2 y \sin(\theta)$.
Écrire la condition d'interférences constructives pour la longueur d'onde λ .
4. Définir l'interfrange i et l'exprimer en fonction de λ et θ .

Partie III : La particule diffusante

Lorsqu'une particule du fluide traverse le champ d'interférence, elle diffuse la lumière lorsqu'elle se trouve sur une des franges brillantes. Elle va émettre principalement quand elle passera au centre d'une frange brillante ; elle enverra donc des impulsions de lumière en passant d'une frange à l'autre.

1. On suppose de plus que la particule se déplace parallèlement à l'axe des y , à vitesse constante. Exprimer la fréquence f de la lumière diffusée par la particule en fonction de la vitesse v de la particule et de l'interfrange i .
2. Application numérique : $\theta = 30^\circ$; $\lambda = 633 \text{ nm}$.
On observe $f = 1,02 \text{ MHz}$.
Calculer la vitesse de l'écoulement.
3. Que peut-on dire de la fréquence de la lumière diffusée si la particule se déplace à accélération constante ?

Partie IV : Dispositif de réception de la lumière diffusée par la particule

Le détecteur doit capter les très faibles quantités de lumière et les transformer en signal électronique. Il ne doit pas faire obstacle à l'écoulement gazeux.

1. Que signifie le mot télescope dans le cas de la figure du **document 4** ?
Quel est le rôle de ce télescope ?
2. Dans le photo-multiplicateur, sous l'action de la lumière, des électrons sont arrachés d'un métal par effet photoélectrique ; le temps de réponse de ce détecteur est de l'ordre de la nanoseconde. Cela convient-il dans le cas étudié ci-dessus ?

Partie V : Signal issu du photo-multiplicateur [PM]

Le signal issu du photo-multiplicateur (PM) présente des pics dont l'intensité diminue autour du pic central. D'autres effets que la diffraction peuvent intervenir, ils ne seront pas pris en compte ici.

1. Comment les obstacles que rencontre la lumière peuvent-ils expliquer l'allure de l'enveloppe de la courbe ?
2. Soit a la largeur du plus limitant de ces obstacles. Quelle est la largeur angulaire de la tache centrale de diffraction due à l'obstacle ? Cela modifie-t-il la précision de la mesure ?
3. Quelle serait l'allure du signal en l'absence de diffraction ?

LE SATELLITE PLANCK (6 points)



1. Synthèse : la mission « Planck »

Les astrophysiciens tirent des informations précieuses de l'étude du rayonnement électromagnétique en provenance de l'Univers tout entier. Le satellite PLANCK a été conçu pour détecter une partie de ce rayonnement afin de mieux connaître l'origine de l'Univers.

Les documents utiles à la résolution sont donnés à la suite des questions.

À l'aide des documents et en utilisant vos connaissances, rédiger, en 30 lignes maximum, une synthèse argumentée répondant à la problématique suivante :

« Comment les informations recueillies par le satellite Planck permettent-elles de cartographier "l'Univers fossile" ? »

Pour cela, présenter le satellite Planck et sa mission. Préciser ensuite les principales caractéristiques du rayonnement fossile (source, nature, intensité et direction, longueur d'onde dans le vide au maximum d'intensité λ_{max}). Justifier alors l'intérêt de réaliser des mesures hors de l'atmosphère et conclure enfin sur la problématique posée, en expliquant notamment le lien entre cartographie du rayonnement et cartographie de l'Univers.

2. Analyse du mouvement du satellite Planck

Pour éviter la lumière parasite venant du Soleil, le satellite PLANCK a été mis en orbite de sorte que la Terre se trouve toujours entre le Soleil et le satellite. Les centres du Soleil, de la Terre et le satellite Planck sont toujours alignés.

La période de révolution de la Terre et celle du satellite autour du Soleil sont donc exactement les mêmes : 365 jours.

Représenter par un schéma les positions relatives du Soleil, de la Terre et de Planck.

Montrer, sans calcul, que cette configuration semble en contradiction avec une loi physique connue.

Proposer une hypothèse permettant de lever cette contradiction.

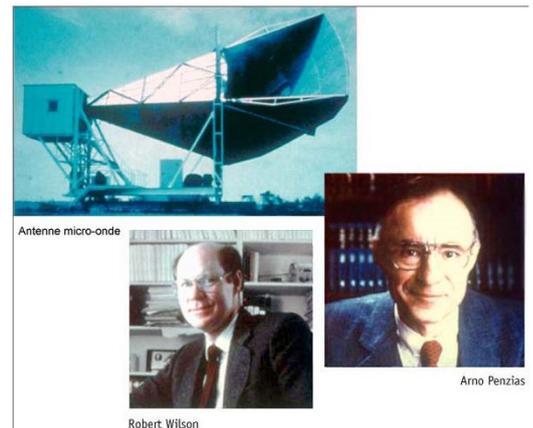
DOCUMENTS DE L'EXERCICE

Document 1 : Découverte du rayonnement fossile

En 1965, afin de capter les signaux de l'un des premiers satellites de télécommunication, deux jeunes radioastronomes du laboratoire de la Bell Telephone, Penzias et Wilson, entreprennent d'utiliser une antenne de 6 mètres installée sur la colline de Crawford, à Holmdel (USA). À leur grande surprise, les deux scientifiques tombent sur un étrange bruit de fond radio venant de toutes les directions du ciel.

La très faible intensité du signal détecté ne varie ni au fil du jour, ni au cours des saisons. Ce signal est étranger au Soleil et à la Voie Lactée.

Penzias et Wilson viennent de détecter le « rayonnement fossile ». Ils reçoivent le prix Nobel en 1978.



Très vite, le rayonnement fossile procurera la « première image de l'Univers ». Il lèvera le voile sur une époque cruciale : quelques centaines de milliers d'années après le Big Bang. À cette époque, des grumeaux de matière sont déjà assemblés afin de constituer les embryons de nos galaxies.

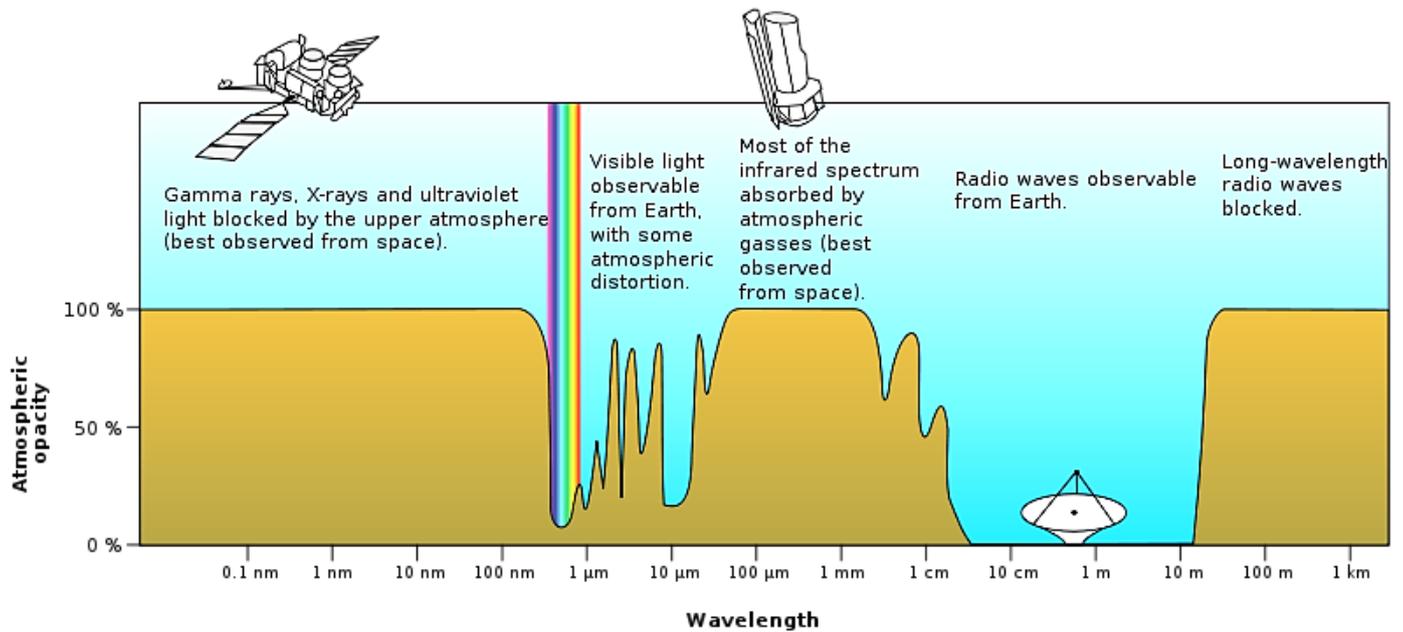
À force d'analyse et de déduction, les spécialistes sont parvenus à retracer ce qu'a pu être le parcours du rayonnement cosmique :

L'Univers a rapidement été composé de matière « ionisée » dans laquelle la lumière ne se propage pas ; les grains de lumière, les photons, se heurtent aux particules, sans cesse absorbés puis réémis en tout sens. Le cosmos se comporte alors comme un épais brouillard.

Puis l'Univers se dilate, la température s'abaisse. Pour une valeur de la température de l'ordre de 3×10^3 K, les électrons s'assemblent aux protons. On entre alors dans l'ère de la matière neutre : les charges électriques s'apparient et se compensent. Les atomes se créent. L'Univers devient transparent : quelques centaines de milliers d'années après le Big Bang, le rayonnement émis par l'Univers se comportant comme un corps noir peut alors se propager librement. Le rayonnement fossile détecté de nos jours a ainsi cheminé pendant près de quatorze milliards d'années. Durant cette période, l'Univers s'est dilaté, expliquant ainsi que le rayonnement fossile perçu à l'heure actuelle correspond au rayonnement émis par un corps noir à la température de 3 K.

D'après http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosbig/decouv/xcroire/rayFoss/niv1_1.htm

Document 2 : Atmospheric opacity versus wavelength (Opacité de l'atmosphère en fonction de la longueur d'onde)



D'après Wikipedia

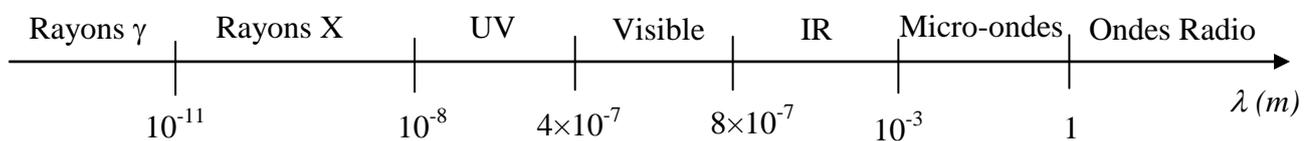
Document 3 : Matière et rayonnement

- Loi de Wien : $\lambda_{max}.T = A$

- A est une constante telle que $A = 2,9 \text{ mm.K}$
- λ_{max} est la longueur d'onde dans le vide au maximum d'intensité émise par le corps noir de température T.

- L'intensité du rayonnement émis par une source dépend de sa densité de matière.

Document 4 : Domaines du spectre électromagnétique en fonction de la longueur d'onde (échelle non respectée)

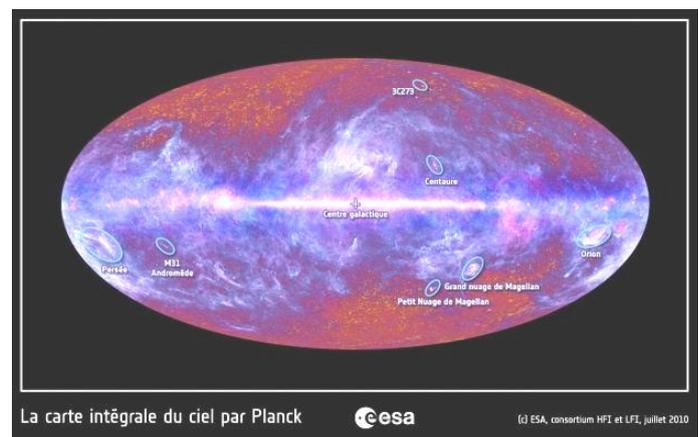


Document 5 : Lancement du satellite Planck

Le satellite Planck a été lancé le 14 mai 2009 par Ariane 5 depuis le Centre Spatial Guyanais à Kourou. Les premières observations du ciel ont commencé le 13 août 2009 pour 15 mois de balayage du ciel sans interruption.

Planck balaie l'intégralité du ciel et fournit une cartographie du rayonnement cosmique fossile. Le signal détecté varie légèrement en fonction de la direction d'observation.

L'analyse du signal permet de révéler l'inhomogénéité de l'Univers primordial. Ces observations donnent des informations uniques sur l'origine et l'assemblage des galaxies, et permettent de tester différentes hypothèses sur le déroulement des premiers instants qui ont suivi le Big Bang.



D'après des communiqués de presse du CNES