

DOSAGE DE 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. Plus la teneur en caféine d'une tasse de café est importante, plus l'excitation du consommateur sera grande. 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 celui qui est le plus excitant. On extrait la caféine des feuilles de thé et, avec la caféine purifiée, on prépare des solutions de caféine de différentes concentrations. A l'aide d'un spectrophotomètre, on mesure ensuite l'absorbance A de ces solutions de caféine.

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 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 puis filtrée.

Étape 4 : après évaporation du solvant, on obtient une poudre blanche qui contient principalement de la caféine.

1.1. Dans l'étape 1, quel est le rôle du réfrigérant? Le schématiser surmontant le ballon sans oublier la circulation d'eau.

1.2. En utilisant les données, justifier le chauffage dans cette première étape.

1.3. Pour l'étape 2, dessiner le dispositif permettant de recueillir la phase organique et indiquer la position des phases aqueuse et organique. Dans quelle phase se trouve la quasi-totalité de la caféine extraite (justifier) ?

1.4. Dans l'étape 2, quelle technique est mise en œuvre ?

1.5. Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ?

1.6. Il est possible de purifier un solide tel que la caféine extraite. Nommer une technique de purification d'un solide.

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 mg.L⁻¹. On désire préparer des solutions de concentrations 4 mg.L⁻¹, 8 mg.L⁻¹, 12 mg.L⁻¹ et 16 mg.L⁻¹. Parmi le matériel suivant, indiquer celui utilisé pour préparer la solution de caféine de concentration 16 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.

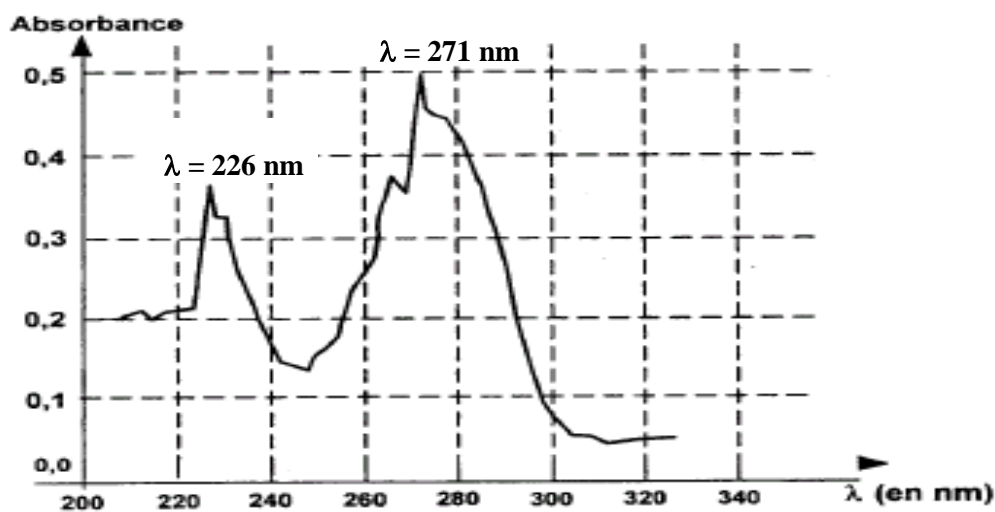


figure 1

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

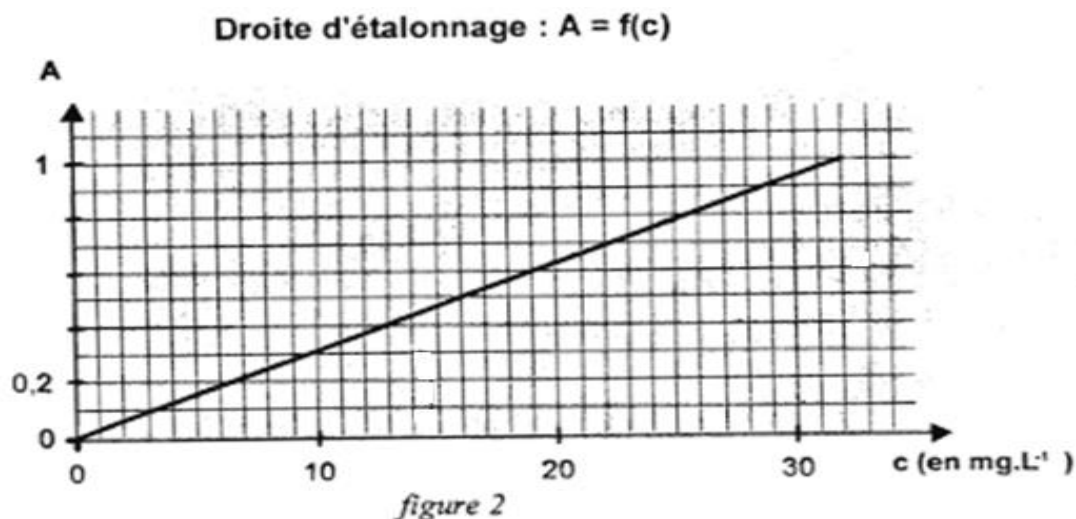
On veut tracer la courbe d'étalonnage $A = f(c)$ de la caféine à l'aide des différentes solutions précédemment préparées. Pour cela, il faut régler le spectrophotomètre sur une longueur d'onde correspondant à un maximum d'absorption de la caféine. On choisit de se placer à une longueur d'onde de 271 nm et l'on mesure les absorbances des 5 solutions de caféine. À l'aide de ces mesures, on obtient la courbe $A = f(c)$ ci-dessous (figure 2).

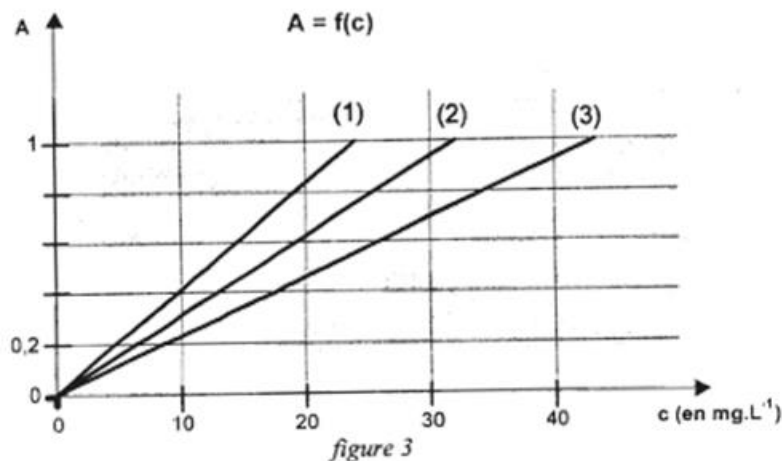
3.2. Sans changer les réglages du spectrophotomètre, on mesure les absorbances des boissons 1 et 2. On trouve $A_1 = 0,17$ pour la boisson 1 et $A_2 = 0,53$ pour la boisson 2.

Quel est le café le plus excitant pour le consommateur?

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.





Corrigé

1. Extraction de la caféine

1.1. Etape 1 : chauffage à reflux

Le réfrigérant permet de **condenser la vapeur d'eau** formée lors du chauffage. L'eau redevient liquide et retombe dans le ballon, ainsi le volume du mélange réactionnel reste constant. L'arrivée d'eau se fait toujours par la **partie inférieure** du réfrigérant.

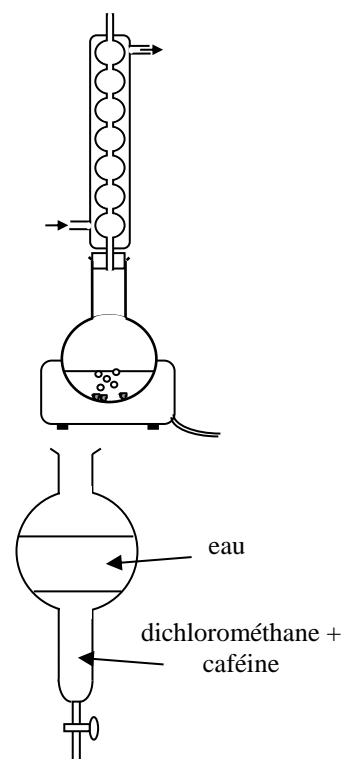
1.2. La solubilité de la caféine augmente avec la température. Ainsi en chauffant, on permet à la caféine de **mieux se dissoudre dans l'eau**.

1.3. On mélange la solution aqueuse et le dichlorométhane dans une ampoule à décanter. La phase aqueuse possède une densité proche de 1, tandis que le dichlorométhane possède une densité de 1,30. La phase supérieure est la moins dense. La phase aqueuse a été refroidie, la solubilité de la caféine est redevenue faible. Tandis que la solubilité de la caféine est importante dans le dichlorométhane. Donc la caféine passe de la phase aqueuse à la phase organique (dichlorométhane).

1.4. On a procédé à une **extraction liquide-liquide**.

1.5. Le sulfate de magnésium anhydre réagit avec l'eau éventuellement encore présente dans la phase organique. Il **déshydrate la phase organique**.

1.6. On peut procéder à une **recristallisation**. On dissout le solide, à chaud, dans un solvant. Puis on refroidit l'ensemble, le solide précipite. On effectue ensuite une filtration sur bûchner, le solide recueilli, une fois séché, est alors plus pur.



2. Préparation de solutions de caféine de différentes concentrations

On procède à une dilution.

Solution mère:

$$t_0 = 32 \text{ mg.L}^{-1}$$

V_0 à prélever

Solution fille:

$$t_1 = 16 \text{ mg.L}^{-1}$$

V_1

Au cours de la dilution la masse de caféine se conserve, donc $m_0 = m_1$.

$$\text{Soit } t_0 \cdot V_0 = t_1 \cdot V_1 \quad \text{alors } V_0 = \frac{t_1}{t_0} \cdot V_1 \quad V_0 = \frac{16}{32} \cdot V_1$$

$$\text{finalement } V_0 = 0,50 \cdot V_1.$$

Pour effectuer une dilution, il faut mesurer les volumes précisément à l'aide de **verrerie jaugée**.
On prélève à l'aide d'une **pipette jaugée** $V_0 = 5,0 \text{ mL}$ de solution mère. La dilution sera effectuée dans une **fiolle jaugée de volume** $V_1 = 10,0 \text{ mL}$. (*peu utilisée au Lycée mais ça existe!*)

3. Mesure d'absorbance

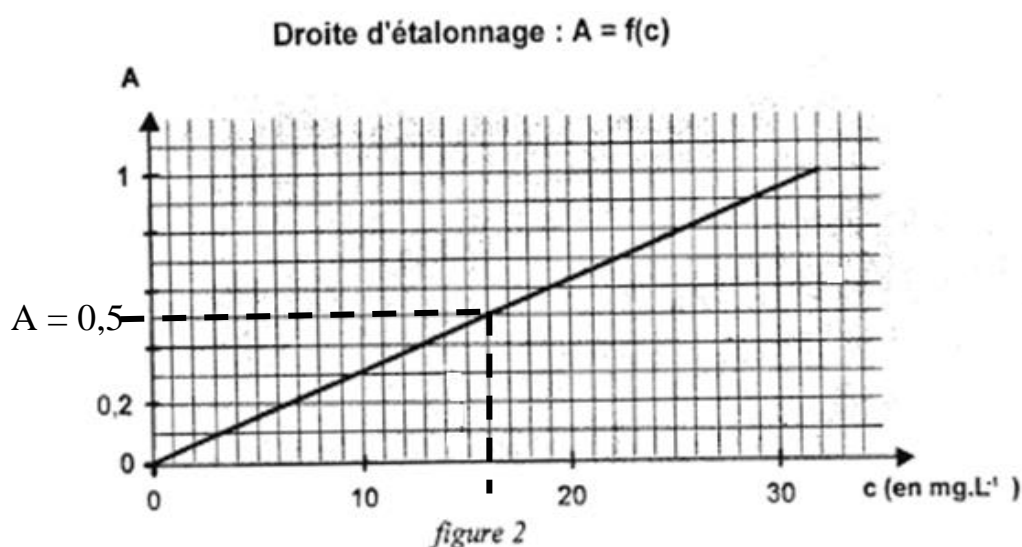
3.1. $\lambda < 400 \text{ nm}$, donc les radiations utilisées appartiennent au domaine des ultraviolets.

3.2. Sur la figure 2, on constate que la représentation graphique de l'absorbance en fonction de la concentration est une droite passant par l'origine. Ce qui indique que A est proportionnelle à c .

La boisson 2 absorbant davantage la lumière de longueur d'onde 271 nm , elle est donc plus concentrée en caféine. Le café 2 sera plus excitant que le café 1.

3.2. Sur la figure 1, pour $\lambda = 271 \text{ nm}$ on lit $A = 0,5$.

A l'aide de la figure 2, on en déduit que $c = 16 \text{ mg.L}^{-1}$.



3.3. Dans tous les cas, l'absorbance est proportionnelle à la concentration en caféine : $A = k.c$

Soit $A = k_{271}.c$ pour la droite n°2 et $A = k_{228}.c$ pour la droite à identifier.

D'après la figure 1, on constate qu'une solution de concentration donnée en caféine absorbe moins la lumière dont $\lambda = 228 \text{ nm}$ que celle dont $\lambda = 271 \text{ nm}$. Donc $k_{228} < k_{271}$

Le coefficient directeur de la droite à identifier est plus faible que celui de la droite n°2.

La droite n°3 correspond à l'étalonnage effectué à 228 nm .