

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION 2017

SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE LABORATOIRE

Épreuve expérimentale

Durée : 4 heures

Calculatrice autorisée

LA CAFEINE DANS LES BOISSONS ENERGISANTES

NOM, prénom :	Poste :
---------------	---------

Ce sujet comporte 14 pages, y compris celle-ci.

Les pages 1 à 3 ainsi que les annexes (pages 8 à 14) sont distribuées en début d'épreuve. Les pages 4 à 7 seront distribuées après l'appel n°1.

Un **cahier de laboratoire** sera rédigé en autonomie tout au long de l'épreuve. Le candidat y consignera les manipulations effectuées (à l'aide de schémas annotés par exemple), les observations faites ainsi que les calculs nécessaires à l'exploitation des résultats. Ce cahier servira de support lors des appels obligatoires inscrits dans l'énoncé et permettra au candidat de conclure sur les manipulations effectuées.

Les réponses aux questions posées dans l'énoncé (notées **Q.**) se feront dans un **compte rendu**.

Le candidat doit agir en autonomie et faire preuve d'initiative tout au long de l'épreuve. Il doit appeler le professeur évaluateur pour présenter ce qui est indiqué dans les différents appels, mais il peut néanmoins le solliciter à tout moment s'il en ressent le besoin.

Le professeur évaluateur peut intervenir à tout moment, s'il le juge utile.



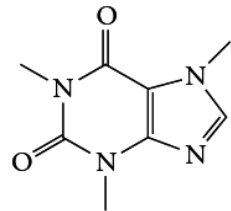
LA CAFÉINE DANS LES BOISSONS ÉNERGISANTES

La caféine a été découverte en 1819 par le chimiste allemand Friedlieb Ferdinand Runge qui la nomma "Kaffein" du fait de sa provenance du café, ce qui devint "caféine" en français. La caféine est présente dans les graines du caféier, mais aussi dans les feuilles du théier ou du maté, dans les fèves de cacao et dans les noix de cola.

Formule brute de la molécule de caféine : $C_8H_{10}N_4O_2$.

Formule topologique la molécule de caféine représentée ci-contre :

Nom IUPAC : 1,3,7-Triméthylpurine-2,6-dione



Chez les mammifères, la caféine agit comme stimulant du système nerveux central et du système cardio-vasculaire, diminuant temporairement la somnolence et le temps de réaction et augmentant l'attention.

La caféine est la substance psychoactive la plus consommée au monde, sous forme de boissons (cafés, thés, boissons au cola ou boissons énergisantes), sous forme de confiseries (chocolats, bonbons, chewing-gums) et sous forme de médicaments en étant associée à d'autres principes actifs. Elle est légale dans tous les pays à la différence d'autres substances psychoactives et sans danger aux doses habituelles mais peut devenir toxique au-delà d'une certaine dose. En effet, la caféine est également un diurétique puissant qui permet d'éliminer les toxines produites par

l'organisme lors de l'effort. A trop forte dose, elle favorise donc la déshydratation, ce qui entraîne une baisse de la concentration en minéraux dans le sang (ions Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+}) et peut favoriser les blessures, les troubles cardiaques voire être mortel.

Problématique

Au cours de cette épreuve expérimentale, le candidat cherchera à déterminer la masse de caféine contenue dans une canette de boisson énergisante afin de déterminer le nombre maximal de canettes que peut boire quotidiennement un adolescent.

Pour ce faire, il devra :

I - Obtenir de la caféine à partir du protocole expérimental de son choix.

II - Proposer un protocole expérimental afin d'identifier la caféine extraite d'une boisson énergisante.

III - Doser la caféine présente dans une canette de boisson énergisante.

Travail à réaliser

I - OBTENTION DE LA CAFEINE

Après la lecture des documents fournis en annexe, choisir le protocole que vous allez réaliser pour obtenir de la caféine.

Appel n°1	Présenter le protocole retenu en argumentant précisément votre choix.
------------------	--

I - OBTENTION DE LA CAFEINE

Après la lecture des documents fournis en annexe, choisir le protocole que vous allez réaliser pour obtenir de la caféine.

Appel n°1	Présenter le protocole retenu en argumentant précisément votre choix.
------------------	--

Obtention de la caféine par mise en œuvre des deux étapes du protocole d'extraction de la caféine du café moulu par décoction décrit dans l'annexe 2.

A – PREMIERE ETAPE : EXTRACTION DE LA CAFEINE DU CAFE MOULU PAR DECOCTION

Effectuer les schémas annotés des dispositifs expérimentaux nécessaires pour mettre en œuvre cette première étape, puis les réaliser.

Appel n°2	Présenter les montages réalisés.
------------------	---

Mettre en œuvre le protocole de décoction, puis de filtration.

Q.1 : Justifier le choix des montages réalisés pour réaliser cette première étape, le rôle du carbonate de sodium, le rôle de l'eau.

B – DEUXIEME ETAPE : EXTRACTION DE LA CAFEINE DU FILTRAT

1. Elaboration du protocole d'extraction

Choisir le meilleur solvant, parmi ceux proposés, afin de réaliser l'extraction de la caféine présente dans le filtrat.

Appel n°3	Justifier le choix du solvant.
------------------	---------------------------------------

2. Mise en œuvre du protocole expérimental

Mettre en œuvre le protocole d'extraction en respectant l'appel ci-dessous.

Appel n°4	Présenter l'opération de séparation des phases en la réalisant
------------------	---

Q.2 : Faire un schéma de l'ampoule à décanter en indiquant la nature et la composition des différentes phases lors de l'extraction par le solvant.

II - IDENTIFICATION DE LA CAFEINE EXTRAITE DU CAFE ET D'UNE BOISSON ENERGISANTE

1. Extraction de la caféine présente dans une boisson énergisante

Mettre en œuvre le protocole d'extraction décrit ci-après.

Protocole d'extraction :

- Prélever 50 mL de boisson énergisante
- L'introduire dans une ampoule à décanter de 250 mL.
- Ajouter une solution de carbonate de sodium à 1 mol.L^{-1} jusqu'à obtenir un pH de 9.
- Extraire la caféine de la boisson énergisante à l'aide de 15mL du solvant choisi lors de l'appel n°4. Attendre 10 minutes de façon à avoir la séparation de phases la plus nette possible : un trouble persiste tout de même à l'interface.
- Séparer alors les deux phases en faisant passer la totalité du trouble dans la phase aqueuse.
- Extraire à nouveau la caféine contenue dans la boisson avec une nouvelle fraction de 15 mL du solvant d'extraction, en attendant à nouveau la séparation de phases la plus nette possible.
- Séparer à nouveau les deux phases en conservant cette fois le trouble dans la phase organique.
- Rassembler les phases organiques et les filtrer sur coton.

Q.3 : Justifier la verrerie employée pour prélever les différents volumes de solution.

Q.4 : Pourquoi extrait-on deux fois avec 15 mL de solvant d'extraction plutôt qu'une fois avec 30 mL de solvant ? Pourquoi filtrer la phase organique ?

Q.5 : Sous quelle forme est obtenue la caféine ? Quelle opération complémentaire pourrait-on mettre en œuvre pour obtenir de la caféine pure après cette extraction ?

2. Elaboration et mise en œuvre du protocole d'identification de la caféine par chromatographie sur couche mince (C.C.M.)

La C.C.M. à réaliser doit permettre d'identifier la présence de caféine dans les phases organiques obtenues après les extractions de la caféine du café moulu et de la boisson énergisante.

Indications concernant la CCM :

- Éluant : éthanol
- Révélation : U.V. à 254 nm
- Nécessité de 10 spots par dépôt

Représenter, sous forme de schémas, le protocole à mettre en œuvre pour identifier, à l'aide d'une CCM, la présence de caféine dans les extractions.

Appel n°5

Présenter le protocole élaboré pour l'identification de la caféine.

Réaliser la C.C.M. en respectant l'appel ci-dessous.

Appel n°6

Appeler l'examineur lors de la phase de révélation.

Q.6 : Dessiner et exploiter le chromatogramme obtenu.

Q.7 : Peut-on conclure quant à la pureté de la caféine extraite ?

Q.8 : Justifier la méthode de révélation proposée.

III - DOSAGE PAR SPECTROPHOTOMETRIE DE LA CAFEINE PRESENTE DANS UNE CANETTE BOISSON ENERGISANTE

On se propose de doser précisément, par spectrophotométrie, la concentration massique en caféine contenue dans une canette de boisson énergisante ; l'étiquette figurant sur la canette est reproduite ci-dessous et les masses de différentes espèces chimiques présentes ont été reportées dans un tableau.



Pour une canette de 250 mL de boisson énergisante	
Caféine	52,5 mg
Taurine	1000 mg
D-glucuronolactone	600 mg
Vitamine B2	1,5 mg
Vitamine B3	20,5 mg
Vitamine B5	5 mg
Vitamine B6	5 mg
Vitamine B12	5 µg

1. Estimation de la concentration en caféine de la solution S à analyser

La solution S à analyser est déjà à votre disposition. Pour l'obtenir, on a extrait la caféine contenue dans 100 mL de boisson énergisante, en suivant le même protocole qu'en partie II jusqu'à l'obtention de la caféine solide. La caféine a ensuite été transvasée dans une fiole jaugée de 5,0 L que l'on a ensuite complétée au trait de jauge avec une solution d'acide sulfurique de concentration molaire $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Q.9 : Evaluer, à partir des données de l'étiquette de la boisson énergisante, la concentration massique en caféine dans la solution S.

2. Préparation de la gamme d'étalonnage

Une solution étalon de caféine à $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ dans une solution d'acide sulfurique de concentration molaire $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ est présente sur la paillasse ; elle est notée, solution E.

Proposer une gamme d'étalonnage permettant de doser la caféine présente dans la boisson énergisante.

Appel n°7	Présenter la gamme de concentrations retenue pour la gamme d'étalonnage.
------------------	---

4 des 5 solutions étalons de la gamme sont fournies.

Rédiger le protocole de préparation de la solution étalon manquante.

Préparer la solution étalon manquante.

3. Détermination expérimentale de la concentration en caféine de la solution S

Déterminer la longueur d'onde de travail, la solution à utiliser pour réaliser le blanc et le protocole à mettre en œuvre pour analyser la solution S.

Appel n°8	Présenter les conditions expérimentales de travail.
------------------	--

Mettre en œuvre le protocole.

Important : La mesure d'absorbance dans l'U.V. nécessite l'utilisation d'une cuve en quartz.

Q.10 : En détaillant le raisonnement suivi, déterminer la masse en caféine dans les 100 mL de boisson énergisante prélevé.

Q.11 : Cette masse est-elle en accord à la masse indiquée sur l'étiquette de la boisson ? La boisson sera considérée conforme si l'écart relatif est inférieur à 3%.

4. Adaptation du protocole pour le dosage de la caféine contenue dans un expresso

Un expresso contient entre 70 mg et 100 mg de caféine.

Q.12 : Proposer un protocole permettant de doser la caféine présente dans un expresso en utilisant la même gamme, sachant que l'on dispose de la caféine solide extraite de l'expresso.

IV- CONCLUSION

Q.13 : Répondre à la problématique pour la boisson énergisante analysée.

Q.14 : En considérant la dose maximale de caféine atteinte, quelle est la dose de taurine absorbée ? Commenter.












Q.15 : Faut-il se méfier davantage de la quantité de caféine ou de celle de taurine absorbée lors de la consommation de boisson énergisante ?

ANNEXES

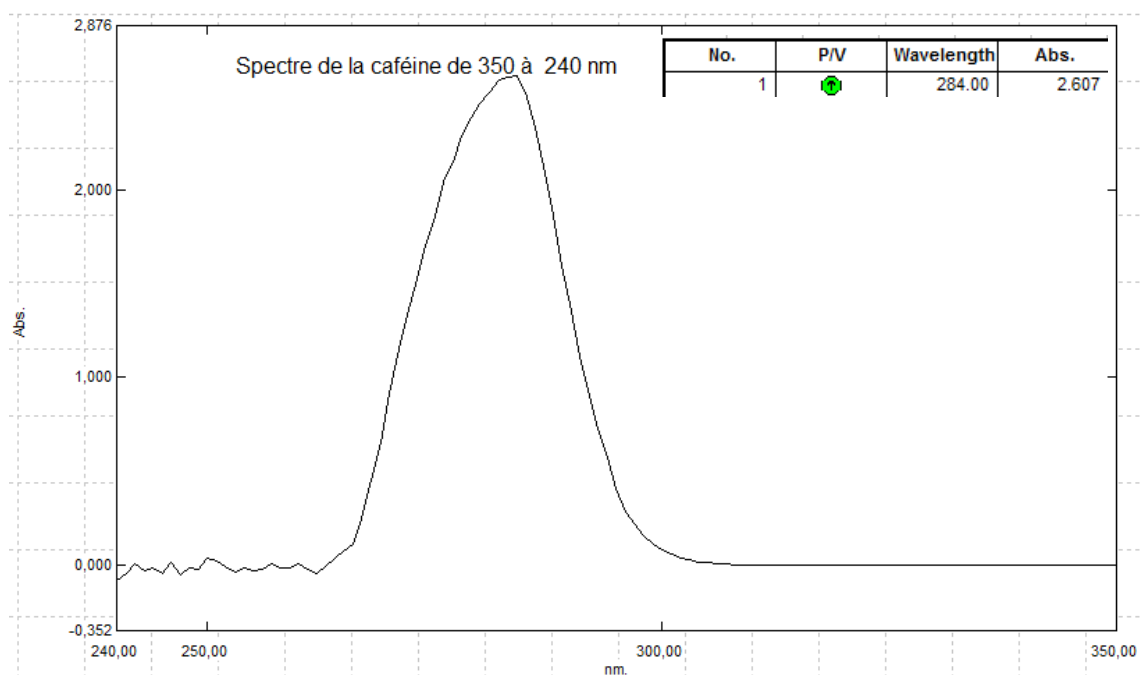
ANNEXE 1 : Données physico-chimiques	p. 9
ANNEXE 2 : Extraction de la caféine du café	p. 11
ANNEXE3 : Synthesis of caffeine from theobromine	p. 12
ANNEXE 4 : La caféine.....	p. 13
ANNEXE5 : La taurine	p. 14

ANNEXE 1 : Données physico-chimiques







PROPRIETES DE QUELQUES ESPECES CHIMIQUES

Produits chimiques et pictogrammes	M (g.mol ⁻¹)	d	T _{fus} (°C)	T _{eb} (°C)	Phrases de sécurité
Caféine 	194,19	1,23	238	-	H302
Carbonate de sodium 	105,99	2,53	851	-	H319 P305 + P351 + P338
Acide sulfurique 	98,08	1,83	10	-	H290 – H314 P260-280 – P303 + P361 + P353 – P304 + P340 + P310 – P305 + P351 + P338.
Acétate d'éthyle  	88,11	0,92	-83,6	77,1	H225 – H319 – H336 P210 – P305 + P351 + P338 – P370 + P378 – P403 + P235
Ethanol  	46,07	0,78	-	78	H225 – H319 P210 – P280 – P305 + P351 + P338 – P337 + P313 – P403 + P235
Cyclohexane    	84,16	0,78	6,4	81	H225 – H304 – H315 - H336 – H410 P210 – P261 – P273 – P301 + P310 – P331 – P501

SPECTRE ULTRA-VIOLET DE LA CAFEINE



PROPRIETES DE QUELQUES SOLVANTS

Solvant	Dichlorométhane	Benzène	Éthanol	Chloroforme	Cyclohexane	Acétate d'éthyle
Solubilité de la caféine dans le solvant	Facilement soluble	Partiellement soluble	Partiellement soluble	Facilement soluble	très peu soluble	Facilement soluble
Miscibilité du solvant avec l'eau	Non miscible	Non miscible	Miscible	Non miscible	Non miscible	Non miscible
Densité des solvants par rapport à l'eau	1,3	0,88	1,03	1,48	0,78	0,92
Pictogrammes						
Phrases de sécurité	H315 – H319 – H335 – H336 – H351 – H371 P260 – P280 – P305 + P351 + P338	H225 – H304 – H315 – H319 – H340 – H350 – H372 – H412 P201 – P210 – P280 – P308 – P313 – P370 + P378 – P403 + P235	H225 – H319 P210 – P280 – P305 + P351 + P338 – P337 + P313 – P403 + P235	H302 – H315 – H319 – H331 – H336 – H351 – H361 – H372 P260 – P280 – P301 + P312 + P330 – P304 + P340 + P312 – P305 + P351 + P338 – P403 + P233	H225 – H304 – H315 – H336 – H410 P210 – P261 – P273 – P301 + P310 – P331 – P501	H225 – H319 – H336 P210 – P305 + P351 + P338 – P370 + P378 – P403 + P235

Constantes d'acidité :

Caféine $C_8H_{11}N_4O_2^+$ / $C_8H_{10}N_4O_2$: $pK_a = 10,4$ à $40^\circ C$

Acide carbonique H_2O, CO_2 / ion hydrogénocarbonate HCO_3^- : $pK_a = 6,3$ à $25^\circ C$

Ion hydrogénocarbonate HCO_3^- / ion carbonate CO_3^{2-} : $pK_a = 10,6$ à $25^\circ C$

ANNEXE 2 : Extraction de la caféine du café par décoction


L'extraction de la caféine présente dans le café se déroule en deux étapes :

1. Extraction de la caféine par décoction, puis filtration sur Büchner.
2. Extraction par solvant de la caféine du filtrat.

Mode opératoire :

- Prélever 10 g de café moulu et l'introduire dans un ballon bicol de 250 mL.
- Ajouter 130 mL d'eau distillée dans le ballon.
- Ajouter 20 mL de solution de carbonate de sodium à 1 mol.L⁻¹.
- Vérifier que le pH est de l'ordre de 9.
- Adapter le ballon à un montage à reflux.
- Faire circuler l'eau dans le réfrigérant.
- Porter lentement à ébullition le contenu du ballon pendant environ 20 min. (Consigne à 250°C)
- Filtrer ensuite sur Büchner et recueillir le filtrat. Laisser refroidir.
- Verser la totalité du filtrat dans une ampoule à décanter de 250 mL.
- Extraire la caféine du filtrat en agitant lentement avec 50 mL du solvant adéquat.
- Récupérer la phase organique. Si une émulsion se forme à l'interface, la laisser dans la phase organique.
- Filtrer sur coton. On obtient alors une solution jaune limpide.

Informations sur les produits utilisés

Produit	Formule chimique	M (g.mol ⁻¹)	Pictogramme	Phrases de sécurité	Prix
Café moulu					10 € le kilo
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	106		H319	107 € HT le kilo

Teneur en caféine dans les graines de Robusta : 2,2% du poids sec de la graine de café

Teneur en caféine dans les graines d'Arabica : 1,1% du poids sec de la graine de café

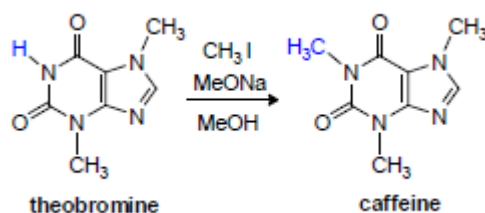
Masse moyenne de caféine présente dans une tasse de café réalisée avec 4 g de poudre de cafés moulus torréfiés

	Robusta	Arabica	Costa Rica	Kenya	Pérou	Sumatra
Masse caféine (en mg)	115	59	71	60	54	49

ANNEXE 3 : Synthesis of caffeine from theobromine

Abstract from : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0187893X15720926>

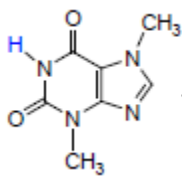




Chemical equation reaction :



Procedure :

- In a 5 mL round-bottom flask, equipped with a magnetic bar, suspend 0,05 g of theobromine in 1,5 mL of methanol. Note that theobromine is not dissolved in methanol.
- Add 0,03 g of sodium methoxide and shake gently for one minute using a plate magnetic stirrer.
- Assure that theobromine has dissolved completely. Note that the solution turns yellow.
- Add 0,6 mL of methyl iodide with a 1 mL syringe. This step has to be done under the fume hood. Gloves, goggles and a face mask are mandatory.
- Stopper the flask.
- Start stirring for 90 minutes.

Products safety data and costs :

Product	Chemical formula	Pictogramm	Signal word	Hazard statements	Pre-tax prices
Theobromine			Warning	H302	78,50 € per 100 g
Methyl iodide	CH ₃ I		Danger	H301 + H331 + H312 + H 315 + H317 + H334 + H335 + H351	127 € per 100 g
Sodium methoxide	NaOCH ₃		Danger	H251 + H302 + H314	22,20 € per 100 g
Methanol	CH ₃ OH		Danger	H225 + H301 + H311 + H 331 + H370	68,60 € per 1L

ANNEXE 4 : La caféine

Extrait du site "Science et avenir.fr" : Caféine : quelle est la dose dangereuse ?

27.05.2015 : L'Agence européenne de sécurité des aliments a évalué les risques liés à la consommation de caféine, à la demande de pays de l'Union Européenne.

Si boire du café sans excès peut être bon pour la santé, avaler quatre expresso par jour ou trop de boissons énergisantes à la caféine peut être nocif, en particulier pour les femmes enceintes et les moins de 18 ans, indique mercredi 27 mai 2015 une étude de l'Union européenne scrutée de près par l'industrie agroalimentaire. L'Agence européenne de sécurité des aliments a rendu cet avis après avoir procédé *"pour la première fois au niveau de l'UE à une évaluation des risques liés à la caféine, toutes sources alimentaires confondues"*.

LIMITES. Ces recommandations visent en particulier les femmes enceintes, les enfants et les adolescents. Pour les premières, la limite journalière est fixée à 200 milligrammes - alors qu'un expresso en compte de 70 à 100 mg - afin de prévenir un déficit de poids à la naissance. Pour les mineurs, exposés surtout via leur consommation de boissons énergisantes et de sodas, la dose journalière sans risque est fixée à 3 mg par kilo de poids corporel. *"Un adolescent qui boirait dans la même journée un café, un coca-cola et deux ou trois Red Bulls® dépasserait clairement cette limite"*, a souligné à l'AFP un porte-parole de l'Efsa.

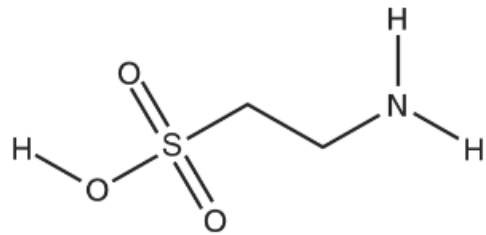
Un adulte pourrait lui consommer sans risque jusqu'à 400 mg de caféine par jour, une dose dépassée par une partie de la population adulte dans sept des treize pays étudiés par l'Efsa. Le Danemark arrive en tête, avec un taux de 33 % d'adultes abusant de la caféine, suivi des Pays-Bas (17,6 %), de l'Allemagne, (14,6 %), de la Finlande (13,4 %), de la Belgique (10,4 %), de la Suède (9 %) et de la France (5,8 %).

ANNEXE 5 : La taurine

La taurine fut découverte dans la bile de bœuf en 1827 par les scientifiques autrichiens Friedrich Tiedermann et Leopold Gmelin. La taurine vient du mot latin Taurus (taureau) et c'est de là que viennent les noms de taurine et du Red Bull®, même si la taurine contenue dans la boisson est synthétique.

Formule topologique de la molécule de taurine :

Nom IUPAC : l'acide 2-aminoéthanesulfonique



Représentation d'une molécule de Taurine $C_2H_7NO_3S$

La taurine est un acide aminé naturellement présent dans le corps humain. C'est un produit naturel que l'on trouve chez l'homme mais aussi dans les huîtres, les œufs... L'organisme est capable de le produire naturellement.

- Favorise les transmissions entre les neurones et le cerveau.
- Agit comme un antioxydant.
- Aide à prévenir la dégénérescence maculaire et d'autres maladies oculaires graves.
- Réduit la tension artérielle et le cholestérol.
- Améliore la fonction de détoxification du foie.
- Renforcer le muscle cardiaque, par conséquent, la stabilisation de la fonction du cœur.
- Diminue l'accumulation d'acide lactique.
- Protège les cellules de la cornée contre les rayons ultraviolets nocifs.

L'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) a adopté un avis scientifique sur deux ingrédients couramment utilisés dans des boissons dites énergétiques.

La taurine et le d-glucuronolactone se retrouvent naturellement dans les aliments et constituent des métabolites humains normaux. Cependant, ils sont utilisés à des niveaux nettement supérieurs dans les boissons énergétiques. Les nouvelles données ont confirmé une dose sans effet indésirable observé (DSEIO) de 1000 mg par kg de poids corporel et par jour pour chacune des deux substances.