Spécialité : Dosage de la caféine

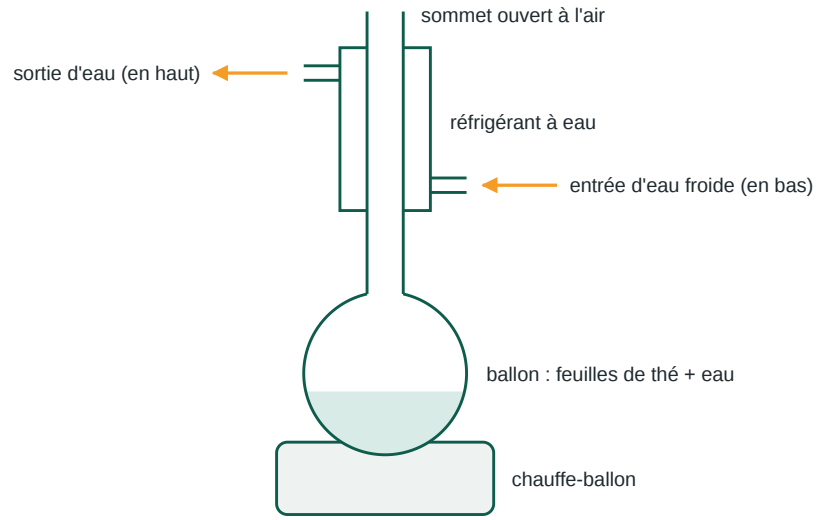
Bac S 2003 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

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

Le montage est un chauffage à reflux. Les vapeurs qui montent du mélange chauffé se liquéfient au contact de la paroi froide du réfrigérant, puis retombent dans le ballon.

Le réfrigérant condense les vapeurs : on chauffe pendant 2 heures sans perte de matière.

PIÈGE
L'eau entre par le bas du réfrigérant et sort par le haut, sinon le manchon se remplit mal. Le sommet reste ouvert : un bouchon ferait monter la pression.



1 · Montage de chauffage à reflux

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

Données utiles solubilité de la caféine dans l'eau : faible à 25 °C, très importante à 65 °C

La caféine est peu soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'eau chaude.

Chauffer permet de dissoudre un maximum de caféine des feuilles dans l'eau.

COMPRENDRE
Une température élevée accélère aussi le passage de la caféine des feuilles vers l'eau, mais la justification attendue ici s'appuie sur le tableau de solubilité.

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

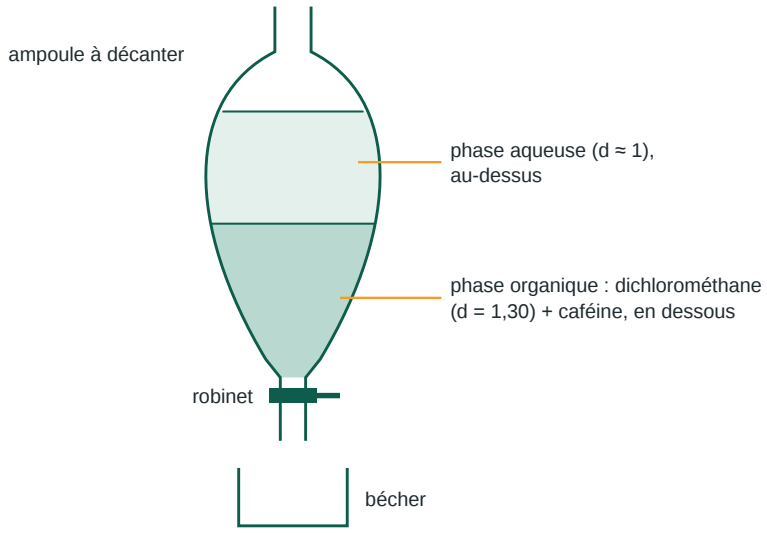
Données utiles densité du dichlorométhane : 1,30 ; dichlorométhane non miscible à l'eau ; solubilité de la caféine : importante dans le dichlorométhane, faible dans l'eau à 25 °C

On utilise une ampoule à décanter. Les deux liquides ne sont pas miscibles : ils se séparent en deux phases. Le dichlorométhane ($d = 1{,}30$) est plus dense que la phase aqueuse ($d \approx 1$) : la phase organique est en dessous, la phase aqueuse au-dessus.

La phase aqueuse a été refroidie : la caféine y est devenue peu soluble, alors qu'elle est très soluble dans le dichlorométhane.

La quasi-totalité de la caféine se trouve dans la phase organique (dichlorométhane), la phase inférieure.

PIÈGE
Placer la phase organique au-dessus par habitude. C'est la densité qui décide : un solvant chloré est en général plus dense que l'eau.



1.3 · Ampoule à décanter après agitation et décantation

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

La caféine passe d'un solvant (l'eau) à un autre solvant non miscible dans lequel elle est plus soluble (le dichlorométhane).

C'est une extraction liquide-liquide (extraction par solvant), suivie d'une décantation.

1.5 Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ?

La phase organique recueillie contient encore des traces d'eau. Le sulfate de magnésium anhydre capte cette eau ; il est ensuite éliminé par filtration.

Le sulfate de magnésium anhydre sèche la phase organique.

COMPRENDRE
« Anhydre » signifie « sans eau » : le solide fixe l'eau en s'hydratant. Sécher une phase organique, c'est en retirer l'eau, pas le solvant.

1.6 Nommer une technique de purification d'un solide.

La recristallisation.

COMPRENDRE
On dissout le solide dans un minimum de solvant chaud, puis on refroidit : le produit cristallise, les impuretés restent en solution. On filtre et on sèche.

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

Données utiles solution mère : $t_0 = 32\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; solution fille : $t_1 = 16\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; fioles jaugées de 5,0 mL, 10,0 mL et 50,0 mL ; pipettes jaugées de 2,0 mL et 5,0 mL

C'est une dilution : la masse de caféine prélevée se retrouve dans la solution fille.

$$t_0\,V_0 = t_1\,V_1 \quad \text{donc} \quad \frac{V_1}{V_0} = \frac{t_0}{t_1} = \frac{32}{16} = 2$$

Le volume final doit être le double du volume prélevé. Avec de la verrerie jaugée, seule précise, un seul couple convient : $V_0 = 5{,}0$ mL et $V_1 = 10{,}0$ mL.

On verse un peu de solution mère dans un bécher de 100 mL, on y prélève 5,0 mL à la pipette jaugée, on les introduit dans la fiole jaugée de 10,0 mL, puis on complète au trait de jauge avec du dichlorométhane et on homogénéise.

Pipette jaugée de 5,0 mL et fiole jaugée de 10,0 mL (avec un bécher pour le prélèvement).

PIÈGE
Compléter avec de l'eau distillée : le solvant est ici le dichlorométhane. L'éprouvette graduée et les béchers ne mesurent pas un volume avec assez de précision pour une solution étalon.

MÉTHODE
Calculer d'abord le facteur de dilution $F = t_0/t_1$, puis chercher une pipette et une fiole jaugées telles que $V_{\text{fiole}} = F \times V_{\text{pipette}}$.

3.1 À quel domaine appartiennent les longueurs d'onde du spectre (220 nm à 320 nm) ?

Le domaine visible s'étend d'environ 400 nm à 800 nm. Les longueurs d'onde du spectre sont inférieures à 400 nm.

Ces radiations appartiennent au domaine ultraviolet (UV).

COMPRENDRE
La caféine n'absorbe pas dans le visible : c'est pour cela que la poudre obtenue est blanche et ses solutions incolores.

3.2 On mesure les absorbances des deux boissons. Quel est le café le plus excitant pour le consommateur ?

Données utiles $A_1 = 0{,}17$ (boisson 1) ; $A_2 = 0{,}53$ (boisson 2) ; figure 2 : droite d'étalonnage à 271 nm

La figure 2 est une droite passant par l'origine : à 271 nm, l'absorbance est proportionnelle à la concentration en caféine, $A = k\,c$ (loi de Beer-Lambert).

Les réglages sont inchangés, donc cette droite s'applique aux deux boissons. Comme $A_2 > A_1$, on a $c_2 > c_1$. Lecture graphique : $c_1 \approx 5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c_2 \approx 17\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

La boisson 2, environ trois fois plus concentrée en caféine, est le café le plus excitant.

COMPRENDRE
La droite passe par $(32\ ;\ 1{,}0)$, donc $c = 32 \times A$ en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$: un calcul faisable de tête, la calculatrice étant interdite. Une lecture graphique se donne avec deux chiffres significatifs au plus.

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

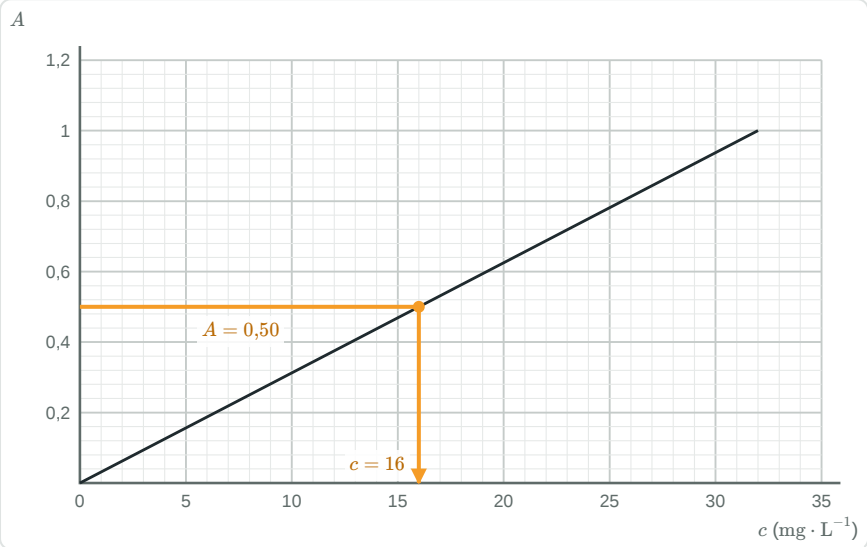
Données utiles figure 1 : spectre d'absorption ; figure 2 : droite d'étalonnage à 271 nm

La droite d'étalonnage est tracée à 271 nm : on lit donc l'absorbance du spectre à cette longueur d'onde. Sur la figure 1, à $\lambda = 271$ nm (sommet du pic), $A = 0{,}50$.

Sur la figure 2, l'ordonnée $A = 0{,}50$ correspond à l'abscisse $c = 16\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

$c = 16\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$: c'est la solution préparée à la partie 2.

PIÈGE
Lire l'absorbance du spectre à une autre longueur d'onde que 271 nm : la droite d'étalonnage n'est valable qu'à la longueur d'onde où elle a été tracée.



3.3 · Figure 2 du sujet, avec la lecture pour $A = 0{,}50$

3.4 Parmi les trois droites d'étalonnage de la figure 3, la droite n°2 correspond à 271 nm. En déduire celle qui correspond à l'étalonnage à 228 nm.

Données utiles figure 1 : $A \approx 0{,}36$ à 228 nm et $A = 0{,}50$ à 271 nm, pour la même solution

À chaque longueur d'onde, $A = k_\lambda\, c$: le coefficient directeur de la droite dépend de λ.

D'après la figure 1, la même solution absorbe moins à 228 nm ($A \approx 0{,}36$) qu'à 271 nm ($A = 0{,}50$). Donc $k_{228} < k_{271}$: la droite cherchée est moins inclinée que la droite n°2, elle passe en dessous.

L'étalonnage à 228 nm correspond à la droite n°3.

COMPRENDRE
Vérification : sur la droite n°3, à $c = 16\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, on lit $A \approx 0{,}37$, proche de la hauteur du pic à 228 nm.

MÉTHODE
On règle le spectrophotomètre sur le maximum d'absorption (271 nm) : la droite y est la plus pentue, donc le dosage le plus sensible.