

THEME : La pratique du sport

Les matériaux et les molécules du sport

Un TP évalué type Bac autour de la caféine

Scénarios :

L'élève dispose d'une heure pour mener à bien ce TP. Il doit utiliser les connaissances acquises durant l'année pour extraire et identifier la caféine présente dans un comprimé de Supradyne Boost®.

Il dispose pour cela d'un énoncé de TP type épreuve de capacités expérimentales de Terminale S avec un certain nombre d'appels pour vérifier sa progression et ne pas le laisser partir dans une mauvaise direction.

Par une analyse de document mis à sa disposition, il doit déterminer le bon solvant extracteur et définir un protocole pour réaliser l'extraction puis la chromatographie. Il doit, enfin, interpréter les résultats obtenus.

Une feuille réponse est à compléter et à rendre en fin de TP. Celle-ci permet à l'élève de formuler des réponses brèves étant donné qu'il dispose de peu de temps (1h).

Une extension du TP est possible (voir 3° « modèle moléculaire de la caféine » et/ou « la caféine et le sport ») :

- Si le TP dure 1h, l'extension peut être réalisée à la maison comme travail préparatoire à la séance ou pour prolonger ce qui a été fait en classe.
- Si le TP dure 1h30, on peut envisager plusieurs possibilités de prolongement:
 - Quand l'évaluation du TP 1h est terminée, les élèves poursuivent la séance en étudiant les simulations de quelques molécules sur internet. Le professeur en profite pour donner des explications sur la représentation des formules développées des molécules étudiées et en particulier sur la représentation des hétérocycles aromatiques présents. Si le temps manque, les élèves terminent ce travail chez eux et peuvent aussi étudier le texte sur « la caféine et le sport ».
 - L'évaluation du TP peut aussi se faire en 1h30. On choisit alors comme éluant l'éthanol qui migre plus lentement que l'éluant précédent (compter 10 à 15 min supplémentaires) mais qui donne de très bons résultats. L'élève peut, pendant ce temps, étudier le texte sur « la caféine et le sport » qui fera éventuellement partie de l'évaluation.

Compétences travaillées pour le TP évalué:

- I3 : Saisir des informations utiles à partir d'une représentation conventionnelle (tableau).
- F2 : Suivre un protocole en respectant les consignes.
- R4 : Imaginer un moyen de tester la validité d'une hypothèse
- R8 : Interpréter un résultat pour conclure sur la validité d'une hypothèse.

Compétences travaillées pour l'extension au TP:

- I2 : Saisir des informations utiles à partir d'un texte
- I3 : Saisir des informations utiles à partir d'une représentation conventionnelle (représentation spatiale).
- R2: Interpréter les résultats (observation).
- R6: Utiliser l'outil informatique (simulation).

Matériel pour la séance :

• Matériel pour chaque poste

- 2 béchers de 50 mL
- 1 ampoule à décanter sur support
- 1 éprouvette graduée de 10 mL
- 1 pipette jaugée de 5 mL et 1 propipette
- 1 cuve à chromatographie contenant l'éluant (3 volumes d'acide formique pour 5 volumes d'acétate de butyle) et un couvercle
- 1 plaque à chromatographie
- 2 coupelles
- 1 entonnoir
- 1 verre de montre
- 1 compte goutte
- pique olives
- 1 pissette d'eau distillée
- 1 flacon contenant 20 mL de solution aqueuse de Supradyne Boost® obtenue en dissolvant 1 comprimé effervescent dans 100 mL d'eau distillée.
- 1 flacon contenant un peu de caféine dissoute dans de l'acétate d'éthyle
- 1 flacon contenant 20 mL d'acétate d'éthyle (indiquer « solvant extracteur » sans le nommer sur le flacon)
- 1 fiche technique avec tableaux de solubilité et miscibilité, densités de solvants et pictogrammes de solvants (voir page 10)
- lunettes de laboratoire
- gants de protection

• Matériel sous la hotte aspirante

- 1 flacon d'acétate d'éthyle
- 1 flacon d'éluant
- 2 béchers de 100 mL.
- 1 bidon récupération des solvants.

TP évalué (1h)

Extraction et identification par chromatographie de la caféine contenue dans une boisson énergisante

ÉNONCÉ ELEVE

Ce sujet est accompagné d'une feuille individuelle de réponses sur lesquelles vous devez consigner vos résultats.

Le port d'une blouse correctement attachée est obligatoire au laboratoire de chimie. Prendre les précautions nécessaires (lunettes, gants).

I - INTRODUCTION

La caféine est une molécule présente dans de nombreuses boissons énergisantes. Son nom vient du café où elle a été extraite et identifiée en 1819 par le chimiste allemand Friedrich Ferdinand Runge. Elle stimule le système nerveux central et le système cardiovasculaire. Elle permet ainsi, entre autres, de surmonter la fatigue, d'augmenter la vigilance, d'activer la circulation sanguine, de dilater les muscles pulmonaires favorisant ainsi la respiration du sportif. Son action diurétique est aussi recherchée par les sportifs car elle permet l'élimination des déchets stockés par l'organisme.

Jusqu'en janvier 2004, la caféine était considérée comme agent dopant dès lors que la concentration constatée dans les urines du sportif était supérieure à $12\mu\text{g.mL}^{-1}$ d'urine. Depuis janvier 2004, elle n'est plus considérée comme agent dopant car elle n'améliore pas les performances au delà du seuil de $12\mu\text{g.mL}^{-1}$ d'urine et qu'elle est omniprésente dans les boissons et la nourriture. Une réduction de ce seuil sanctionnerait les sportifs qui la consomment dans leur régime normal. En revanche, elle fait partie de la liste des produits inscrits au programme de surveillance.

CARTE D'IDENTITÉ DE LA CAFÉINE

Formule brute : $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$

Aspect : poudre cristalline blanche, inodore, goût légèrement amer

Sécurité :



Phrase de risque : R 22

Xn

PHOTO D'IDENTITÉ



II - BUT DU TP

Il s'agit de réaliser l'extraction et l'identification de la caféine présente dans un comprimé de « Supradyne Boost® ».

III- TRAVAIL A EFFECTUER

1. Extraction de la caféine

Vous disposez sur votre paillasse

- d'une solution aqueuse obtenue en dissolvant un comprimé effervescent de « Supradyne Boost® » dans de l'eau distillée.
- d'une fiche technique regroupant différentes informations sur des solvants extracteurs

1.1. Elaboration d'un protocole d'extraction

Sur la fiche réponse, indiquer, en justifiant, le solvant à choisir parmi ceux proposés pour cette extraction et le nom de la verrerie à utiliser pour récupérer la caféine extraite de la boisson.

1.2. Manipulation

- Vous disposez d'un flacon sur votre paillasse qui contient le bon solvant extracteur à utiliser.
- Introduire environ 5 mL de solvant extracteur et environ 5 mL de solution « Supradyne Boost® » dans la verrerie choisie précédemment.
 - Agiter en veillant à faire échapper régulièrement les vapeurs de solvant et laisser décanter.
 - Sur la fiche réponse, indiquer en justifiant la position de la phase contenant la caféine extraite.

Appeler le professeur pour vérifier votre réponse (appel 1)

Recueillir dans un petit bécher la phase contenant la caféine et poser dessus un verre de montre.

2. Identification de la caféine par chromatographie sur couche mince

Vous disposez sur la paillasse :

- d'une solution de caféine pure (caféine dissoute dans de l'acétate d'éthyle)
- d'une cuve à chromatographie contenant déjà l'éluant nécessaire (mélange d'acide formique et acétate de butyle)
- d'une plaque de chromatographie

2.1. Elaboration d'un protocole

- Sur la fiche réponse, légender le schéma.
- Indiquer la ligne de dépôt et le niveau de l'éluant.
- Préciser le ou les dépôts à réaliser pour identifier la caféine présente dans la boisson et repérer ces dépôts par des lettres A,B etc... en précisant de quel dépôt il s'agit.

Appeler le professeur pour vérifier votre réponse (appel 2)

2.2. Manipulation

Préparer la plaque à chromatographie sans y déposer les échantillons ainsi que tout le matériel nécessaire à la réalisation des dépôts des échantillons.

Appeler le professeur pour qu'il assiste au dépôt des échantillons et à la mise en place de la plaque dans la cuve (appel 3)

Réaliser la chromatographie en déposant 10 fois l'échantillon au même endroit sur la plaque. Ecraser l'embout du pique olive pour un meilleur dépôt.

Pendant la durée de l'élution, répondre aux questions 2.4.a à 2.4.c de la feuille de réponse.

Le chromatogramme est ensuite révélé sous rayonnement ultra-violet.

2.3. Interprétation

Sur la fiche réponse, répondre aux questions 2.3.a à 2.3.d

3. Prolongement du TP (à faire par l'élève chez lui et/ ou pendant la séance si 1 h 30 de TP)

3.1 Modèle moléculaire de la caféine

- ☉ Aller sur le site : <http://pagesperso-orange.fr/gilbert.gastebois/java/molecules/molecules.htm>
- ☉ Sélectionner dans « biochimie », la molécule de caféine et cliquer sur « modèle éclaté ».

On rappelle que dans la nomenclature de chimie, les atomes :

- d'hydrogène sont en blanc,
- de carbone sont en noir,
- d'oxygène sont en rouge,
- d'azote sont en bleu.

- ☉ Représenter la formule développée plane de cette molécule et donner sa formule brute.

La molécule de théobromine est présente dans le chocolat et le thé notamment. Elle a une action positive sur notre humeur (rôle d'antidépresseur) et est un stimulant doux contrairement à la caféine.

- ☉ Sélectionner dans « biochimie », la molécule de théobromine et cliquer sur « modèle éclaté ».
- ☉ Représenter la formule développée plane de cette molécule et donner sa formule brute.
- ☉ Que remarque-t-on ? Peut-on dire que les molécules de caféine et théobromine sont des isomères ?

La molécule de théophylline est la principale substance active du thé. Elle accélère l'activité du système nerveux et agit comme diurétique et bronchodilatateur (dilate les bronches) :

- ☉ Sélectionner dans « biochimie », la molécule de théobromine et cliquer sur « modèle éclaté ».
- ☉ Représenter la formule développée plane de cette molécule et donner sa formule brute.
- ☉ Que remarque-t-on ? Peut-on dire que les molécules de théophylline et théobromine sont des isomères ?

3.2. La caféine et le sport

- Voici un extrait d'une décision rendue par le conseil de prévention et de lutte contre le dopage, le 24 juin 2002 :

« Considérant qu'aux termes de l'article L.3631-1 du code de la santé publique :

« Il est interdit, au cours des compétitions et manifestations sportives organisées par des fédérations sportives ou en vue d'y participer :

- d'utiliser des substances et procédés de nature à modifier artificiellement les capacités ou à masquer l'emploi de substances ou procédés ayant cette propriété ;
- de recourir à ceux de ces substances ou procédés dont l'utilisation est soumise à des conditions restrictives lorsque ces conditions ne sont pas remplies.
- Les substances et procédés mentionnés au présent article sont déterminés par un arrêté des ministres chargés de la santé et des sports »

Considérant que, lors du tour de Corse de cyclisme, M..... a fait l'objet d'un contrôle antidopage, organisé le 8 mai 2001 à Porticcio, dont les résultats, établis par le Laboratoire national de dépistage du dosage le 13 novembre 2001, ont fait ressortir la présence de caféine à la concentration de 16,8 microgramme par millilitre d'urine ; que selon la liste annexée à l'arrêté

du 2 février 2000 déterminant les substances et procédés relevant des dispositions législatives précitées, la caféine est classée parmi les substances interdites dès lors que la concentration constatée est supérieure à 12 microgramme par millilitre d'urine ; (...)

Considérant qu'en vertu des prescriptions de l'article L.3634-3 du code de la santé publique, le Conseil de prévention et de lutte contre le dopage peut prononcer, à l'encontre d'une personne ayant utilisé une substance figurant sur la liste susmentionnée au cours d'une compétition ou d'une manifestation organisée ou autorisée par une fédération sportive ou en vue d'y participer, une interdiction temporaire ou définitive de participer aux compétitions et manifestations sportives organisées ou autorisées par cette fédération ;

Considérant que M., qui n'a pas contesté les résultats de l'analyse effectuée par le Laboratoire national de dépistage du dopage, a reconnu, dans un document transmis au Conseil de prévention et de lutte contre le dopage, avoir consommé régulièrement une boisson énergétique à base de caféine, ainsi que la spécialité pharmaceutique « Gurosan » contenant de la caféine ; que les faits relevés à son encontre sont de nature à justifier l'application des dispositions de l'article L.3634-3 du code de la santé publique ;

Considérant que, dans les circonstances de l'affaire, il y a eu lieu d'infliger à M.....la sanction de l'interdiction de participer pour une durée de trois mois, dont deux avec sursis, aux compétitions et manifestations sportives organisées ou autorisées par la fédération française de cyclisme ;

Décide :

Art.1^{er} : il est prononcé à l'encontre de M. La sanction de l'interdiction de participer pendant trois mois, dont deux avec sursis, aux compétitions et manifestations sportives organisées ou autorisées par le Fédération française de cyclisme (...). »

Extrait du site de l'agence française de lutte antidopage <http://www.afld.fr/>

En vous appuyant sur la lecture du texte ci-dessus et sur l'introduction du TP, répondre aux questions suivantes :

- ☉ Un sportif peut-il boire une boisson « caféinée » avant une compétition et si oui, y a t il une dose maximale de caféine tolérée par le code de la santé publique ?
- ☉ Quelle(s) boisson(s) le cycliste a-t-il bu avant la compétition ?
- ☉ Dans quel liquide la caféine a-t-elle été détectée ?
- ☉ Le cycliste a-t-il été sanctionné ? Pourquoi ? S'il a été sanctionné, quelle a été la sanction prononcée par le conseil de prévention et de lutte contre le dopage
- ☉ Aujourd'hui en 2010, le sportif aurait-il été sanctionné suite à sa consommation élevée de caféine ? Justifier.



Illustrations de David GÉRAUD (mars 2010)

FICHE REPONSE
A COMPLETER PENDANT LE TP ET A DONNER EN FIN DE TP

| | | |
|---------------|----------------|--------|
| NOM Prénom | Appréciation : | Note : |
|---------------|----------------|--------|

1. Extraction de la caféine

1.1. Elaboration d'un protocole d'extraction :

Solvant extracteur choisi :

Justification du choix du solvant :

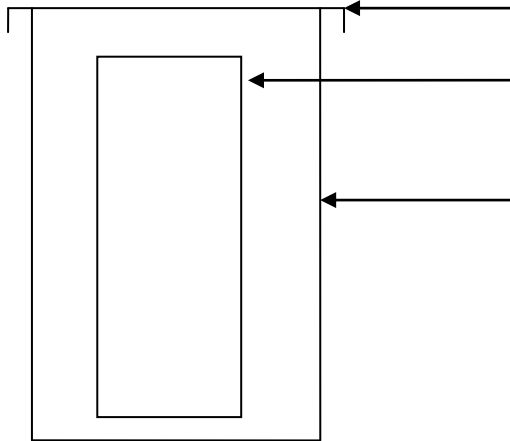
Nom de la verrerie utilisée :

1.2. Manipulation :

La phase organique est située au dessous/ au dessus (entourer la bonne réponse) de la phase aqueuse car

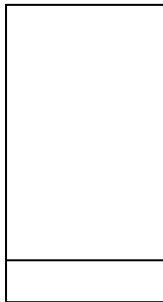
2. Identification de la caféine par chromatographie sur couche mince

2.1. Elaboration d'un protocole :



2.3. Interprétation

2.3.a. Schématiser le chromatogramme obtenu :
 (Compléter ci-dessous)



| |
|--|
| Barème/8,5 |
| /0,5 |
| /1 |
| /0,5 |
| /0,5 (0,25+0,25) |
| /1,25 (0,25 pt/réponse) |
| (choix des dépôts évalué dans la grille) |
| /0,5 |

2.3.b. Interprétation du chromatogramme :

/1

2.3.c. Calcul du rapport frontal : $R_f =$

/1

2.3.d. Comment est la solubilité de la caféine dans l'éluant ? :

/0,5

2.4. Lecture d'une étiquette :

SUPRADYN BOOST 20

Comprimé effervescent, complément alimentaire tonique et neurostimulant.

Arôme acérola, édulcoré à l'aspartame et à l'acésulfame de potassium.

- Indications : tonus physique, tonus mental, performance cognitive. Adulte.
- Conseils d'utilisation : 1 comprimé par jour à dissoudre dans un grand verre d'eau, à prendre de préférence le matin après le repas.
- Contre-indications : nourrisson, enfant, grossesse, allaitement.
- Précautions : seule une alimentation variée et équilibrée permet un bon équilibre nutritionnel. Tenir hors de portée des enfants. Ne pas dépasser la dose journalière recommandée. Contient une source de phénylalanine. Présence de caféine.
- Composition : vitamine B1 1,4 mg, vitamine B2 1,6 mg, vitamine B3 18 mg, vitamine B5 6 mg, vitamine B6 2 mg, vitamine B8 0,15 mg, vitamine B9 200 mcg, vitamine B12 1 mcg, vitamine C 60 mg, calcium 100 mg, Mg 100 mg, Zn 9,5 mg, extrait sec de guarana (maltodextrine, extrait concentré de guarana, caféine anhydre) 222,22 mg dont caféine 40 mg, agents effervescents acide citrique anhydre, hydrogénocarbonate de Na et sulfate de Mg dihydraté, agents de charge carbonate de Ca, carbonate de Mg, arôme acérola, colorant poudre de jus de betterave, agents de charge mannitol, édulcorants aspartame et acésulfame de K, agents antimoussants Dub Hydrolub (mannitol, palmitate de saccharose, polysorbate 80, siméthicone), siméthicone, polysorbate 60, excipients qsp un comprimé.
- Conditionnement : tube plastique de 20 comprimés, étui carton.

2.4.a. Relever sur l'étiquette de « Supradyn Boost® », la teneur en caféine apportée par un comprimé effervescent.

/0,25

2.4.b. En déduire la quantité de matière en mol de caféine dans un comprimé.
On donne la formule brute de la caféine $C_8H_{10}N_4O_2$ et les masses molaires atomiques en $g \cdot mol^{-1}$ suivantes : $M_H = 1,0$; $M_C = 12,0$; $M_N = 14,0$; $M_O = 16,0$

/1













2.4.c. En déduire le nombre N de molécules de caféine dans un comprimé de « Supradyn Boost® ».
On donne le nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} mol^{-1}$

/0,5

GRILLE D'ÉVALUATION DURANT LA SEANCE

| | Binôme | | | | |
|---|---|-----|-----|-----|-----|
| | Poste | 1 | 2 | 3 | 4 |
| | Tenue personnelle : Blouse fermée ; cheveux attachés... | * | * | * | * |
| PROTOCOLE POUR L' EXTRACTION | | | | | |
| Observation en continu | Choix de la verrerie : ampoule à décanter et éprouvette graduée | ** | ** | ** | ** |
| | Introduction sans pertes des solutions dans l'ampoule à décanter | ** | ** | ** | ** |
| | Agitation correcte de l'ampoule à décanter (ampoule retournée et dégazage) | *** | *** | *** | *** |
| EXTRACTION DE LA PHASE ORGANIQUE | | | | | |
| Appel n°1 | Séparation correcte des deux phases | * | * | * | * |
| | Choix de la bonne phase (le bécher recouvert du verre de montre contient bien la caféine extraite par le solvant) | ** | ** | ** | ** |
| REALISATION DE LA CCM | | | | | |
| Appels n°2 et n° 3 | Choix des dépôts à réaliser | ** | ** | ** | ** |
| | Manipulation soignée de la plaque | * | * | * | * |
| | Trait de base correct (silice non endommagée et éluant plus bas) | ** | ** | ** | ** |
| | Qualité du dépôt (gouttes bien espacées, dépôt suffisant, changement de pique olive pour chaque prélèvement...) | ** | ** | ** | ** |
| | Positionnement correct de la plaque, immobilité pendant l'élution et couvercle sur la cuve | ** | ** | ** | ** |
| Observation en continu | Front du solvant marqué | * | * | * | * |
| | Révélation sous UV | * | * | * | * |
| ORGANISATION DE LA PAILLASSE | | | | | |
| | Zone bien dégagée et paille propre et rangée en fin de TP | * | * | * | * |
| Note / 11,5 | Chaque (*) compte 0,5 point | | | | |

FICHE TECHNIQUE : QUELQUES PROPRIETES DE SOLVANTS EXTRACTEURS

| Solvant | Dichlorométhane | Benzène | Éthanol | Chloroforme | Trichloro-éthylène | Cyclohexane | Acétate d'éthyle |
|---|---|--|--|---|--|--|---|
| Solubilité de la caféine dans le solvant | Facilement soluble | Partiellement soluble | Partiellement soluble | Facilement 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 | Non miscible |
| Densité des solvants par rapport à l'eau | 1,3 | 0,88 | 1,03 | 1,48 | 1,46 | 0,78 | 0,92 |
| Sécurité |  Xn |  T  F |  F |  Xn |  T  F |  Xn  F  N |  Xi  F |
| Phrases de risques | R40 | R : 11, 36/38, 45, 46, 48/23/24/25, 65. | R11 | R : 22, 38, 40, 48/20/22, | R : 36/38 45, 52/53 67 | R : 11, 38, 50/53, 65, 67. | R : 11, 36, 66, 67. |

R11 : Facilement inflammable.

R12 : Extrêmement inflammable.

R19 : Peut former des peroxydes explosifs.

R22 : Nocif en cas d'ingestion.

R36 : Irritant pour les yeux.

R36/38 : Irritant pour les yeux et la peau.

R38 : Irritant pour la peau

R40 : Effet cancérigène (risque de provoquer le cancer) suspecté.

R45 : Peut provoquer le cancer.

R46 : Peut provoquer des altérations génétiques héréditaires.

R48/20/22 : Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par ingestion.

R48/23/24/25 : Toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.

R50/53 : Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

R65 : Nocif : peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion.

R66 : L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.

R67 : L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges.

