Chimie et alimentation

Bac S 2015 Antilles-Guyane rattrapage (ancien programme) · Exercice 2 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Justifier que l'alanine soit un acide aminé.

La molécule d'alanine porte deux groupes caractéristiques :

- un groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$ (fonction acide carboxylique) ;
- un groupe amino $-\mathrm{NH_2}$ (fonction amine).

L'alanine possède à la fois un groupe carboxyle et un groupe amino : c'est un acide aminé.

PIÈGE
Citer les groupes sans les nommer, ou confondre amine et amide : ici l'azote n'est pas lié au carbone du groupe $\mathrm{C{=}O}$, il s'agit bien d'une amine.

1.2 Justifier que l'alanine possède des stéréoisomères, donner une représentation de Cram de chacun et préciser la relation (énantiomérie ou diastéréoisomérie) qui les lie.

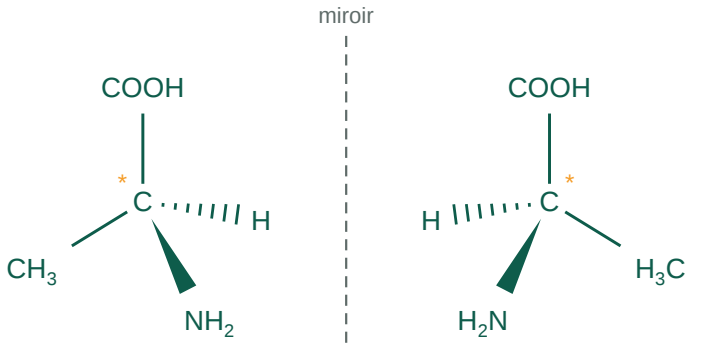
L'atome de carbone central est lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents : $-\mathrm{H}$, $-\mathrm{CH_3}$, $-\mathrm{NH_2}$ et $-\mathrm{COOH}$. C'est un atome de carbone asymétrique, et c'est le seul de la molécule.

La molécule est donc chirale : elle existe sous deux configurations, images l'une de l'autre dans un miroir plan et non superposables (voir les représentations de Cram).

L'alanine a un seul carbone asymétrique : elle possède deux stéréoisomères, qui sont des **énantiomères**.

COMPRENDRE
Chiralité, carbone asymétrique, énantiomères et représentation de Cram ne figurent plus au programme actuel de spécialité de Terminale : cette question relève de l'ancien programme.

MÉTHODE
Pour dessiner l'énantiomère : garder deux liaisons dans le plan, puis soit tracer l'image dans un miroir, soit échanger deux des quatre substituants. Trait plein en coin : vers l'avant ; hachures : vers l'arrière.



1.2 · Les deux stéréoisomères de l'alanine en représentation de Cram (C* : carbone asymétrique)

2.1 Identifier, en justifiant, les sites donneurs et accepteurs de doublets d'électrons dans les molécules de glucose et d'alanine représentées dans le mécanisme.

Données utiles électronégativités : H : 2,2 ; C : 2,6 ; N : 3,0 ; O : 3,4

Glucose (R_1-CHO). L'oxygène est plus électronégatif que le carbone ($3{,}4 > 2{,}6$) : la liaison $C=O$ est polarisée, le carbone porte une charge partielle δ^+. Cet atome de carbone, appauvri en électrons, est un site **accepteur** de doublet. L'atome d'oxygène, qui porte deux doublets non liants et une charge partielle δ^-, est un site donneur.

Alanine (R_2-NH_2). L'atome d'azote porte un doublet non liant et, plus électronégatif que l'hydrogène ($3{,}0 > 2{,}2$), une charge partielle δ^- : c'est un site **donneur** de doublet. Les atomes d'hydrogène liés à l'azote, porteurs d'une charge δ^+, sont des sites accepteurs.

Sites mis en jeu dans l'étape 1 : l'azote de l'alanine (donneur) et le carbone du groupe carbonyle du glucose (accepteur).

MÉTHODE
Site donneur : atome portant un doublet non liant ou une charge négative (entière ou partielle), ou liaison multiple. Site accepteur : atome portant une charge positive, entière ou partielle, repérée en comparant les électronégativités.

2.2 Recopier et compléter les étapes 1 et 3 avec une ou plusieurs flèches courbes.

Étape 1. Une liaison $N-C$ se forme : une flèche part du doublet non liant de l'azote et pointe vers le carbone accepteur. Le carbone ne peut pas porter cinq liaisons : une seconde flèche part de la double liaison $C=O$ et pointe vers l'oxygène, qui gagne un doublet non liant et une charge négative.

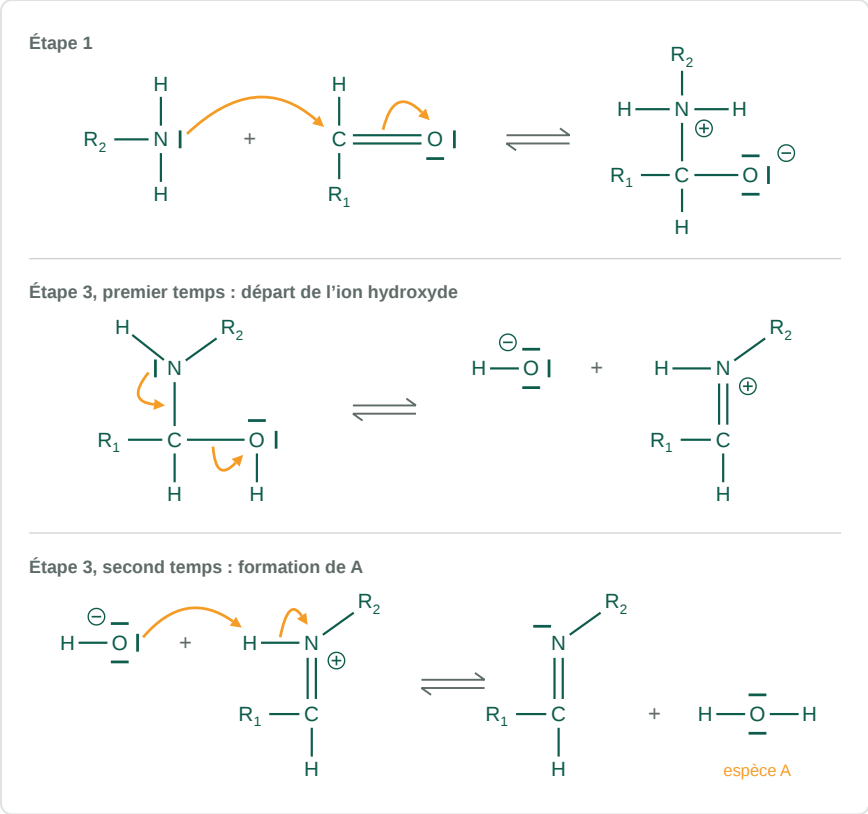
Étape 3. La liaison $C=N$ se forme et la liaison $C-O$ se rompt. On peut la décrire en deux temps :

- le doublet non liant de l'azote vient former la double liaison $C=N$, tandis que le doublet de la liaison $C-O$ bascule sur l'oxygène : un ion hydroxyde HO^- est libéré ;
- un doublet non liant de l'ion hydroxyde capte l'atome d'hydrogène lié à l'azote, et le doublet de la liaison $N-H$ revient sur l'azote.

Chaque flèche courbe part d'un doublet (non liant ou liant) et pointe vers l'atome accepteur ou vers la liaison formée : voir le schéma.

PIÈGE
Une flèche courbe représente le déplacement d'un doublet d'électrons, jamais celui d'un atome : elle part toujours d'un doublet (site donneur) et arrive sur le site accepteur. La tracer dans l'autre sens fait perdre les points.

COMPRENDRE
Vérification utile : après chaque étape, compter les doublets autour de chaque atome (quatre pour C, N et O) et contrôler que la charge totale est conservée.



2.2 · Étapes 1 et 3 complétées : les flèches courbes sont en orange

2.3 Donner la formule de l'espèce chimique A intervenant dans l'étape 3.

Au cours de l'étape 3, le réactif $R_1-CH(OH)-NH-R_2$ donne $R_1-CH=N-R_2$ et l'espèce A. Par conservation des éléments et de la charge, A contient le groupe OH perdu par le carbone et l'atome H perdu par l'azote, et elle est neutre.

L'espèce A est l'eau : H_2O.

1 (Partie II) Avant chaque analyse, les tubes à essais sont plongés dans un bain eau-glace. Quel est le rôle de cette opération ?

La température est un facteur cinétique : en refroidissant brutalement le mélange, on ralentit très fortement la transformation, qui est pratiquement stoppée. C'est une trempe.

Le bain eau-glace fige le système dans l'état qu'il avait à la sortie du bain-marie : l'absorbance mesurée correspond bien à la durée de chauffage choisie.

2 (Partie II) Justifier qualitativement que des mesures d'absorbance permettent de suivre l'évolution de la « réaction » de Maillard.

La « réaction » forme des mélanoïdines, de couleur jaune-orangé : elles absorbent donc dans le violet-bleu, domaine de la couleur complémentaire, auquel appartient la longueur d'onde de réglage (420 nm). Le glucose et l'alanine, incolores, n'absorbent pas à cette longueur d'onde.

Plus la transformation est avancée, plus le mélange contient de mélanoïdines, plus il est coloré et plus son absorbance est grande.

L'absorbance à 420 nm augmente avec la quantité de mélanoïdines formées : elle renseigne sur l'avancement de la « réaction ».

COMPRENDRE
La question est qualitative. Les mélanoïdines étant décrites comme insolubles, on ne peut pas affirmer que A est proportionnelle à leur concentration (loi de Beer-Lambert) : on retient seulement que A croît avec l'avancement.

3 (Partie II) À l'aide des résultats expérimentaux, déterminer en justifiant les facteurs qui influent sur la « réaction » de Maillard et décrire leurs actions.

Expérience 1 : la température. Pour une même durée de chauffage (80 min), l'absorbance est quasi nulle jusqu'à 40 °C, vaut environ 0,4 à 80 °C et 1,7 à 120 °C. Plus la température est élevée, plus la transformation est rapide.

Expérience 2 : le pH. À 80 °C, après 80 min, $A \approx 0{,}55$ à pH = 7,8 contre $A \approx 0{,}06$ à pH = 4,8. La transformation est bien plus rapide en milieu basique qu'en milieu acide.

Expérience 3 : la teneur en eau. Les quantités de réactifs sont fixées ; seul le volume d'eau change. L'absorbance passe par un maximum net ($A \approx 1{,}5$) pour $V_{\text{eau}} = 0{,}15$ mL. Sans eau, la transformation ne se fait pratiquement pas ($A \approx 0$) ; avec beaucoup d'eau, les réactifs sont dilués et elle est lente ($A \approx 0{,}1$ pour 1,00 mL).

Trois facteurs : la température (qui accélère la réaction), le pH (réaction plus rapide en milieu basique) et la teneur en eau (il en faut un peu, avec un optimum, mais pas trop).

COMPRENDRE
Au-delà de l'optimum, on retrouve le facteur cinétique « concentration des réactifs » : plus de solvant, donc des réactifs plus dilués et moins de chocs efficaces par unité de temps.

MÉTHODE
Pour attribuer un effet à un facteur, comparer des mesures où ce facteur est le seul à varier, puis citer des valeurs lues sur le graphique : une affirmation sans valeur n'est pas une justification.

4 (Partie II) Déterminer les masses des réactifs et d'eau à prélever pour réaliser le mélange équimolaire et avoir une réaction optimale à 80 °C. Déterminer le pourcentage massique d'eau.

Données utiles $n = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol de chaque réactif ; $M_{\text{glucose}} = 180\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{alanine}} = 89\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\rho = 1{,}0\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; optimum de l'expérience 3 : $V_{\text{eau}} = 0{,}15$ mL

Masses des réactifs, avec $m = n \times M$:

$m_{\text{glucose}} = 2{,}0 \times 10^{-3} \times 180 = 0{,}36$ g $\qquad$ $m_{\text{alanine}} = 2{,}0 \times 10^{-3} \times 89 = 0{,}18$ g

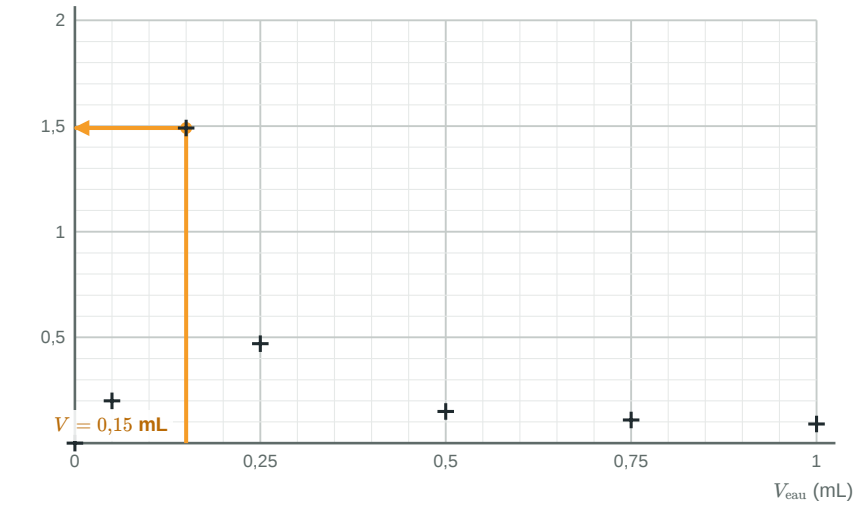
D'après l'expérience 3, la réaction est optimale à 80 °C pour $V_{\text{eau}} = 0{,}15$ mL, soit :

$m_{\text{eau}} = \rho \times V_{\text{eau}} = 1{,}0 \times 0{,}15 = 0{,}15$ g

Pourcentage massique d'eau dans le mélange :

$$w = \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{glucose}} + m_{\text{alanine}} + m_{\text{eau}}} = \frac{0{,}15}{0{,}36 + 0{,}18 + 0{,}15} = 0{,}22$$

$m_{\text{glucose}} = 0{,}36$ g ; $m_{\text{alanine}} = 0{,}18$ g ; $m_{\text{eau}} = 0{,}15$ g ; le mélange contient environ 22 % d'eau en masse.



4 · Expérience 3 : l'absorbance est maximale pour 0,15 mL d'eau

PIÈGE

Diviser la masse d'eau par la seule masse des réactifs (on trouverait 28 %) : un pourcentage massique se rapporte à la masse totale du mélange, eau comprise.

COMPRENDRE

Deux chiffres significatifs, comme n, ρ et le volume lu. « Équimolaire » signifie mêmes quantités de matière, pas mêmes masses : il faut deux fois plus de glucose en masse.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$2.0 \times 10^{-3} \times 180$ ≈ 0.36

$2.0 \times 10^{-3} \times 89$ ≈ 0.178

$\frac{0.15}{0.36 + 0.18 + 0.15}$ ≈ 0.2173913

5 (Partie II) À l'aide du mécanisme, expliquer pourquoi la « réaction » de Maillard est favorisée par un pH supérieur à 11. Puis (Partie III, conclusion) expliquer pourquoi un aliment doré à la poêle n'a ni le même aspect ni le même goût que le même aliment cuit à la vapeur.

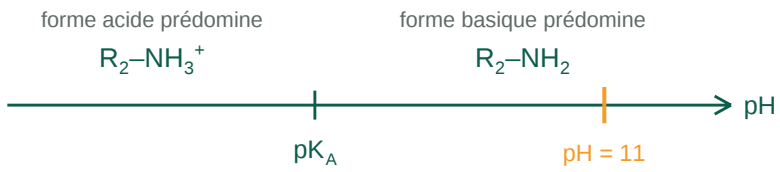
Question 5. Dans l'étape 1, l'alanine intervient par le doublet non liant de son atome d'azote, site donneur. Or le groupe amino est une base : il appartient au couple $R_2-NH_3^+$ / R_2-NH_2. Pour $pH < pK_A$, la forme acide $R_2-NH_3^+$ prédomine : son azote n'a plus de doublet non liant et ne peut plus attaquer le carbone du glucose. Pour $pH > pK_A$, la forme basique R_2-NH_2 prédomine.

À pH supérieur à 11, valeur située au-dessus du pK_A du couple, l'amine est presque entièrement sous la forme R_2-NH_2, seule capable de réaliser l'étape 1 : la réaction est favorisée.

Partie III : conclusion. À la poêle, la surface de l'aliment est portée à une température élevée (proche de 180 °C) et elle se dessèche : température haute et faible teneur en eau rendent la « réaction » de Maillard rapide. Il se forme beaucoup de mélanoïdines, d'où la couleur dorée, et les arômes produits sont ceux des hautes températures (tableau : pour l'alanine, « sucre brûlé » à 180 °C au lieu de « caramel » à 100 °C).

À la vapeur, la température reste voisine de 100 °C et l'aliment est gorgé d'eau : la « réaction » est lente, peu de mélanoïdines se forment, l'aliment reste pâle et développe d'autres arômes, moins marqués.

Le pH joue aussi : un aliment acidifié (citron, vinaigre) brunit moins, et le tableau montre que l'arôme obtenu dépend du pH.



5 · Diagramme de prédominance du couple de l'amine

PIÈGE
Dans la conclusion, se contenter de « la poêle chauffe plus ». Il faut relier chaque observation (aspect, goût) à un facteur établi dans l'exercice : température, teneur en eau, tableau des arômes.

COMPRENDRE
Le sujet ne donne pas le pK_A : le diagramme de prédominance sert seulement à raisonner. L'expérience 2 va dans le même sens : la réaction est plus rapide à pH = 7,8 qu'à pH = 4,8.