Boissons énergisantes ou énergétiques

Bac S 2019 Antilles-Guyane rattrapage (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Quelles différences de composition chimique existe-t-il entre boisson énergisante et boisson énergétique ?

D'après le tableau, la boisson énergisante A contient des stimulants (caféine, taurine, glucuronolactone), des vitamines du groupe B et beaucoup de sucre (10,8 g pour 100 mL).

Les boissons énergétiques B et C ne contiennent aucun de ces stimulants. Elles sont environ deux fois moins sucrées (4,1 g et 5,7 g pour 100 mL) et apportent des sels minéraux ; la boisson C contient en plus des acides α-aminés et d'autres vitamines (C et B1).

Seule la boisson énergisante contient des stimulants et elle est plus sucrée ; seules les boissons énergétiques apportent des sels minéraux (et des acides α-aminés pour C).

MÉTHODE
Pour comparer à partir d'un tableau, procéder ligne par ligne et citer les valeurs : ce qui est présent d'un seul côté, puis ce qui est présent des deux côtés en quantités différentes.

1.2 Quel volume de boisson énergisante A un jeune adulte peut-il consommer par jour sans risque pour sa santé ? Commenter et expliquer pourquoi ces boissons font l'objet d'une surveillance.

Données utiles pour 100 mL de A : caféine 32 mg, taurine 400 mg, glucuronolactone 240 mg ; DJA : taurine 3, caféine 5, glucuronolactone 17 à 34 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{jour}^{-1}$

Hypothèse : le jeune adulte a une masse $m = 70$ kg.

Pour chaque espèce, la masse maximale par jour est $m_{\max} = \text{DJA} \times m$. Comme 100 mL de boisson en contiennent la masse m_A, le volume correspondant est

$$V = \frac{\text{DJA} \times m}{m_A} \times 100 \text{ mL}$$

- Taurine : $m_{\max} = 3 \times 70 = 210$ mg, donc $V = \frac{210}{400} \times 100 \approx 53$ mL.
- Caféine : $m_{\max} = 5 \times 70 = 350$ mg, donc $V = \frac{350}{32} \times 100 \approx 1{,}1 \times 10^3$ mL, soit 1,1 L.
- Glucuronolactone (valeur basse de la DJA) : $m_{\max} = 17 \times 70 = 1\,190$ mg, donc $V = \frac{1\,190}{240} \times 100 \approx 5{,}0 \times 10^2$ mL.

Les trois limites doivent être respectées en même temps : c'est la taurine, atteinte la première, qui fixe le volume.

Commentaire : ce volume est très faible, à peine quelques gorgées. Un consommateur dépasse donc très facilement la dose admissible en taurine, et celle en glucuronolactone dès un demi-litre. Ce dépassement courant, ajouté aux 257 cas d'effets indésirables signalés (cardiovasculaires, neurologiques…), justifie la surveillance de ces boissons.

$V_{\max} \approx 50$ mL de boisson A par jour pour un adulte de 70 kg, limite imposée par la taurine.

PIÈGE
S'arrêter à la caféine parce qu'elle est le stimulant le plus connu. Il faut calculer le volume pour chacune des trois espèces et retenir le plus petit.

COMPRENDRE
La DJA de la taurine n'a qu'un chiffre significatif et la masse de 70 kg est une estimation : seul l'ordre de grandeur compte, environ 50 mL. Une canette usuelle de 250 mL apporte près de cinq fois la dose admissible en taurine.

MÉTHODE
Question ouverte : annoncer l'hypothèse (masse corporelle), écrire la relation littérale, traiter chaque espèce, conclure par la plus contraignante, puis commenter en reliant le résultat au texte.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{3 \times 70}{400} \times 100 \approx 52.5$

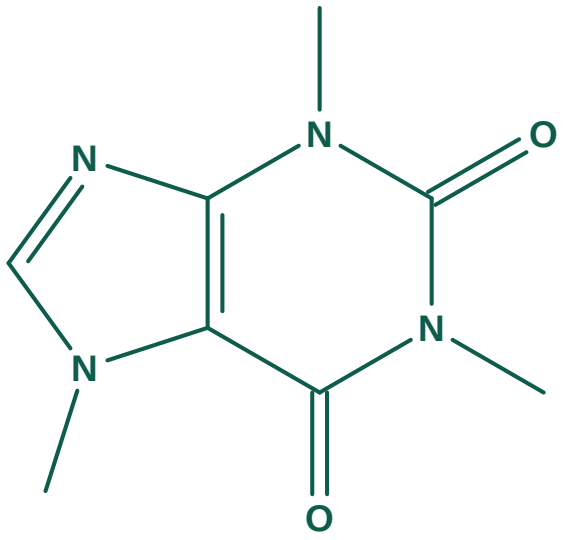
$\frac{5 \times 70}{32} \times 100 \approx 1093.75$

$\frac{17 \times 70}{240} \times 100 \approx 495.8333$

2.1 Dessiner la caféine en utilisant un autre mode de représentation dont on précisera le nom.

On utilise la formule topologique : la chaîne carbonée est une ligne brisée, chaque sommet ou extrémité libre représente un atome de carbone, et les atomes d'hydrogène liés aux carbones ne sont pas écrits. Les atomes N et O restent écrits.

Formule topologique de la caféine : voir la figure.



2.1 · Formule topologique de la caféine

PIÈGE

Oublier un groupe méthyle : il y en a trois, chacun représenté par un simple trait partant d'un atome d'azote. Vérifier aussi les quatre doubles liaisons (deux $C{=}O$, une $C{=}C$, une $C{=}N$).

MÉTHODE

Pour contrôler une formule topologique, recompter les atomes : la caféine doit garder 8 atomes de carbone, 4 d'azote et 2 d'oxygène, soit $C_8H_{10}N_4O_2$.

2.2 Prévoir le nombre de signaux du spectre RMN de la caféine ainsi que leurs multiplicités, en justifiant.

Des protons équivalents (même environnement chimique) donnent un seul signal. La caféine possède quatre groupes de protons équivalents :

- les trois protons de chacun des trois groupes CH_3, liés à trois atomes d'azote d'environnements différents (trois groupes) ;
- le proton du groupe CH du cycle à cinq atomes.

Multiplicité : un groupe de protons ayant n protons voisins (portés par les atomes de carbone voisins) donne un signal à $n+1$ pics. Ici, chaque groupe est lié à un atome d'azote ou entouré d'atomes sans hydrogène : $n=0$ pour tous.

Le spectre RMN comporte 4 signaux, tous des singulets.

PIÈGE
Regrouper les trois CH_3 en un seul signal. Ils ne sont pas équivalents : leurs atomes d'azote n'ont pas les mêmes voisins dans la molécule.

COMPRENDRE
La courbe d'intégration donnerait des sauts dans les rapports 3, 3, 3 et 1, proportionnels au nombre de protons de chaque groupe.

COMPRENDRE
La spectroscopie RMN du proton figurait au programme de Terminale S ; elle n'est plus au programme actuel de la spécialité physique-chimie.

2.3 Montrer que le spectre infrarouge de la figure 1 peut être celui de la caféine.

Données utiles table infrarouge : $C{=}O$ amide 1650 - 1740 cm^{-1} (forte) ; $C{=}C$ 1620 - 1690 cm^{-1} ; $C{-}H$ 2900 - 3100 cm^{-1}

La caféine possède des liaisons $C{=}O$ de type amide (carbone lié à un azote), une liaison $C{=}C$ et des liaisons $C{-}H$. Elle n'a aucune liaison $O{-}H$ ni $N{-}H$.

Sur le spectre, on repère :

- des bandes fortes entre 1650 et 1700 cm^{-1} : liaisons $C{=}O$ amide (la liaison $C{=}C$ absorbe dans la même zone) ;
- une bande forte vers 2950 cm^{-1} : liaisons $C{-}H$;
- aucune bande forte au-delà de 3100 cm^{-1} : pas de liaison $O{-}H$ ni $N{-}H$.

Les bandes présentes et absentes correspondent aux liaisons de la caféine : le spectre peut être le sien.

PIÈGE
L'axe des nombres d'onde est gradué de droite à gauche et son échelle change à 2000 cm^{-1}. Une bande est un creux de transmittance, pas un sommet.

MÉTHODE
Lister d'abord les liaisons de la molécule, puis chercher chaque bande dans le spectre. L'absence d'une bande attendue ailleurs (ici $O{-}H$ et $N{-}H$) est aussi un argument.

2.4 La spectroscopie infrarouge permet-elle de distinguer la caféine de la taurine ? Argumenter.

La taurine possède des liaisons $O{-}H$, $N{-}H$ (amine) et $S{=}O$, mais aucune liaison $C{=}O$. Son spectre présenterait donc :

- des bandes au-delà de 3100 cm^{-1} (liaisons $N{-}H$ entre 3100 et 3500 cm^{-1}, bande large de la liaison $O{-}H$), absentes du spectre de la caféine ;
- une bande entre 1200 et 1350 cm^{-1} due aux liaisons $S{=}O$;
- aucune bande forte entre 1650 et 1740 cm^{-1}, alors que la caféine en présente (liaisons $C{=}O$).

Oui : les deux molécules n'ont pas les mêmes liaisons, leurs spectres infrarouges sont nettement différents.

COMPRENDRE
Le critère le plus sûr est la zone 1650 - 1740 cm^{-1}. En dessous de 1500 cm^{-1}, les bandes sont nombreuses pour toute molécule : la bande $S{=}O$ seule serait un argument fragile.

3.1 Justifier que la leucine, l'isoleucine et la valine appartiennent à la famille des acides α-aminés.

Chacune des trois molécules possède un groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$ (fonction acide carboxylique) et un groupe amino $-\mathrm{NH_2}$ (fonction amine).

Dans les trois cas, le groupe $-\mathrm{NH_2}$ est porté par l'atome de carbone voisin de celui du groupe carboxyle, appelé carbone α.

Un groupe $-\mathrm{COOH}$ et un groupe $-\mathrm{NH_2}$ portés par le même atome de carbone : ce sont des acides α-aminés.

PIÈGE
Citer les deux groupes ne justifie que « acide aminé ». Le α précise la position : le groupe amino est sur le carbone directement lié au groupe carboxyle.

3.2.1 Donner la formule semi-développée de l'acide éthanoïque et de l'ion éthanoate, puis établir sur un axe gradué en pH les domaines de prédominance de ce couple.

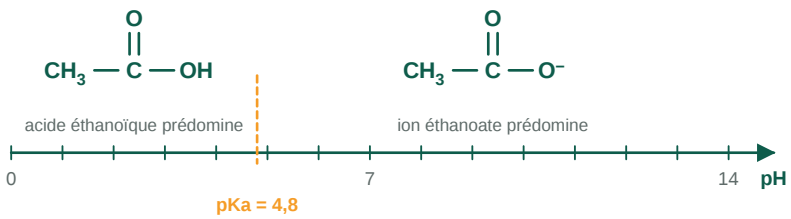
Données utiles $\mathrm{p}K_a = 4{,}8$ pour le couple de l'acide éthanoïque

Acide éthanoïque : $\mathrm{CH_3-COOH}$; base conjuguée, ion éthanoate : $\mathrm{CH_3-COO^-}$. Les formules semi-développées, avec la double liaison C=O apparente, sont tracées sur la figure.

Pour $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_a$, la forme acide prédomine ; pour $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_a$, c'est la forme basique.

$\mathrm{CH_3-COOH}$ prédomine pour $\mathrm{pH} < 4{,}8$; $\mathrm{CH_3-COO^-}$ prédomine pour $\mathrm{pH} > 4{,}8$.

COMPRENDRE
Cela vient de $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\dfrac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{AH}]}$: si $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_a$, le logarithme est négatif, donc $[\mathrm{AH}] > [\mathrm{A^-}]$.



3.2.1 · Formules semi-développées et diagramme de prédominance du couple acide éthanoïque / ion éthanoate

3.2.2 Identifier, sur le diagramme de distribution, la courbe de l'ion méthylammonium et celle de la méthylamine, puis déterminer le $\mathrm{p}K_a$ du couple en explicitant la démarche.

L'ion méthylammonium $\mathrm{CH_3NH_3^+}$ est l'acide du couple : il prédomine en milieu acide. Sa courbe est celle qui vaut 100 % aux faibles pH puis décroît : la courbe en pointillés.

La méthylamine $\mathrm{CH_3NH_2}$ est la base : sa courbe part de 0 % et atteint 100 % aux pH élevés. C'est la courbe en tirets.

Au croisement des deux courbes, chaque forme représente 50 % : $[\mathrm{CH_3NH_3^+}] = [\mathrm{CH_3NH_2}]$, donc

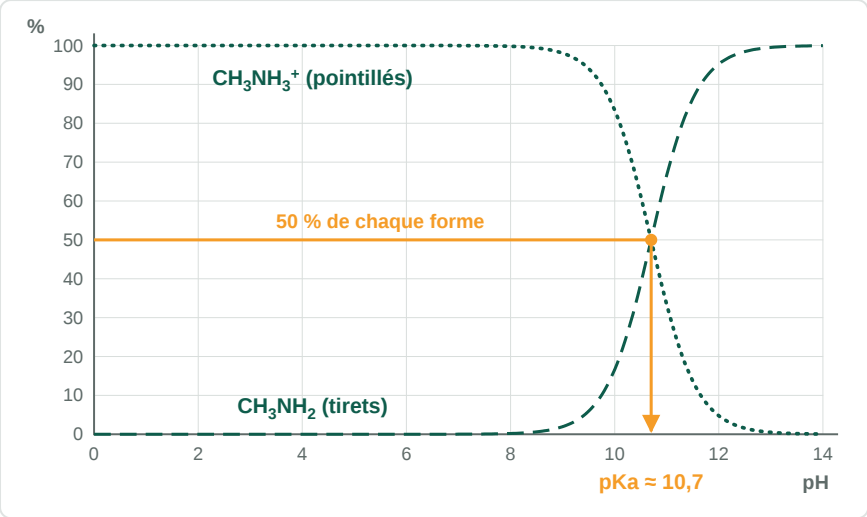
$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\frac{[\mathrm{CH_3NH_2}]}{[\mathrm{CH_3NH_3^+}]} = \mathrm{p}K_a + \log 1 = \mathrm{p}K_a$$

On lit l'abscisse du point de croisement.

Pointillés : $\mathrm{CH_3NH_3^+}$; tirets : $\mathrm{CH_3NH_2}$; $\mathrm{p}K_a \approx 10{,}7$.

COMPRENDRE
La graduation est de 2 unités de pH par intervalle : la lecture est précise à environ 0,2 près. Toute valeur comprise entre 10,5 et 11 est acceptable.

MÉTHODE
Sur un diagramme de distribution, le $\mathrm{p}K_a$ est l'abscisse du point où les deux courbes se coupent, à 50 %. Tracer l'horizontale à 50 % puis descendre à la verticale.



3.2.2 · Diagramme de distribution du sujet, avec la lecture du pKa au croisement des courbes

3.2.3 Associer les deux valeurs de $\mathrm{p}K_a$ de la valine aux deux couples acide/base correspondants.

Données utiles $\mathrm{p}K_{A1} = 2{,}3$; $\mathrm{p}K_{A2} = 9{,}7$; acide éthanoïque : 4,8 ; méthylammonium : 10,7 (3.2.2)

Par analogie, le groupe carboxyle se comporte comme l'acide éthanoïque ($\mathrm{p}K_a$ faible, 4,8) et le groupe amino comme la méthylamine ($\mathrm{p}K_a$ élevé, 10,7).

- $\mathrm{p}K_{A1} = 2{,}3$: couple du groupe carboxyle, $-\mathrm{COOH}$ / $-\mathrm{COO}-$.
- $\mathrm{p}K_{A2} = 9{,}7$: couple du groupe amino, $-\mathrm{NH_3}^+$ / $-\mathrm{NH_2}$.

En notant R le groupe $(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{CH}^-$, les trois formes de la valine sont :

- cation $\mathrm{AH_2}^+$: $\mathrm{R-CH(NH_3}^+\mathrm{)-COOH}$;
- amphion $\mathrm{AH}^\pm$: $\mathrm{R-CH(NH_3}^+\mathrm{)-COO}^-$;
- anion A^- : $\mathrm{R-CH(NH_2)-COO}^-$.

$\mathrm{p}K_{A1} = 2{,}3$: couple $\mathrm{AH_2}^+$ / $\mathrm{AH}^\pm$ (groupe carboxyle) ; $\mathrm{p}K_{A2} = 9{,}7$: couple $\mathrm{AH}^\pm$ / A^- (groupe amino).

COMPRENDRE
L'amphion (ou zwitterion) porte une charge $+$ et une charge $-$: il est globalement neutre. Il est la base du premier couple et l'acide du second : c'est une espèce amphotère.

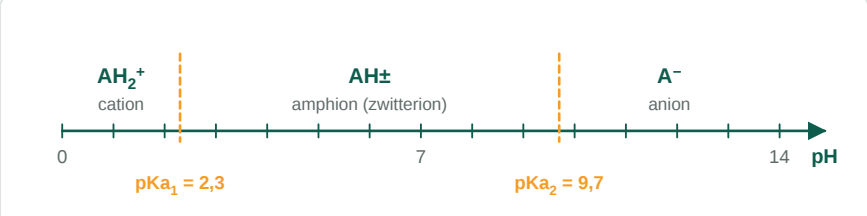
3.2.4 Établir sur un axe gradué en pH les domaines de prédominance des trois formes associées à la valine.

Données utiles $\mathrm{p}K_{A1} = 2{,}3$; $\mathrm{p}K_{A2} = 9{,}7$; formes $\mathrm{AH_2}^+$, $\mathrm{AH}^\pm$, A^- (3.2.3)

Chaque $\mathrm{p}K_a$ sépare les domaines de l'acide (à gauche) et de la base (à droite) du couple correspondant.

$\mathrm{AH_2}^+$ prédomine pour $\mathrm{pH} < 2{,}3$; $\mathrm{AH}^\pm$ pour $2{,}3 < \mathrm{pH} < 9{,}7$; A^- pour $\mathrm{pH} > 9{,}7$.

PIÈGE
Placer la molécule neutre $\mathrm{R-CH(NH_2)-COOH}$ sur le diagramme : cette forme ne prédomine à aucun pH. Entre les deux $\mathrm{p}K_a$, c'est l'amphion qui prédomine.



3.2.4 · Diagramme de prédominance des trois formes de la valine

3.2.5 Déterminer la forme prédominante de la valine dans la boisson C, de pH voisin de 7,5.

Le pH de la boisson C vérifie $\mathrm{p}K_{A1} < \mathrm{pH} < \mathrm{p}K_{A2}$, car $2{,}3 < 7{,}5 < 9{,}7$. D'après le diagramme de la question 3.2.4, on se trouve dans le domaine de l'amphion.

Dans la boisson C, la valine est majoritairement sous forme d'amphion $(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{CH}-\mathrm{CH}(\mathrm{NH_3}^+)-\mathrm{COO}^-$.