Boissons énergétiques ou énergisantes

Bac S 2020 Polynésie (ancien programme) · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

1.1.1 Donner la représentation topologique du glucose et du fructose. Entourer les groupes caractéristiques présents dans chaque molécule et nommer les familles de fonctions associées.

Les deux molécules ont une chaîne de six atomes de carbone (voir les formules ci-dessous).

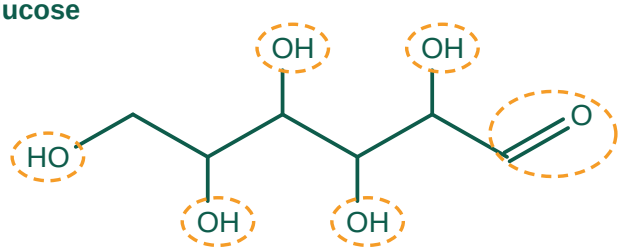
- Glucose : cinq groupes hydroxyle $-\mathrm{OH}$ (famille des alcools) et un groupe carbonyle $\mathrm{C{=}O}$ en bout de chaîne, porté par $-\mathrm{CHO}$ (famille des aldéhydes).
- Fructose : cinq groupes hydroxyle $-\mathrm{OH}$ (famille des alcools) et un groupe carbonyle $\mathrm{C{=}O}$ à l'intérieur de la chaîne (famille des cétones).

Glucose : alcool (5 fois) et aldéhyde. Fructose : alcool (5 fois) et cétone.

PIÈGE
Le même groupe carbonyle donne deux familles : aldéhyde si le carbone porte un H (bout de chaîne), cétone s'il est lié à deux carbones. Nommer seulement « carbonyle » ne répond pas à la question.

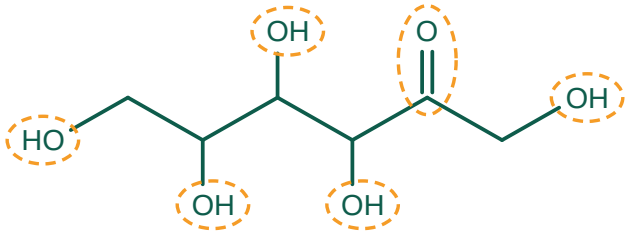
MÉTHODE
En formule topologique, on n'écrit ni les C ni les H liés aux C ; chaque sommet ou extrémité de ligne brisée est un carbone. Les H des groupes $-\mathrm{OH}$ s'écrivent toujours.

Glucose



5 groupes hydroxyle : famille des alcools
1 groupe carbonyle en bout de chaîne : famille des aldéhydes

Fructose



5 groupes hydroxyle : famille des alcools
1 groupe carbonyle dans la chaîne : famille des cétones

1.1.1 · Formules topologiques du glucose et du fructose ; groupes caractéristiques entourés

1.1.2 Le D-glucose est une molécule chirale. Qu'est-ce que cela signifie ? Représenter l'énantiomère du D-glucose.

Une molécule chirale est une molécule qui n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

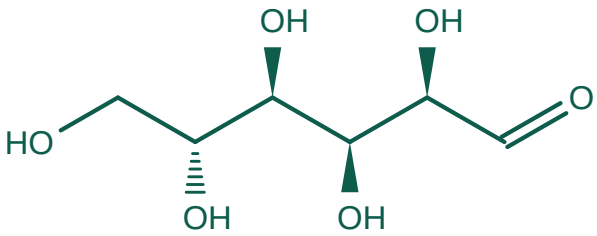
L'énantiomère du D-glucose est cette image dans un miroir. On l'obtient en gardant le même squelette et en inversant la configuration de chacun des quatre atomes de carbone asymétriques : chaque liaison en trait plein (vers l'avant) devient hachurée (vers l'arrière), et inversement.

Chirale : non superposable à son image dans un miroir plan.
Énantiomère : voir la représentation ci-dessous.

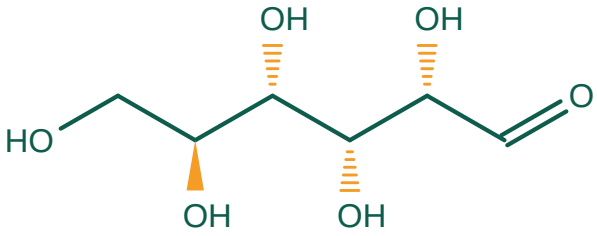
PIÈGE
Il faut inverser les quatre carbones asymétriques. Si l'on n'en inverse qu'une partie, on obtient un diastéréoisomère du D-glucose, pas son énantiomère.

COMPRENDRE
La chiralité et les stéréoisomères (énantiomères, diastéréoisomères) faisaient partie du programme de Terminale S. Ces notions ne sont plus au programme actuel de la spécialité.

D-glucose (sujet)



Énantiomère : liaisons pleines et hachurées échangées



1.1.2 · Le D-glucose et son énantiomère, images l'un de l'autre dans un miroir placé dans le plan de la feuille

1.1.3 Il est possible de transformer du glucose en fructose. S'agit-il d'une modification de chaîne ou d'une modification de groupe caractéristique ? Justifier.

Le glucose et le fructose ont la même chaîne carbonée : six atomes de carbone à la suite, sans ramification.

En revanche, le groupe $-\mathrm{CHO}$ de l'aldéhyde est remplacé par un groupe hydroxyle sur le premier carbone, et un groupe hydroxyle est remplacé par le groupe carbonyle d'une cétone sur le deuxième carbone.

C'est une modification de groupe caractéristique : la chaîne carbonée est conservée, une fonction aldéhyde devient une fonction cétone.

1.2.1 Définir le terme catalyseur.

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans apparaître dans son équation : il est consommé puis régénéré, et il ne modifie pas l'état final.

COMPRENDRE
C'est pour cela que H^+ est écrit au-dessus de la flèche dans l'équation du sujet, et non parmi les réactifs.

1.2.2 Dans l'expérience en tube à essai, de quel type de catalyse s'agit-il ? Justifier.

Le catalyseur $H^+(aq)$ et les réactifs (saccharose dissous et eau) sont tous dans la même phase, la solution aqueuse.

C'est une catalyse homogène : le catalyseur et les réactifs forment une seule phase.

COMPRENDRE
Trois types : homogène (même phase), hétérogène (phases différentes, par exemple un solide dans une solution), enzymatique (le catalyseur est une enzyme, comme l'hydrolase dans l'organisme). Le programme actuel insiste moins sur ce classement.

1.2.3 Déterminer, sur le graphe de l'annexe, la valeur du temps de demi-réaction de cette hydrolyse.

Données utiles $c_s = 4{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 40\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; réaction totale

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale.

La réaction est totale et l'eau est en excès : tout le saccharose est consommé. Une mole de saccharose donne une mole de glucose, donc $[\text{glucose}]_f = c_s = 40\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

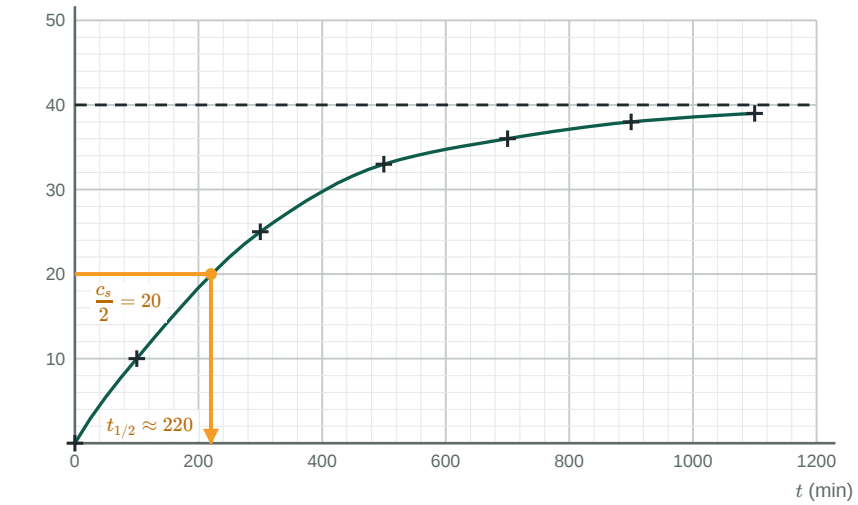
À $t_{1/2}$: $[\text{glucose}] = \dfrac{c_s}{2} = 20\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On trace une courbe régulière passant par les points, puis on lit l'abscisse du point d'ordonnée 20 mmol/L.

$t_{1/2} \approx 220$ min (soit environ 3 h 40 min)

PIÈGE
Ne pas prendre la moitié de la dernière valeur mesurée (39 mmol/L) ni la moitié de la durée de l'expérience. La référence est la concentration finale, ici c_s.

COMPRENDRE
Aucun point de mesure n'a pour ordonnée 20 : la valeur dépend de la courbe tracée entre 100 min et 300 min. Toute lecture entre 200 min et 240 min environ est acceptable.



1.2.3 · Annexe complétée : lecture du temps de demi-réaction

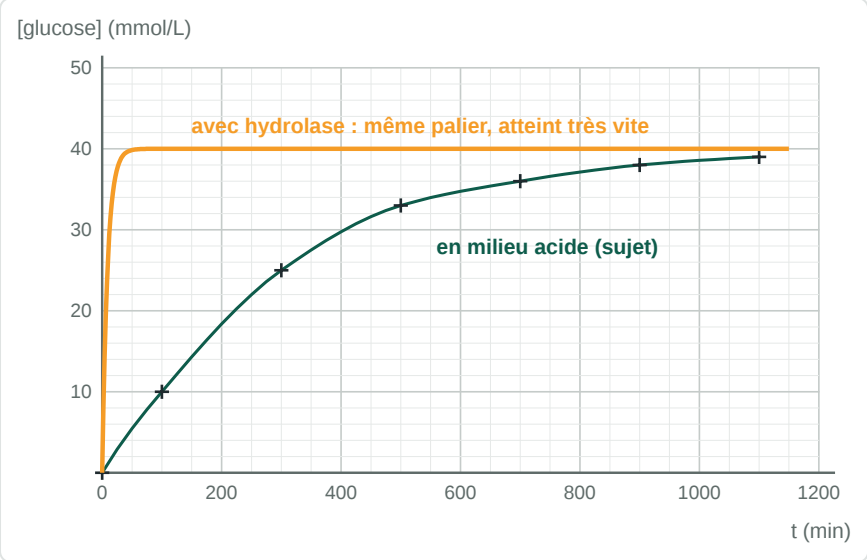
1.2.4 Tracer, sur le graphe de l'annexe, l'allure d'une courbe correspondant à l'hydrolyse de la même solution de saccharose en présence d'hydrolase. Justifier.

Avec l'hydrolase, la transformation se fait « en quelques minutes » : la vitesse de réaction est bien plus grande qu'en catalyse acide. La courbe part de l'origine et monte beaucoup plus vite ; à l'échelle du graphe, elle est presque verticale au départ.

La solution de saccharose est la même et un catalyseur ne modifie pas l'état final : la courbe atteint le même palier, $[\text{glucose}]_f = c_s = 40\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Courbe partant de l'origine, située au-dessus de la courbe initiale, qui atteint très vite le même palier à 40 mmol/L.

PIÈGE
Tracer un palier plus haut que 40 mmol/L. Un catalyseur plus efficace fait gagner du temps, il ne fait pas gagner de produit.



1.2.4 · Annexe complétée : allure de la courbe en présence d'hydrolase (en orange)

1.2.5 Les résultats expérimentaux permettent-ils de confirmer que la réaction d'hydrolyse du saccharose en milieu acide est totale ?

Données utiles $c_s = 40\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; dernier point du graphe : 39 mmol/L à 1100 min

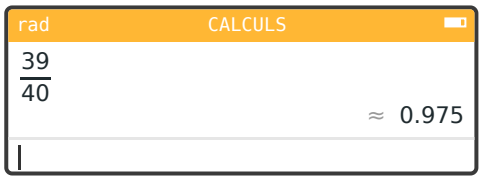
Si la réaction est totale, la concentration finale en glucose vaut $c_s = 40\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (question 1.2.3).

Sur le graphe, la concentration en glucose augmente de plus en plus lentement et se rapproche de cette valeur : elle vaut environ 39 mmol/L à $t = 1100$ min, soit $\frac{39}{40} \approx 98\ \%$ de la valeur maximale, et elle augmente encore.

Oui : la concentration en glucose tend vers $c_s = 40\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui est en accord avec une réaction totale. Il faudrait prolonger les mesures pour voir le palier atteint.

COMPRENDRE
Une réaction non totale donnerait un palier nettement en dessous de 40 mmol/L. Ici la courbe n'a pas fini de monter : la réaction est lente, pas limitée.

À LA CALCULATRICE



2.1.1 Identifier, parmi les deux molécules représentées, celle qui correspond à la caféine. Justifier à l'aide du spectre de RMN du proton.

Données utiles spectre : quatre singulets, à 7,9 ppm, 4,0 ppm, 3,4 ppm et 3,2 ppm

Le spectre comporte quatre signaux : la molécule possède quatre groupes de protons équivalents. Ce sont tous des singulets : aucun de ces protons n'a de proton voisin (porté par un carbone voisin).

Molécule 2 : trois groupes $-\text{CH}_3$ liés chacun à un atome d'azote différent, et un proton sur le carbone du cycle à cinq atomes, entre deux atomes d'azote. Cela fait quatre groupes de protons équivalents, tous sans voisin : quatre singulets. De plus, sur le spectre, trois signaux sont intenses (3 H chacun) et un signal est faible (1 H).

Molécule 1 : les quatre protons du cycle benzénique forment deux groupes de deux protons, chacun voisin d'un proton de l'autre groupe : le spectre comporterait des doublets. Il y aurait aussi cinq signaux (avec CH_3, NH et OH) au lieu de quatre.

La caféine est la molécule 2.

COMPRENDRE
La spectroscopie de RMN du proton était au programme de Terminale S. Elle n'est plus au programme actuel de la spécialité, qui garde les spectroscopies infrarouge et UV-visible.

MÉTHODE
Trois informations dans un spectre de RMN : le nombre de signaux (groupes de protons équivalents), la multiplicité (n voisins donnent $n+1$ pics) et la hauteur de la courbe d'intégration, ici remplacée par l'intensité des pics.

2.1.2 Sans spectromètre de RMN, comment vérifier expérimentalement que la poudre obtenue est bien de la caféine pure ? Quelle observation permettrait de conclure à la présence de caféine ?

On peut réaliser une chromatographie sur couche mince (CCM) : sur la même plaque, on dépose la poudre extraite, dissoute dans un peu de solvant, et de la caféine pure du commerce, dissoute de la même façon. Après élution, on révèle la plaque (sous une lampe à ultraviolets, la caféine étant incolore).

- Présence de caféine : le dépôt de la poudre donne une tache à la même hauteur que celle de la caféine du commerce.
- Pureté : le dépôt de la poudre ne donne que cette seule tache.

Autre possibilité : mesurer la température de fusion de la poudre sur un banc Kofler et la comparer à celle de la caféine, lue dans une table.

CCM avec un témoin de caféine pure : une tache unique, à la même hauteur que le témoin.

COMPRENDRE
Au banc Kofler, une impureté abaisse la température de fusion : une valeur égale à celle de la table indique à la fois la nature et la pureté du solide.

2.2.1 Donner les quatre étapes principales de la démarche expérimentale permettant d'obtenir la courbe d'étalonnage à partir de la caféine commerciale en poudre.

- Étape 1 : préparer une solution mère de concentration massique connue, en dissolvant une masse de caféine pesée avec précision dans une fiole jaugée complétée à l'eau distillée.
- Étape 2 : préparer par dilution de la solution mère (pipette jaugée, fiole jaugée) une série de solutions filles de concentrations connues, ici de 5 mg/L à 30 mg/L.
- Étape 3 : régler le spectrophotomètre sur la longueur d'onde choisie, faire le blanc avec le solvant, puis mesurer l'absorbance de chaque solution fille.
- Étape 4 : placer les points $(c_m\ ;\ A)$ sur un graphique et tracer la droite passant par l'origine qui les modélise.

Dissolution (solution mère), dilutions (solutions filles), mesures d'absorbance, tracé de $A = f(c_m)$.

2.2.2 Le spectrophotomètre n'émet que des radiations de longueurs d'onde comprises entre 230 nm et 650 nm. a) Déterminer une valeur possible de longueur d'onde pour la radiation utilisée lors du dosage. Justifier. b) Le caractère coloré du café étudié est-il gênant pour ce dosage ?

a) On se place à un maximum d'absorption de la caféine, pour que l'absorbance soit la plus grande possible et la mesure la plus précise. Le spectre présente deux maximums : vers 205 nm, hors du domaine de l'appareil, et vers 270 nm, dans le domaine 230 nm – 650 nm.

b) Une espèce colorée absorbe dans le visible, entre 400 nm et 800 nm. La mesure est faite à 270 nm, dans l'ultraviolet, et la caféine n'absorbe pas au-delà de 300 nm : la couleur du café ne gêne pas en elle-même. Cela suppose que les espèces colorées du café n'absorbent pas aussi à 270 nm ; sinon l'absorbance mesurée serait trop grande.

a) $\lambda \approx 270\ \text{nm}$ (maximum d'absorption accessible). b) Non : la mesure se fait dans l'ultraviolet, pas dans le visible.

PIÈGE
Choisir le maximum le plus haut du spectre (vers 205 nm) sans regarder le domaine de l'appareil, qui commence à 230 nm.

2.2.3 Évaluer le nombre de tasses de café qui apporteraient la même quantité de caféine que celle présente dans une canette de 250 mL de boisson énergisante. Donner un avis critique sur le résultat obtenu.

Données utiles $A = 0{,}68$ pour le café dilué 20 fois ; tasse : $V = 75\ \text{mL}$; canette : 80 mg de caféine ; dose maximale pour un adulte : 200 mg à 400 mg par jour

Concentration de la solution diluée : sur la courbe d'étalonnage, pour $A = 0{,}68$, on lit $c_m \approx 21\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Vérification : la droite passe par l'origine et par le point $(30\ ;\ 0{,}96)$, donc $A = k\,c_m$ avec $k = \dfrac{0{,}96}{30} = 0{,}032\ \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$, et $c_m = \dfrac{0{,}68}{0{,}032} = 21\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Concentration dans le café (dilué 20 fois) : $c_{\text{café}} = 20 \times c_m = 20 \times 21{,}25 = 4{,}3 \times 10^2\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Masse de caféine dans une tasse : $m = c_{\text{café}} \times V = 425 \times 75 \times 10^{-3} = 32\ \text{mg}$.

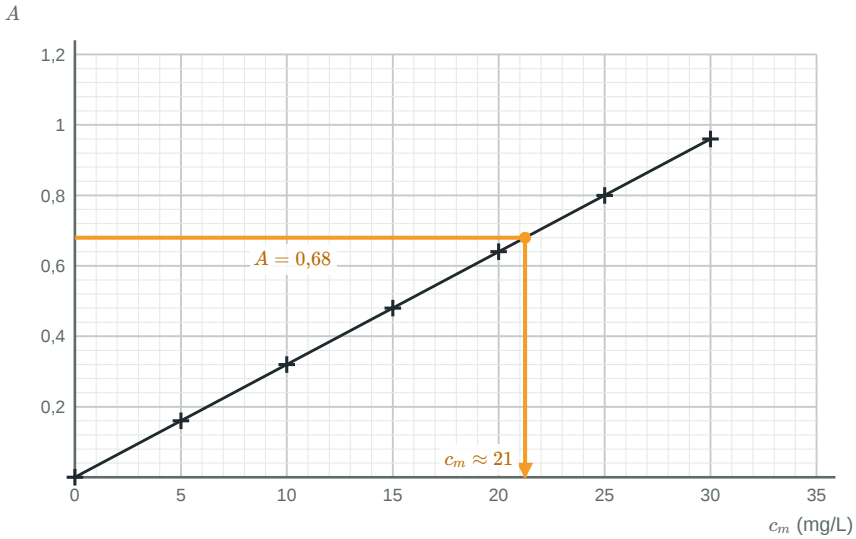
Nombre de tasses pour 80 mg : $N = \dfrac{80}{32} = 2{,}5$.

Avis critique : une canette apporte autant de caféine que deux à trois petites tasses de ce café, ce qui reste en dessous de la dose maximale conseillée. Mais cette dose (200 mg à 400 mg) est atteinte avec 2,5 à 5 canettes par jour, soit environ 6 à 12 tasses. Le résultat n'est qu'un ordre de grandeur : il repose sur une seule mesure, et la teneur en caféine dépend du café et de sa préparation.

$m \approx 32\ \text{mg}$ par tasse : une canette équivaut à environ 2,5 tasses de café.

PIÈGE
Oublier la dilution : 21 mg/L est la concentration de la solution diluée, pas celle du café. Penser aussi à convertir 75 mL en litres.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $A = 0{,}68$ et les 80 mg. On garde les valeurs non arrondies (21,25 puis 425) dans les calculs intermédiaires et on arrondit seulement le résultat.



2.2.3 · Courbe d'étalonnage du sujet, avec la lecture pour $A = 0{,}68$

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{0.96}{30} \approx 0.032$

$\frac{0.68}{0.032} \approx 21.25$

$20 \times 21.25 \approx 425$

$425 \times 75 \times 10^{-3} \approx 31.875$

$\frac{80}{31.875} \approx 2.509804$