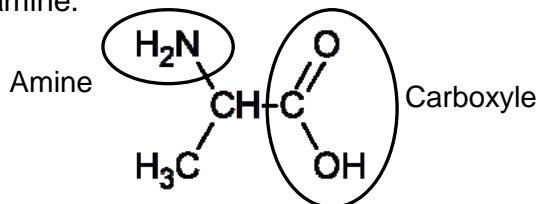


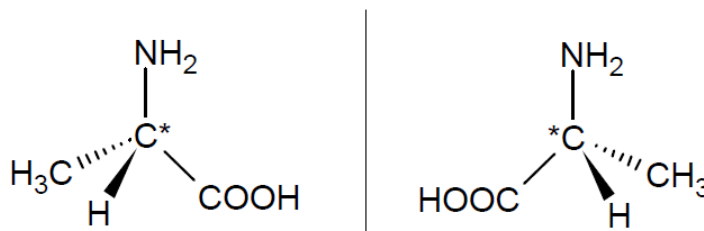
Partie I : Étude de la « réaction » de Maillard**1. Les réactifs**

1.1. L'alanine est un acide aminé car elle possède un groupe caractéristique carboxyle et un groupe caractéristique amine.

(0,25)



1.2. (0,5) L'alanine possède un seul atome de carbone asymétrique (marqué par un astérisque), c'est-à-dire lié à 4 substituants différents. L'alanine existe donc sous deux formes stéréoisomères, images l'une de l'autre dans un miroir mais non superposables (elles forment un couple d'**énantiomères**) :

**2. Mécanisme d'une partie de la « réaction » de Maillard.**

Méthode générale voir : <http://labolycee.org/>

2.1. (0,5) **Pour l'étape 1** : Il y a formation d'une liaison N-C.

L'atome N de l'alanine possède un doublet non liant, c'est le site donneur.

L'atome C étant associé à un atome d'oxygène plus électronégatif que lui, est appauvri en électrons et est porteur d'une charge partielle positive δ^+ . C'est le site accepteur.

Il y a transformation de la double liaison $\text{C}=\text{O}$ en simple liaison $\text{C}-\text{O}$:

L'atome O est plus électronégatif que l'atome C. Ainsi l'atome O est accepteur du doublet de cette double liaison.

Pour l'étape 2 :

Formation d'une liaison O-H :

L'atome d'oxygène possède trois doublets non liants et une charge négative, c'est le site donneur.

L'atome H étant associé à un atome d'azote plus électronégatif que lui, est appauvri en électrons et est porteur d'une charge partielle positive δ^+ . C'est le site accepteur.

Rupture d'une liaison N-H :

L'atome d'azote est plus électronégatif que celui d'hydrogène. L'azote accepte le doublet de la liaison N-H.

Pour l'étape 3 :

Formation d'une double liaison $\text{C}=\text{N}$:

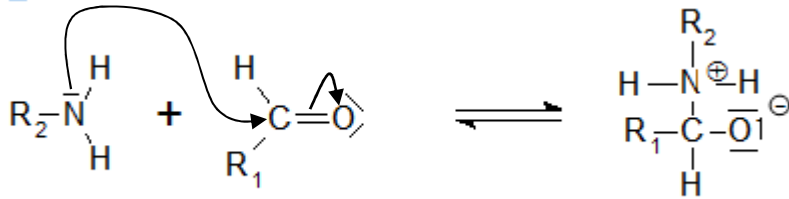
L'atome d'azote possède un doublet non liant, c'est le site donneur.

L'atome C étant associé à un atome d'oxygène plus électronégatif que lui, est appauvri en électrons et est porteur d'une charge partielle positive δ^+ . C'est le site accepteur.

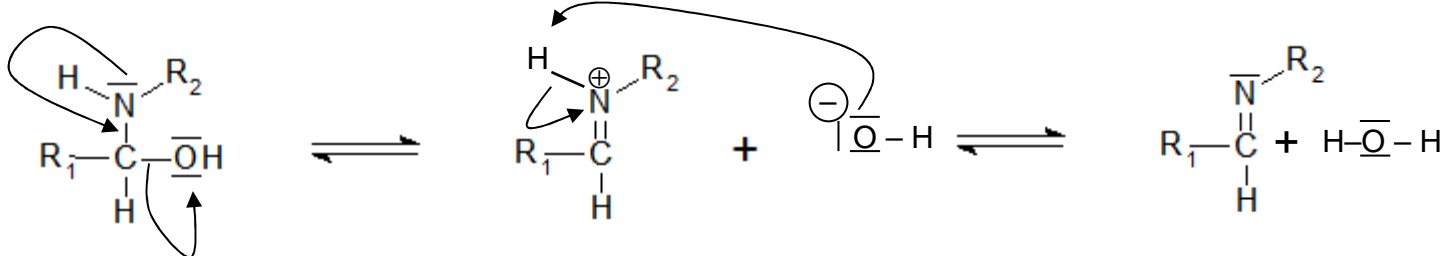
Rupture d'une liaison C-O :

L'atome O est plus électronégatif que l'atome C. Ainsi l'atome O est accepteur du doublet de cette liaison.

2.2. (0,5) Étape 1 :



Étape 3 : question difficile... On décompose en sous-étapes



2.3. (0,25) La conservation de la matière implique que l'espèce chimique A soit **H₂O**.

Partie II : Suivi de la « réaction » de Maillard.

1. (0,25) Avant chaque analyse, on plonge les tubes à essais dans un bain eau – glace pour **bloquer l'évolution du système** (facteur cinétique : température) à la date voulue et empêcher la « réaction » de Maillard de continuer dans la cuve du spectrophotomètre.

2. (0,25) D'après le texte d'introduction, la « réaction » de Maillard conduit à la formation de mélanoidines insolubles, composés de couleur caractéristique jaune-orangé, et à d'autres produits volatils et odorants.

En supposant que les produits volatils quittent le milieu réactionnel ou qu'ils n'absorbent pas à la longueur d'onde d'étude et que les réactifs (glucose et alanine) n'absorbent pas non plus à la longueur d'onde d'étude, les seules espèces absorbant à 420 nm sont les mélanoidines formés. L'absorbance A mesurée sera donc de plus en plus élevée au fur et à mesure que ces espèces se forment.

Rq : on ne peut pas parler ici de proportionnalité entre A et la concentration en mélanoidines (loi de Beer-Lambert) car ces espèces sont insolubles d'après le texte d'introduction.

3. (0,75) **Expérience 1** : Il s'agit du **facteur cinétique « température »** : plus la température est élevée et plus la réaction aura « avancé » (avancement x plus élevé) pour une même durée.

Expérience 2 : Le pH est également un facteur qui agit sur la réaction (c'est le seul paramètre qui change) : le système évolue plus rapidement à pH = 7,8 (basique) qu'à un pH = 4,8 (acide).

Expérience 3 : En 1^{er} lieu, on pourrait penser au facteur cinétique « concentration des réactifs » car les quantités de matière restent les mêmes mais les volumes d'eau varient.

Dans ce cas on devrait avoir une courbe décroissante.

Cependant la courbe est d'abord croissante puis décroît en passant par un maximum marqué.

Le facteur qui influe ici sur la réaction est la **teneur en eau** :

-si la teneur en eau est trop élevée, les réactifs sont trop dilués dans l'eau et ont moins de probabilités de se rencontrer : la réaction évolue plus lentement (**facteur cinétique « concentration des réactifs »**)

-si la teneur en eau est trop faible, les réactifs sont bien dissous (comme indiqué dans le protocole) mais il n'y a pas assez d'eau pour solvater de manière satisfaisante les réactifs : la réaction évolue plus lentement (**facteur cinétique : nature du solvant**)

VOIR : http://biochim-agro.univ-lille1.fr/brunissement/co/ch1_I_b_3.html

4. (0,75) Les réactifs forment un mélange équimolaire à $2,0 \times 10^{-3}$ mol dissous dans V_{eau} .

$$n(\text{glucose})_i = \frac{m(\text{glucose})_i}{M(\text{glucose})} \Leftrightarrow m(\text{glucose})_i = n(\text{glucose})_i \times M(\text{glucose})$$

$$\text{AN : } m(\text{glucose})_i = 2,0 \times 10^{-3} \times 180 = 0,36 \text{ g}$$

De même, $m(\text{alanine})_i = n(\text{alanine})_i \times M(\text{alanine})$

$$\text{AN : } m(\text{alanine})_i = 2,0 \times 10^{-3} \times 89 = 0,18 \text{ g}$$

La réaction optimale (dans les conditions décrites) a lieu avec un volume d'eau proche de

$$0,15 \text{ mL : } \rho(\text{eau}) = \frac{m(\text{eau})_i}{V(\text{eau})_i} \Leftrightarrow m(\text{eau})_i = \rho(\text{eau}) \times V(\text{eau})_i$$

$$\text{AN : } m(\text{eau})_i = 1,0 \times 0,15 = 0,15 \text{ g}$$

Le pourcentage massique d'eau est :

$$\frac{m(\text{eau})_i}{m(\text{glucose})_i + m(\text{alanine})_i + V(\text{eau})_i} = \frac{0,15}{0,36 + 0,18 + 0,15} = 0,22 = 22 \%$$

5. (0,5) Lors de la 1^{ère} étape de la « réaction » de Maillard, la fonction amine d'un acide aminé réagit avec une fonction aldéhyde d'un sucre.

Or les amines sont des bases faibles qui coexistent donc avec leurs acides conjugués.

En se plaçant à un pH = 11 donc très basique et sans doute supérieur au pKa, les amines existeront principalement sous leur forme basique qui est celle qui réagit lors de la « réaction » de Maillard.

Rq : aucun pKa n'étant donné, l'indication portant sur le diagramme de prédominance est un indice pour penser à l'espèce qui prédomine dans un couple acide/base en fonction du pH.

Partie III : Conclusion

(0,5)

Un aliment doré à la poêle n'a pas le même aspect ni le même goût que le même aliment cuisiné à la vapeur (température entre 100 et 113°C dans un autocuiseur) car :

- la température de cuisson est plus élevée à la poêle, ce qui favorise d'une part la « réaction » de Maillard et conduit à la formation de davantage de mélanoidines jaune-orangé, et d'autre part d'autres arômes sont produits à plus haute température (*cf Données*).
- la teneur en eau est à priori réduite lors d'une cuisson à la poêle ce qui favorise la « réaction » de Maillard tandis qu'elle est plus élevée lors d'une cuisson à la vapeur.

Pour exploiter pleinement les informations de l'exercice, on pourrait rajouter qu'en acidifiant un aliment avant sa cuisson (avec du jus de citron ou du vinaigre), on aura un aspect moins coloré car la « réaction » de Maillard est plus lente pour un pH faible mais d'autres arômes seront à priori produits (*cf Données*).