

B.T.S. Analyses de Biologie Médicale

E3 – U3

Sciences physiques et chimiques

SESSION 2019

Durée : 2 heures

Coefficient : 2

Matériel autorisé :

- L'usage de tout modèle de calculatrice, avec ou sans mode examen, est autorisé.

Tout autre matériel est interdit.

La clarté des raisonnements et la qualité de la rédaction interviendront pour une part dans l'appréciation des copies.

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet se compose de 10 pages, numérotées de 1/10 à 10/10.

BTS Analyses de Biologie Médicale		Session 2019
E3 – U3 : Sciences physiques et chimiques	19ABE3SPC1	Page 1/10

Ce sujet comporte deux exercices indépendants qui comportent chacun des parties indépendantes. Le premier porte sur l'urée et son dosage au laboratoire et le second sur la technique du biuret qui permet quant à elle le dosage des protéines.

Données relatives à tout le sujet

Élément	Hydrogène (H)	Carbone (C)	Azote (N)	Oxygène (O)
Numéro atomique Z	1	6	7	8
Electronégativité χ	2,2	2,5	3,0	3,4
Masse molaire atomique en g.mol ⁻¹	1,0	12	14	16

- Produit ionique K_e de l'eau à 25°C : $K_e = [H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$
- On note K_a la constante d'acidité associée au couple acide / base noté HA / A⁻.
- Relation entre le pH et le pK_a associée au couple acide / base noté HA / A⁻ :

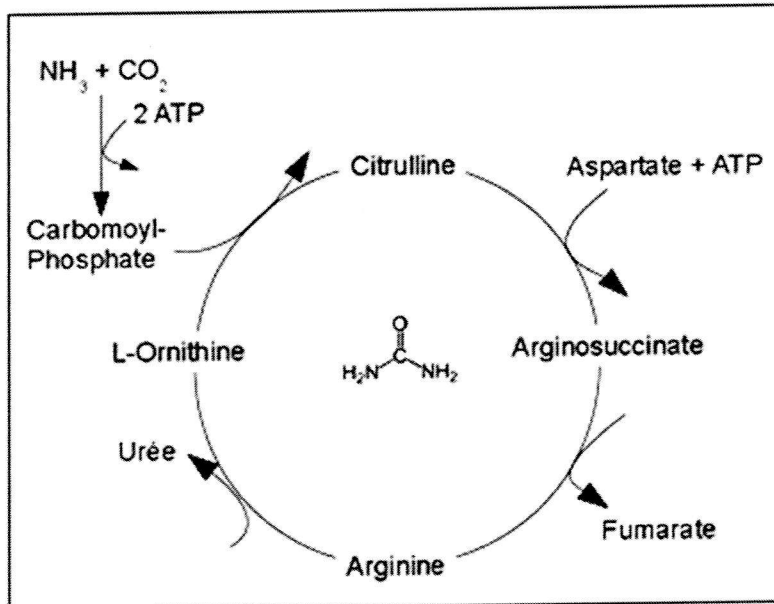
$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

- Couple CO₂,H₂O / HCO₃⁻ a un pK_a égal à 6,3.

Exercice I : l'urée et dosage au laboratoire

Les trois parties A, B et C sont indépendantes.

L'urée naturelle a été découverte en 1773 par le pharmacien Hilaire Rouelle. C'est la forme principale d'élimination des déchets azotés qui résultent du métabolisme des protéines humaines. L'urée $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ est formée dans le foie à partir d'ammoniac NH_3 , produit par la désamination de certains acides aminés notamment l'arginine, qui apparaît dans le cycle ci-dessous. L'urée est complètement filtrée, puis est ensuite éliminée de l'organisme par l'urine.

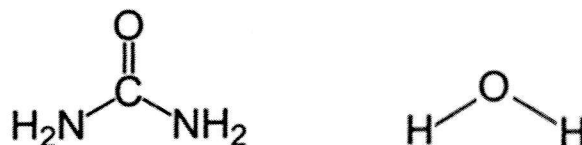


Cycle de l'urée

Partie A- Caractéristiques de la molécule d'urée

Q.1

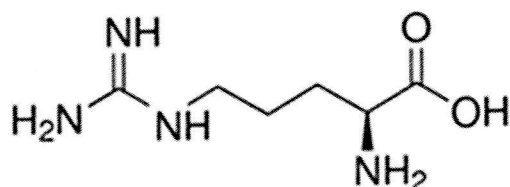
Q1.1 Dans la molécule d'urée et dans la molécule d'eau, dont on indique les formules ci-dessous, les liaisons N-H et C=O d'une part et les liaisons O-H d'autre part sont-elles polarisées ? Si oui indiquer à chaque fois l'atome qui possède une charge partielle négative et justifier.



Q1.2 L'urée est un composé organique très soluble dans l'eau. Proposer une explication.

Q2. Déterminer, en relevant les nombres d'onde correspondants, les liaisons dont les vibrations apparaissent sur le spectre infrarouge de l'urée en annexe page 9/9 et dont les nombres d'ondes sont supérieurs à 1500 cm^{-1} .

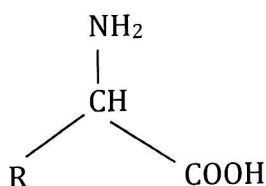
L'urée est formée dans le foie à partir d'ammoniac produit par la désamination de certains acides aminés notamment l'arginine. L'arginine est un acide α -aminé de formule topologique donnée ci-dessous :



Q3. Recopier la formule topologique de l'arginine en entourant et en nommant le ou les groupes fonctionnels caractérisant un acide α -aminé.

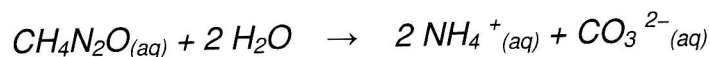
Q4. Donner la définition d'un atome de carbone asymétrique et identifier le ou les atomes de carbone asymétrique de l'arginine par un astérisque (*) sur la formule recopiée précédemment.

Q5. En utilisant la formule simplifiée ci-dessous, représenter, en convention de Cram, l'isomère S de l'arginine. Justifier l'ordre de priorité des groupes.



Partie B- Cinétique de décomposition de l'urée

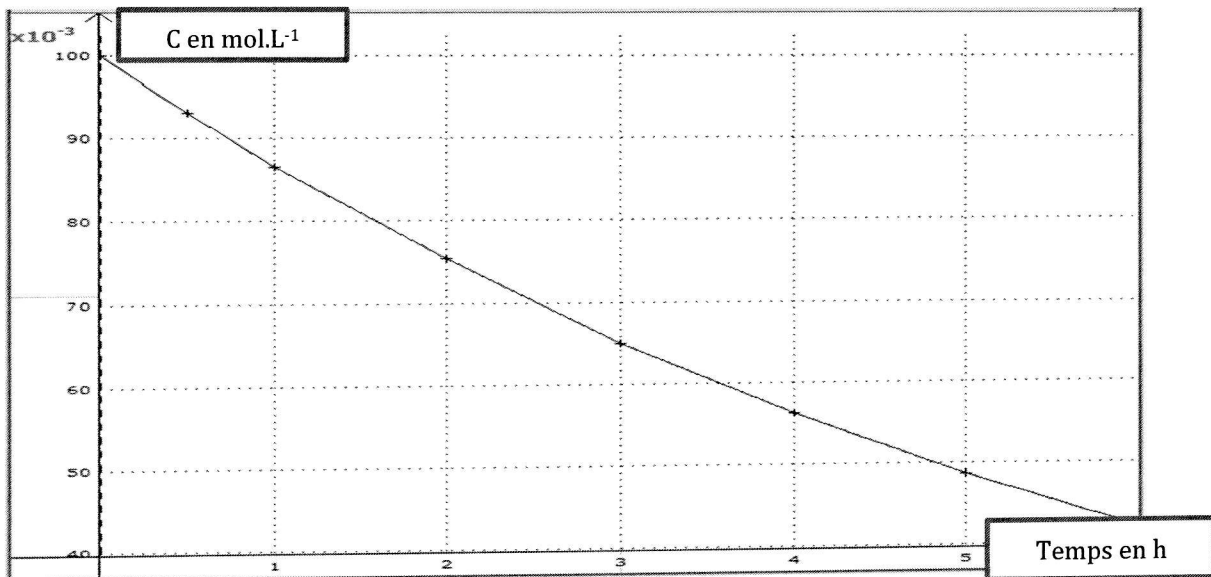
En solution aqueuse, l'urée est susceptible de se décomposer en carbonate d'ammonium selon la réaction :



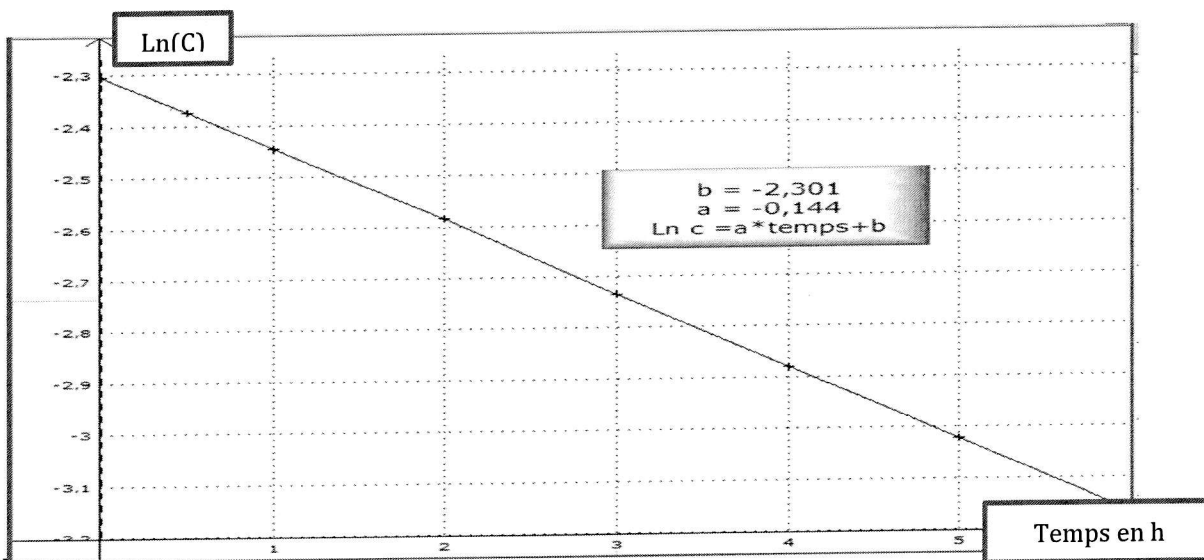
On note k la constante de vitesse de cette réaction.

Une expérience est effectuée pendant laquelle on mesure, au cours du temps, l'évolution de la concentration C en urée dans une solution aqueuse diluée. Tout au long de l'expérience la température est maintenue à 350 K . Les résultats sont donnés dans les graphes ci-dessous. On précise que sur les courbes le temps est exprimé en heures. La concentration initiale C_i de l'urée est de $0,100\text{ mol.L}^{-1}$.

BTS Analyses de Biologie Médicale		Session 2019
E3 – U3 : Sciences physiques et chimiques	19ABE3SPC1	Page 4/10



Courbe I : $C = f(t)$



Courbe II : $\ln C = f(t)$

Q6. La vitesse de la réaction est définie comme étant la vitesse de disparition de l'urée. Donner l'expression de cette vitesse en fonction de la concentration C en urée.

La vitesse volumique de réaction est également donnée par la loi de vitesse $v = k.C^\alpha$ où α est l'ordre de la réaction par rapport à l'urée et k la constante de vitesse associée.

Q7. Déterminer graphiquement la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$ dont on rappelle la définition : c'est la durée au bout de laquelle la moitié de la quantité de matière initiale d'urée a disparu.

Q8. Montrer que les résultats permettent de prouver que l'ordre est $\alpha = 1$ par rapport à l'urée, en explicitant la méthode mise en œuvre.

Partie C- Analyse de l'urée au laboratoire

L'urémie est le taux d'urée dans le sang. Un taux trop élevé est un des signes de l'insuffisance rénale car l'urée est normalement éliminée par les reins. Une urémie élevée peut entraîner des nausées et des vomissements voire un coma.

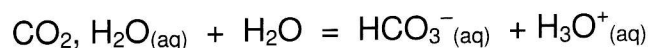
Q9.

Q9.1 Déterminer la valeur de la masse molaire moléculaire de l'urée.

Q9.2 L'analyse au laboratoire du taux d'urée dans le sang d'une patiente de 70 ans fournit une valeur de $0,65 \text{ g.L}^{-1}$. Une urémie normale se situe entre $2,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $8,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour une femme de cet âge. L'urémie de cette patiente est-elle normale ?

En cas d'insuffisance rénale, le rein ne joue plus correctement son rôle de filtre et le sang a tendance à s'acidifier (acidose du sang). Chez l'Homme, le pH du sang est compris dans des limites très étroites : 7,36 à 7,42.

Le maintien de la valeur du pH se fait principalement par le tampon « bicarbonate » formé à partir du couple acide-base $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$ (couple dioxyde de carbone dissous / ion hydrogénocarbonate) et conduisant à un équilibre chimique :



Q10. Identifier, en justifiant la réponse, l'espèce prédominante de ce couple dans le sang au niveau des tissus pour un pH du sang égal à 7,4.

Q11. Les boissons contenant des ions hydrogénocarbonate HCO_3^- sont conseillées en cas d'insuffisance rénale. Proposer une explication.

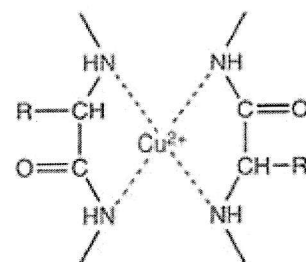
BTS Analyses de Biologie Médicale		Session 2019
E3 – U3 : Sciences physiques et chimiques	19ABE3SPC1	Page 6/10

Exercice II : la méthode du biuret

Partie A- Étude de la méthode du biuret

Document 1 : principe de la méthode du biuret

En milieu alcalin, les protéines forment avec les ions cuivre II (Cu^{2+}) un complexe cuivre II - protéine (figure ci-contre) coloré. La méthode tire son nom de la molécule de biuret qui donne une coloration violette avec les ions cuivre II. La mesure de l'absorbance se fait à 540 nm après avoir laissé la coloration se développer 30 minutes. Les ions cuivre II sont introduits dans le milieu à doser par le biais d'un réactif qui les contient sous forme complexée : le réactif de Gornall.

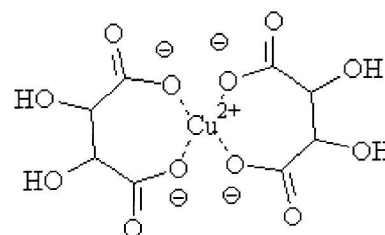


Complexe cuivre II - protéine

Document 2 : le réactif de Gornall

Le réactif de Gornall est une solution aqueuse qui contient :

- du sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), qui donne la coloration bleue du réactif due aux ions cuivre dont la concentration molaire est $[\text{Cu}^{2+}] = 3,0 \text{ mmol.L}^{-1}$;
- de l'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) à la concentration molaire $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, qui rend le milieu basique ;
- du tartrate double de sodium et de potassium ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) qui « chélate » (piège) les ions Cu^{2+} sous forme de complexe cuivre II-tartrate (figure ci-contre) et évite leur précipitation en milieu alcalin sous forme d'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ insoluble.



Complexe cuivre II-tartrate

Après introduction du réactif de Gornall dans un milieu contenant des protéines, le complexe cuivre II-tartrate est détruit au profit de la formation du complexe cuivre II – protéine.

Q12. On s'intéresse au réactif de Gornall.

Q12.1 Écrire la réaction de précipitation des ions cuivre II en hydroxyde de cuivre et donner l'expression de sa constante d'équilibre K en fonction des concentrations $[\text{OH}^-]$ et $[\text{Cu}^{2+}]$ à l'équilibre :

Q12.2 On note K_s le produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre. Justifier que $K_s = 1/K$.

Q12.3 Le pK_s de l'hydroxyde de cuivre vaut 19,3. En utilisant cette valeur, montrer que la précipitation de l'hydroxyde de cuivre pourrait avoir lieu dans le réactif de Gornall s'il ne contenait pas de tartrate double de sodium et de potassium mais seulement des ions cuivre II à la concentration $[\text{Cu}^{2+}] = 3,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ et des ions hydroxyde à la concentration $[\text{HO}^-] = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

Cette précipitation est empêchée par les ions tartrate qui chélatent les ions cuivre selon le complexe cuivre II-tartrate (document 2).

Q13. Écrire la réaction de complexation des ions cuivre II par deux ions tartrate $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, notés T^{2-} .

BTS Analyses de Biologie Médicale		Session 2019
E3 – U3 : Sciences physiques et chimiques	19ABE3SPC1	Page 7/10

Partie B- Dosage des protéines par la méthode du biuret

Document 3 : mode opératoire

À partir d'une solution mère de protéines (sérum albumine bovine) on réalise une gamme de concentrations dans différents tubes, le volume de solution dans chaque tube étant de 1,0 mL. Chaque tube de la gamme ou d'échantillon à doser est mis à réagir avec 4,0 mL de réactif de Gornall. Après développement de la coloration, on mesure les absorbances à 540 nm après avoir fait le blanc avec un tube témoin (TR).

Gamme étalon réalisé :

Tubes (1,0 mL)	TR	n°1	n°2	n°3	n°4
Concentration C en protéine (mg.mL ⁻¹)	0	2,0	4,0	6,0	8,0
Absorbance	0	0,093	0,191	0,286	0,380

Dosage d'un plasma :

Dans les mêmes conditions pour un échantillon de volume $V=1,0$ mL préparé à partir de plasma, on obtient une absorbance $A= 0,165$. Les mesures expérimentales conduisent à la modélisation mathématique suivante : $A = 4,8.10^{-2} \times C$.

Q14. Expliquer en quoi cette modélisation mathématique vérifie la loi de Beer-Lambert.

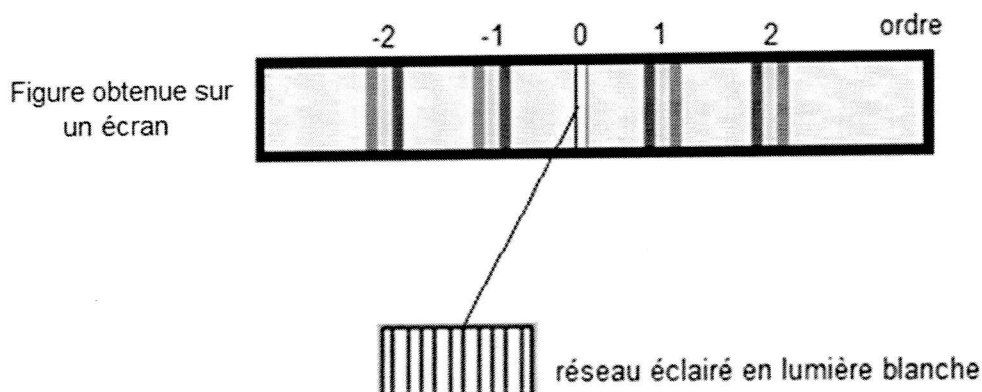
Q15. Déterminer la valeur de la concentration en protéines C_p dans l'échantillon dosé.

Q16. L'échantillon à doser (volume 1,0 mL) a été préparé à partir d'un volume $V_0 = 50 \mu\text{L}$ de plasma.

Par combien ce plasma a-t-il été dilué pour obtenir l'échantillon à doser ? En déduire la concentration en protéines, $C_{\text{protéines}}$, dans le plasma.

On s'intéresse maintenant au spectrophotomètre, plus particulièrement à son monochromateur constitué d'un réseau de diffraction. Ce réseau comporte une série de traits très fins. Dans le spectromètre étudié le réseau comporte 2000 traits par millimètre.

On éclaire ce réseau en lumière blanche. Sur un écran, on obtient alors une série de spectres continus, chaque spectre correspondant à un ordre donné (0, 1, 2 par exemple).



Q17. Expliquer à quoi est due l'obtention de spectres continus observés sur l'écran.

On éclaire le réseau avec un laser rouge.

Q18. Le faisceau produit par le laser est qualifié de lumière monochromatique. Expliquer ce terme.

Q19. Décrire ce que l'on observe sur l'écran avec le laser.

On éclaire le réseau avec une lampe à vapeur de sodium qui a la particularité de présenter un spectre de raies, notamment deux raies jaunes très proches qui constituent un doublet. On souhaite savoir si le réseau utilisé peut les séparer.

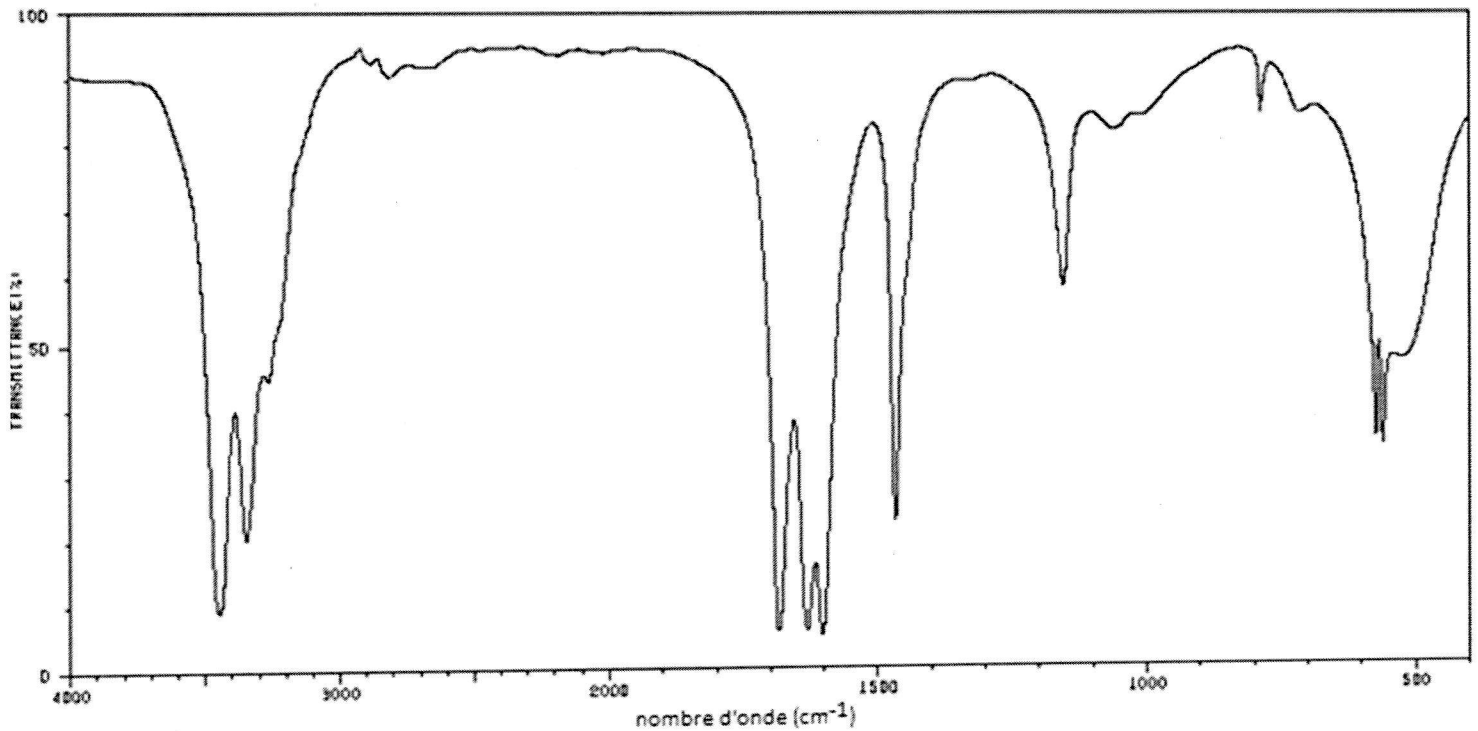
Le pouvoir de résolution d'un réseau est sa capacité à séparer deux longueurs d'ondes différentes. Il est défini par la grandeur R . Pour un réseau possédant un nombre de traits N sur sa largeur éclairée L , il est défini par $R = k \times N = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ où K représente l'ordre du spectre et $\Delta\lambda$ la différence maximale entre deux longueurs d'ondes séparables.

Q20. Le réseau utilisé est éclairé sur une largeur $L = 5$ cm. Calculer son pouvoir de résolution R à l'ordre 2.

Q21. Ce réseau permet-il, à cet ordre, de séparer les raies jaune du doublet D du sodium de longueurs d'onde respectives $\lambda_1 = 589$ nm et $\lambda_2 = 589,9$ nm ?

ANNEXE

Cette annexe n'est pas à rendre avec la copie.



Spectre infrarouge de l'urée (source : <http://sdb.sdb.aist.go.jp>)

Table spectroscopique IR simplifiée

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine
O-H alcool lié	3200 - 3400	forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
N-H amine	3100 - 3500	moyenne
N-H amide	3100 - 3500	forte
N-H amine ou amide	1560 - 1640	forte ou moyenne
C _{tri} - H	3000 - 3100	moyenne
C _{tét} - H	2800 - 3000	forte
C = O ester	1700 - 1740	forte
C = O amide	1650 - 1740	forte
C = O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte
C = O acide	1680 - 1710	forte

Remarque : C_{tri} signifie que l'atome de carbone est trigonal, c'est-à-dire relié à trois voisins. C_{tét} signifie que l'atome de carbone est tétragonal, c'est-à-dire relié à quatre voisins.