

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR BIOTECHNOLOGIES

U12 : SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

SESSION 2019

DURÉE DE L'ÉPREUVE : 2h

COEFFICIENT : 1

Matériel autorisé :

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

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet se compose de 9 pages, numérotées de 1 sur 9 à 9 sur 9.

L'ANNEXE 1 ET L'ANNEXE 2 PAGE 7 SONT À RENDRE AVEC LA COPIE.

Les données numériques sont indiquées dans chaque exercice.

La correction de l'épreuve tiendra le plus grand compte de la clarté dans la conduite de la résolution et dans la rédaction de l'énoncé des lois, de la compatibilité de la précision des résultats numériques avec celle des données de l'énoncé (nombre de chiffres significatifs), du soin apporté aux représentations graphiques éventuelles et de la qualité de la langue française dans son emploi scientifique.

I. PHYSIQUE :

UTILISATION DE SONDAS RADIOACTIVES ET FLUORESCENTES (17 points)

Le southern blot est un protocole permettant de détecter une séquence spécifique de l'ADN génomique afin, par exemple, de mettre en évidence une mutation ou au contraire d'écarter l'hypothèse d'une mutation dans un gène donné.

Au cours de ce protocole, on utilise un milieu d'hybridation qui contient des sondes radioactives ou fluorescentes d'ADN simple brin.

Données :

Tableau n°1 : extrait de la classification périodique des éléments

$_{13}\text{Al}$	$_{14}\text{Si}$	$_{15}\text{P}$	$_{16}\text{S}$	$_{17}\text{Cl}$	$_{18}\text{Ar}$
------------------	------------------	-----------------	-----------------	------------------	------------------

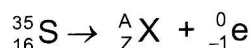
Tableau n°2 : masses atomiques

Symbole du noyau ou de la particule	$_{16}^{35}\text{S}$	$_{Z}^A\text{X}$	$_{-1}^0\text{e}$
Masse en unité de masse atomique (u)	34,96027	34,95954	$5,48560 \times 10^{-4}$

- unité de masse atomique $1 \text{ u} = 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$
- célérité de la lumière dans le vide $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
- constante de Planck $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
- électron-volt $1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$

1. Étude d'une sonde radioactive

La sonde radioactive est réalisée en marquant un fragment d'ADN à l'aide d'un nucléotide radioactif. Le nucléotide radioactif utilisé est le soufre 35 ($_{16}^{35}\text{S}$). Le noyau fils obtenu lors de la désintégration du soufre 35 est noté $_{Z}^A\text{X}$. L'équation de désintégration du soufre 35 s'écrit :



- 1.1. Donner la composition du noyau de soufre 35.
- 1.2. Donner le nom de la particule émise lors de la désintégration du soufre 35.
- 1.3. Indiquer le type de radioactivité du soufre 35.
- 1.4. Donner les valeurs de A et de Z du noyau fils $_{Z}^A\text{X}$ en précisant pour chaque valeur la loi utilisée.
- 1.5. Identifier l'élément X et donner son symbole.
- 1.6 La fiche du soufre 35 donnée par l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité) indique que l'énergie libérée au cours de la désintégration de ce radionucléide est de 169 keV.
 - 1.6.1. Calculer en unité de masse atomique la variation de masse Δm accompagnant la réaction de désintégration du soufre 35, en utilisant les valeurs des masses atomiques du tableau n°2 figurant dans les données ci-dessus.
 - 1.6.2. Déterminer l'énergie E libérée au cours de la désintégration du soufre 35. Dire si la valeur obtenue est en accord avec la donnée de la fiche de l'INRS.
- 1.7. Les déchets à vie très courte (VTC), dont la demi-vie $t_{1/2}$ (ou la période radioactive) est inférieure à 100 jours, sont entreposés un temps suffisant pour que leur radioactivité diminue avant élimination dans les filières conventionnelles.

Montrer, en utilisant **le document de l'annexe 1 page 7 à rendre avec la copie**, que le soufre 35 est un déchet à vie très courte (VTC).

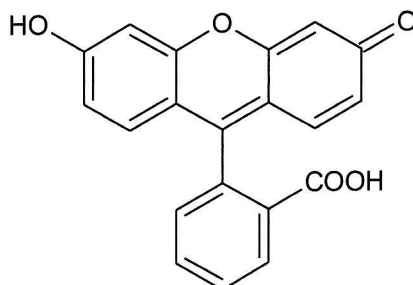
1.8. L'activité initiale du soufre 35 est de 259 MBq.

1.8.1. Donner la définition de l'activité d'une source radioactive.

1.8.2. Au bout d'une durée correspondant à dix demi-vies (dix périodes), le radioélément concerné peut être éliminé par le circuit habituel des déchets.
Calculer la valeur de l'activité A du soufre 35 au bout de cette durée de 10 demi-vies. Commenter cette valeur.

2. Étude d'une sonde fluorescente

La sonde fluorescente est un fragment d'ADN marqué par un fluorochrome comme la fluorescéine dont la formule semi-développée est la suivante :



Le document en **annexe 2 page 7 à rendre avec la copie**, représente le spectre d'émission et d'excitation de la fluorescéine.

2.1. La molécule de fluorescéine peut être fluorescente.

Calculer l'énergie E d'un photon émis à la longueur d'onde d'émission.

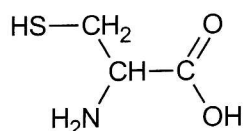
2.2. Le déplacement de Stokes correspond à la différence, en longueur d'onde, entre les deux maxima du spectre d'émission et d'excitation du fluorochrome.

Si ce déplacement est faible, il est difficile de séparer les longueurs d'onde d'excitation et d'émission au moyen de filtres. En pratique, ce déplacement doit être supérieur à 20 nm pour pouvoir séparer les longueurs d'onde de la forte lumière incidente et de la faible fluorescence émise.

Estimer la valeur du déplacement de Stokes. Commenter cette valeur.

II. CHIMIE ORGANIQUE : ÉTUDE DE LA CYSTÉINE (16 points)

Le soufre 35 peut être également utilisé pour marquer des acides aminés sulfurés comme la cystéine. La formule semi-développée de la cystéine est la suivante :



1. Structure de la cystéine

Données : numéros atomiques : H : Z = 1 C : Z = 6 N : Z = 7 O : Z = 8 S : Z = 16

1.1. Donner les noms des trois fonctions organiques présentes dans la molécule de cystéine.

1.2. Expliquer pourquoi la molécule de cystéine est chirale.

1.3. Représenter l'énantiomère R (en représentation de Cram) de la molécule de cystéine.
Justifier succinctement.

1.4. Le spectre infrarouge de la cystéine présente une forte bande d'absorption à 1580 cm^{-1} et une autre bande large et d'intensité forte entre 2500 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} .

Indiquer, en utilisant le document de **l'annexe 3 page 8**, les groupements fonctionnels dont ces deux bandes révèlent la présence.

2. Oxydation de la cystéine

Dans cette partie, on simplifiera l'écriture de la cystéine par Cys-SH.

On fait réagir la cystéine avec une solution aqueuse de diiode. Il se forme de la cystine.

Données :

couples oxydant / réducteur : $I_2(aq) / I^-(aq)$

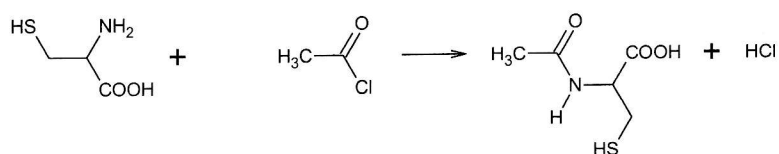
$Cys-S-S-Cys(aq) / Cys-SH(aq)$
(cystine / cystéine)

- 2.1. Écrire les demi-équations d'oxydo-réduction associées aux deux couples oxydant / réducteur ci-dessus.
- 2.2. Écrire l'équation de la réaction entre le diiode et la cystéine.
- 2.3. Donner le nom de la liaison formée au cours de cette réaction.

3. Étude du groupe fonctionnel $-NH_2$ de la cystéine

On fait réagir la cystéine avec le chlorure d'éthanoyle de formule CH_3COCl . On a, au préalable, procédé à la protection du groupement $-SH$ pour l'empêcher de réagir.

L'équation de la réaction entre la cystéine et le chlorure d'éthanoyle est la suivante :

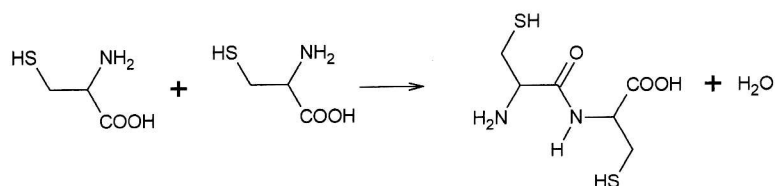


Donner le nom de la fonction organique formée au cours de cette réaction.

4. Étude du groupe fonctionnel $-COOH$ de la cystéine

- 4.1. On réalise la réaction entre deux molécules de cystéine. On a, au préalable, procédé à la protection des groupements $-SH$ pour les empêcher de réagir.

L'équation de la réaction entre les deux molécules de cystéine est la suivante :



Donner le nom de la liaison formée au cours de cette réaction.

- 4.2. Lors de la réaction précédente vue à la question 3, il peut être nécessaire de bloquer le groupe fonctionnel $-COOH$ d'une molécule de cystéine. Pour cela, on fait réagir la cystéine avec le 2-méthylpropan-2-ol. Le spectre de RMN du proton de cette molécule est donné en **annexe 4 page 9** (spectre simulé).
 - 4.2.1. Écrire la formule semi-développée de la molécule de 2-méthylpropan-2-ol.
 - 4.2.2. Dire si le 2-méthylpropan-2-ol est sensible à l'oxydation. Justifier.
 - 4.2.3. Le signal RMN du proton situé à 1,26 ppm, correspondant à neuf noyaux d'hydrogène, est un singulet. Expliquer pourquoi il n'y a qu'un signal pour ces neuf noyaux d'hydrogène et pourquoi ce signal est un singulet.
 - 4.2.4. Donner le nom de la fonction organique formée au cours de la réaction entre la cystéine et le 2-méthylpropan-2-ol.
 - 4.2.5. Donner deux caractéristiques de cette réaction.

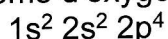
III. CHIMIE GÉNÉRALE : LE SOUFRE ET SES COMPOSÉS (17 points)

Le soufre dans les conditions standard est un solide jaune. L'isotope le plus répandu à l'état naturel est le soufre 32. À l'état naturel il peut être également présent sous forme de composés soufrés comme, par exemple, le sulfure d'hydrogène gazeux présent dans les gisements méthaniers. Le soufre solide peut être également oxydé en dioxyde de soufre, puis en trioxyde de soufre. Le trioxyde de soufre réagit avec l'eau pour former de l'acide sulfurique.

1. Structure du soufre et de ses composés

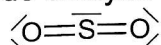
Données : numéros atomiques : O : Z = 8 S : Z = 16

- 1.1. Écrire la configuration électronique de l'atome de soufre dans son état fondamental.
- 1.2. La configuration électronique de l'atome d'oxygène dans son état fondamental est :



Expliquer pourquoi le soufre et l'oxygène se trouvent dans la même colonne de la classification périodique.

- 1.3. Le schéma de Lewis de la molécule de dioxyde de soufre SO₂ est :

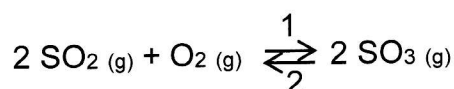


Le soufre ne respecte pas la règle de l'octet. Néanmoins les règles de la méthode VSEPR restent valables.

Déterminer la géométrie de la molécule de dioxyde de soufre en la justifiant succinctement.

2. Oxydation du dioxyde de soufre

En phase gazeuse l'oxydation du dioxyde de soufre conduit à la formation de trioxyde de soufre selon l'équation de la réaction :



Données :

- Constante des gaz parfaits à 298 K

$$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Espèce chimique	Enthalpie standard de formation à 298 K $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)
SO ₂ (g)	-296,8
O ₂ (g)	0
SO ₃ (g)	-395,7

- 2.1. Calculer l'enthalpie standard de réaction, notée $\Delta_r H^\circ$, de la réaction de synthèse du trioxyde soufre gazeux à 298 K.
- 2.2. En déduire si la réaction dans le sens 1 est endothermique ou exothermique. Justifier.
- 2.3. La valeur de l'enthalpie libre standard de réaction, notée $\Delta_r G^\circ$, de la réaction de synthèse du trioxyde de soufre gazeux à 298 K est de -141,7 kJ.mol⁻¹.
Calculer la valeur de la constante d'équilibre K^o à la température de 298 K.
- 2.4. Les conditions industrielles de l'amorçage de cette oxydation sont : P = 1 bar et T = 703 K. La température atteint rapidement 873 K. Justifier le choix de la température d'amorçage et expliquer son évolution.

3. Dissolution du trioxyde de soufre

Donnée :

Formule de l'acide sulfurique : H_2SO_4

On dissout du trioxyde de soufre dans l'eau, il se forme une solution aqueuse d'acide sulfurique dont la concentration molaire est $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.1. On considère que l'acide sulfurique est un diacide fort.

3.1.1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide sulfurique et l'eau.

3.1.2. Calculer le pH de cette solution aqueuse d'acide sulfurique.

3.1.3. On réalise le dosage d'un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution aqueuse d'acide sulfurique par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_b = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Déterminer la valeur du volume V_b de solution aqueuse de soude versé à l'équivalence.

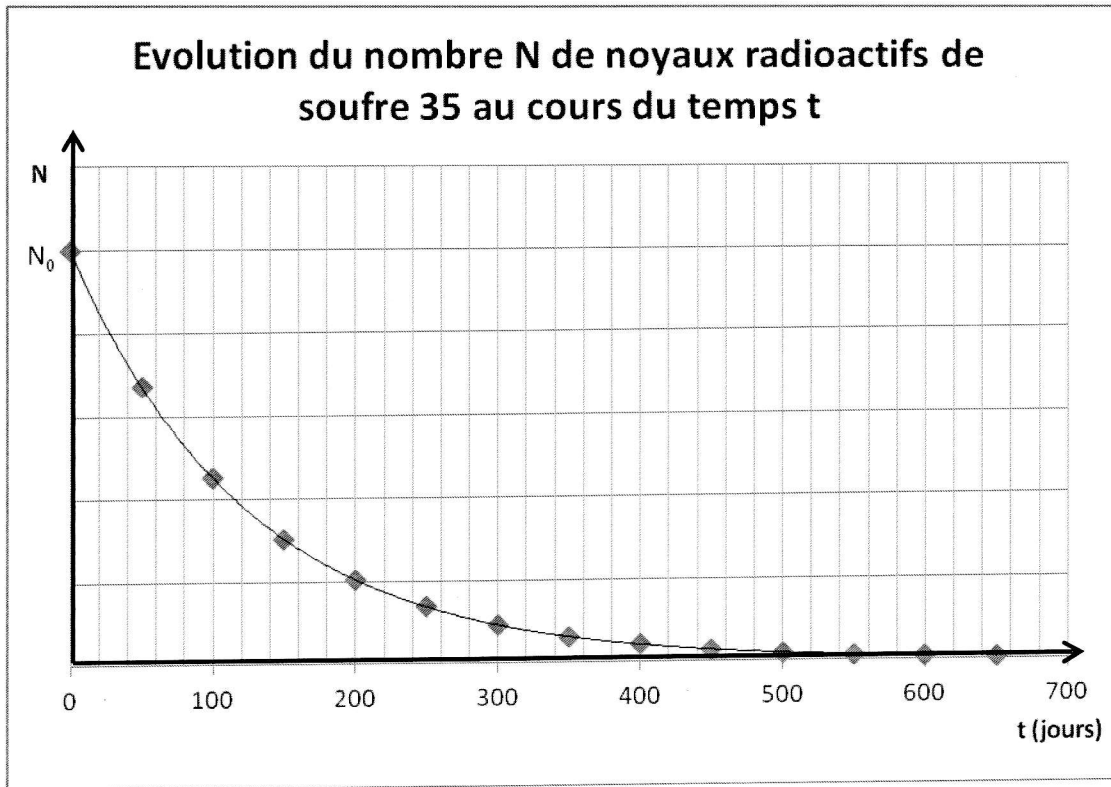
Donner la valeur du pH de la solution à l'équivalence.

Représenter l'allure du graphe de l'évolution du pH en fonction du volume de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versée.

3.2. En fait, l'acide sulfurique est un diacide dont la première acidité est forte pour le couple $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) / \text{HSO}_4^-(\text{aq})$ et dont la seconde acidité est caractérisée par un $\text{pK}_a = 2$ pour le couple $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$. La valeur calculée du pH à la question 3.1.2. n'est pas celle que l'on mesure.

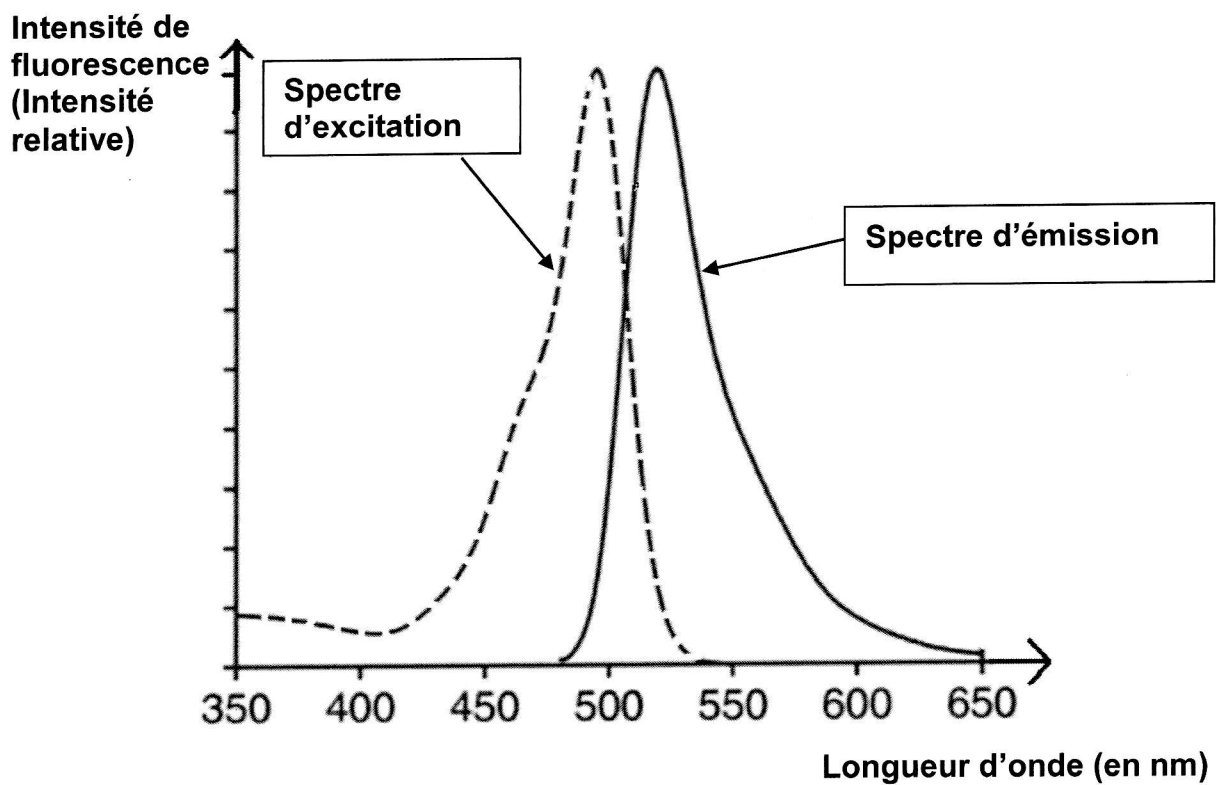
Dire si la valeur mesurée est plus faible ou plus élevée que celle calculée. Justifier brièvement.

ANNEXE 1 (à rendre avec la copie)



ANNEXE 2 (à rendre avec la copie)

SPECTRE D'ÉMISSION ET D'EXCITATION DE LA FLUORESCINE



ANNEXE 3

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation

Liaison	Espèce	Nature des vibrations	Nombre d'onde cm ⁻¹	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H	Alcool ou phénol libre	Valence	3590-3650	F (fine)
O-H	Alcool ou phénol lié	Valence	3200-3600	F (large)
N-H	Amine primaire	Valence	3300-3500	m (2 bandes)
N-H	Amine secondaire	Valence		m (1 bande)
N-H	Amide	Valence	3100-3500	F
C _{di} -H	Alcyne	Valence	≈ 3300	m ou f
C _{tri} -H	Alcène	Valence	3030-3100	m
C _{tri} -H	Aromatique	Valence	3000-3100	m
C _{tet} -H	Alcane	Valence	2850-3000	F
C _{tri} -H	Aldéhyde	Valence	2700-2900	m (2 bandes)
OH	Acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Alcyne	Valence	2100-2260	f
C _{tri} =O	Aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730 abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	F
C _{tri} =O	Acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C _{tri} =O	Ester	Valence	1735-1750	F
C _{tri} =O	Amide	Valence	1630-1700	F
C _{tri} =C _{tri}	Alcène	Valence	1620-1690	m
C _{tri} =C _{tri}	Aromatique	Valence	1450-1600	Variable (3 ou 4 bandes)
N-H amine	Amine	Déformation	1560-1640	F ou m
-NO ₂	Groupe nitro	Valence	1540-1570 et 1340-1390	F (2 bandes)
C _{tet} -H	Alcane	Déformation	1430-1480	F
C _{tet} -H (CH ₃)	Alcane	Déformation	1370-1390	F (2 bandes)
C _{tet} -O	Alcool	Valence	1010-1200	F
C _{tet} -N	Amine	Valence	1020-1250	m
C _{tri} -H de -HC=CH- (E) (Z)	Alcène	Déformation	960-970	F
		Déformation	670-730	m
C _{tri} -H	Aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F (2 bandes)
C _{tri} -H	Aromatique 1,2-disubstitué	Déformation	735-770	F
	Aromatique 1,3-disubstitué	Déformation	750-800 et 680-720	F et m (2 bandes)
	Aromatique 1,4-disubstitué	Déformation	800-860	F
C-Cl	Chlorure d'alkyle ou d'aryle	Valence	600-800	F
C-Br	Bromure d'alkyle ou d'aryle	Valence	500-750	F
C-I	Iodure d'alkyle ou d'aryle	Valence	≈ 500	F



ANNEXE 4

SPECTRE RMN DU 2-MÉTHYLPROPAN-2-OL

