BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR
BIOTECHNOLOGIES

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

SESSION 2023

DURÉE DE L'ÉPREUVE : **2h**

COEFFICIENT : **1**

Matériel autorisé :

Conformément à la circulaire n° 2015-178 du 1er octobre 2015 relative à l'utilisation des calculatrices électroniques aux examens et concours de l'enseignement scolaire,

- L'usage de la calculatrice avec mode examen actif est autorisé.
- L'usage de la calculatrice sans mémoire, « type collège » est autorisé.

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet se compose de **11** pages, numérotées de **1** sur **11** à **11** sur **11**.

LES ANNEXES 2 ET 5 SONT À RENDRE AVEC LA COPIE.

Les données numériques sont indiquées dans chaque exercice.
De nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres.

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.

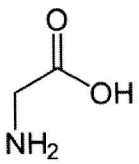
De l'analyse chimique, à la détection par les phénomènes de radioactivité et de fluorescence, les sciences physiques et chimiques fournissent des éléments de compréhension utiles à l'étude des acides α-aminés.

I. CARACTÉRISTIQUES DE QUELQUES ACIDES α-AMINÉS (17 points)

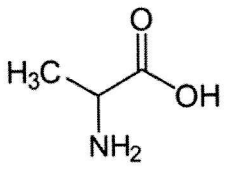
Les acides α-aminés sont les éléments de construction des protéines. Ils jouent un rôle essentiel dans la structure, le métabolisme et la physiologie des cellules des êtres vivants.

De par leur propriété amphotère, les acides α-aminés se comportent à la fois comme des acides et comme des bases.

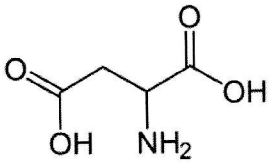
A. Structure chimique de quelques molécules d'acides α-aminés



Glycine



Alanine



Acide aspartique

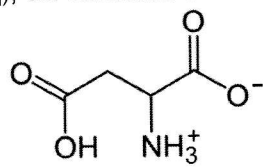
Données :

Élément chimique	H	C	N	O
Numéro atomique Z	1	6	7	8

1. Nommer les fonctions chimiques présentes dans les molécules d'acides α-aminés.
2. Justifier que les acides α-aminés sont amphotères.
3. Toutes les solutions d'acides α-aminés naturels ont la propriété de faire tourner le plan de polarisation d'une lumière, à l'exception des solutions de glycine. Justifier cette différence en vous appuyant sur l'identification des carbones asymétriques.
4. Donner la représentation de Fischer de la molécule de L- alanine.
5. Donner la représentation de Cram de l'énantiomère de configuration absolue R de la molécule d'acide aspartique en expliquant la démarche.

B. Titrage pH-métrique de l'acide aspartique

On considère une solution aqueuse dans laquelle l'acide aspartique est sous la forme d'un zwitterion, noté symboliquement $H_2A_{(aq)}$, de formule :



On cherche à déterminer la masse d'acide aspartique présente dans un volume V_A = 50,0 mL de la solution aqueuse étudiée. Pour cela, on réalise un titrage pH-métrique en ajoutant un volume V_B de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)}$ + $HO^-_{(aq)}$) de concentration molaire C_B = 0,100 mol·L^{-1}.

Au cours du titrage, les deux réactions successives d'équations suivantes se produisent :

$H_2A_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow HA^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$ équation (1)

$HA^-_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow A^{2-}_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$ équation (2)

Données :

Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_E = [H_3O^+_{(aq)}] \cdot [HO^-_{(aq)}] = 1{,}0\times10^{-14}$

Couples acide / base de l'acide aspartique :

$H_3A^+_{(aq)} / H_2A_{(aq)}$: $pK_{A1} = 2{,}0$
$H_2A_{(aq)} / HA^-_{(aq)}$: $pK_{A2} = 3{,}9$
$HA^-_{(aq)} / A^{2-}_{(aq)}$: $pK_{A3} = 10{,}0$

Masse molaire de l'acide aspartique : $M\ (H_2A) = 133{,}1\ g\cdot mol^{-1}$

Indicateurs colorés acido-basiques :

	pH de la zone de virage	Couleurs
Jaune de méthyle	2,9 – 4,0	Rouge - Jaune
Bleu de bromothymol	6,0 – 7,6	Jaune - Bleu
Phénolphtaléine	8,0 – 10,0	Incolore - Rose

6. Justifier que la forme $H_2A_{(aq)}$ de l'acide aspartique, est l'espèce majoritaire en solution aqueuse avant le titrage à l'aide des **documents 1 et 2 de l'annexe 1**.

7. Exprimer la constante d'équilibre K_1 de la réaction de titrage (équation (1)) en fonction de K_{A2} et K_E. Calculer sa valeur et en déduire si cette réaction peut être considérée comme totale.

8. Après avoir écrit la relation à l'équivalence, déterminer la masse d'acide aspartique initialement présente en solution aqueuse à l'aide du **document 2 de l'annexe 1 et de l'équation (1)**. Détailler la démarche.

9. La solution aqueuse d'acide aspartique dosée est limpide. Montrer que cette observation est en accord avec la valeur de la solubilité de l'acide aspartique qui est d'environ $4{,}5\ g\cdot L^{-1}$.

10. Proposer l'indicateur coloré acido-basique adapté à ce titrage.

II. MÉTHODES PHYSIQUES DE MARQUAGE DES ACIDES α-AMINÉS (14 points)

Le marquage des acides α-aminés d'une protéine est une étape essentielle à la compréhension des processus biochimiques à l'œuvre dans les êtres vivants.

A. Marquage des protéines par des noyaux radioactifs

L'iode 125 est un noyau radioactif employé pour le marquage des protéines possédant un résidu histidine ou tyrosine.

L'activité initiale d'un échantillon de protéines marquées vaut $A_0 = 20$ MBq.
La décroissance radioactive de l'échantillon suit la loi suivante, $A(t) = A_0 \cdot e^{-0{,}0115 \cdot t}$ dans laquelle le temps t est exprimé en jour.

Données :

- constante de Planck : $h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J·s
- célérité de la lumière dans le vide : $c = 3{,}00 \times 10^{8}$ m·s^{-1}
- électron-volt : 1 eV = $1{,}60 \times 10^{-19}$ J

Marqueur radioactif	$^{125}_{53}$I	$^{3}_{1}$H
Temps de demi-vie $t_{1/2}$ (ou période)	.....	12,3 ans
Énergie libérée E	35,5 keV	18,6 keV

1. Donner la composition du noyau d'iode 125, $^{125}_{53}$I.
2. Définir le temps de demi-vie $t_{1/2}$ (ou période) d'un échantillon de noyaux radioactifs. Déterminer graphiquement le temps de demi-vie $t_{1/2}$ de l'iode 125, $^{125}_{53}$I, à l'aide de l'**annexe 2 <u>à rendre avec la copie</u>**. Expliquer la démarche.
3. Calculer la valeur de la longueur d'onde λ du rayonnement émis par l'iode 125, $^{125}_{53}$I.
4. Justifier que le rayonnement électromagnétique émis par l'iode 125, $^{125}_{53}$I, est un rayonnement gamma, à l'aide de l'**annexe 2 <u>à rendre avec la copie</u>**.
5. L'activité $A(t)$ de l'échantillon est considérée comme négligeable lorsque le rapport $\frac{A}{A_0}$ est inférieur à 1%. Calculer la durée t (en jours) pour laquelle l'activité A de l'échantillon pourrait être considérée comme négligeable. Commenter cette valeur.

Pour marquer les autres acides α-aminés, le technicien peut utiliser un noyau de tritium $^{3}_{1}$H.

Le noyau fils formé lors de la désintégration du tritium est l'hélium $^{3}_{2}$He.

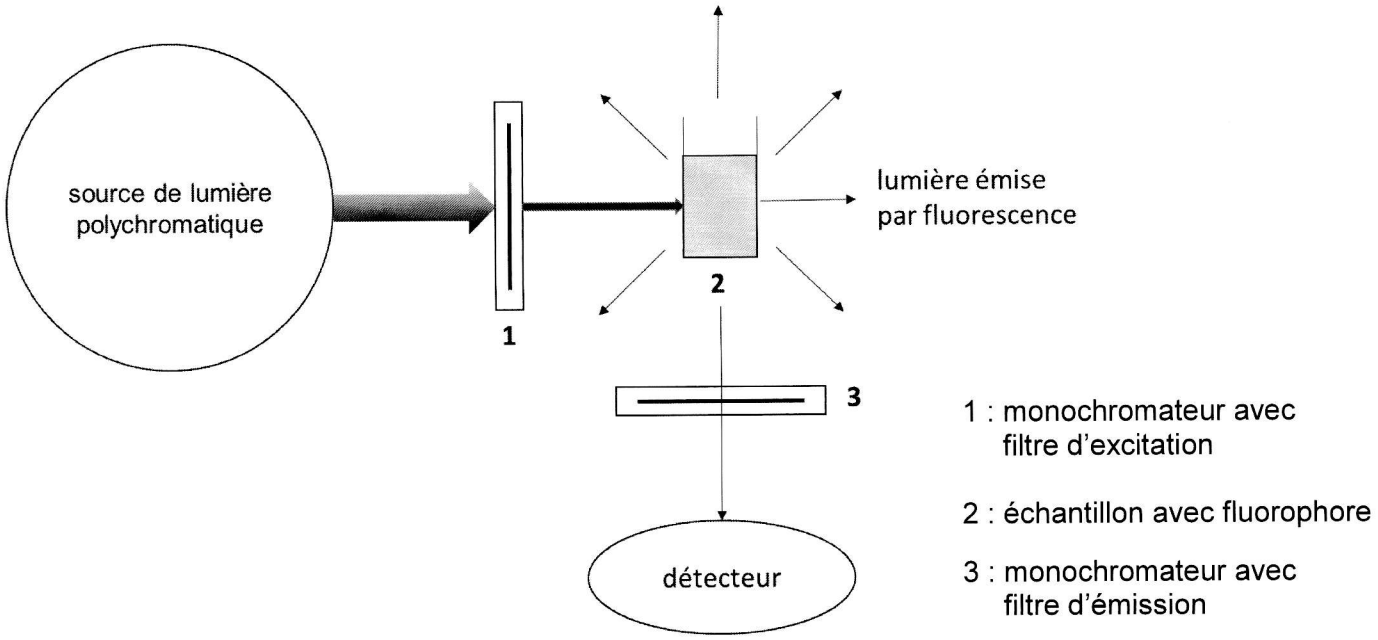
6. Écrire l'équation de la désintégration du noyau de tritium $^{3}_{1}$H. Nommer la particule émise. Indiquer le type de radioactivité.

B. Marquage des protéines par un fluorophore

Le marquage des protéines par un fluorophore est une voie alternative au marquage par un noyau radioactif, dont le principal avantage est l'absence d'exposition du technicien aux rayonnements ionisants.

Un fluorophore possède la propriété d'absorber un rayonnement correspondant à la longueur d'onde d'excitation, puis d'émettre, par phénomène de fluorescence, un rayonnement de longueur d'onde plus élevée, appelée longueur d'onde d'émission.
Une protéine marquée par un fluorophore émet une lumière colorée détectable par un spectrofluorimètre.

Schéma simplifié d'un spectrofluorimètre :



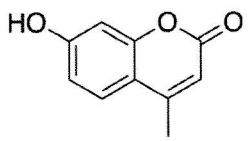
7. Déterminer le fluorophore utilisé comme marqueur dans l'échantillon à l'aide des **documents de l'annexe 3** en justifiant la réponse.
8. Choisir la lampe spectrale à utiliser dans le spectrofluorimètre à l'aide du **document 7 de l'annexe 4**, en justifiant la réponse.
9. Choisir le filtre d'émission à utiliser dans le spectrofluorimètre pour visualiser correctement le spectre d'émission de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine à l'aide du **document 8 de l'annexe 4** en justifiant la réponse.

III. SYNTHÈSE ORGANIQUE D'UN FLUOROPHORE (9 points)

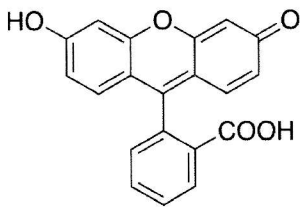
Parmi tous les acides α-aminés, seuls le tryptophane, la tyrosine et la phénylalanine ont la propriété d'émettre de la lumière par fluorescence. Pour détecter les autres acides α-aminés constituants les protéines, il est nécessaire de les lier à un fluorophore.

La couleur de la lumière émise par fluorescence dépend de la structure chimique du fluorophore. Plus un fluorophore possède de doubles liaisons conjuguées, plus il absorbe et émet de la lumière dans les longueurs d'ondes élevées.

Les fluorophores suivants sont couramment utilisés pour réaliser le marquage des acides α-aminés.



7-hydroxy-4-méthylcoumarine

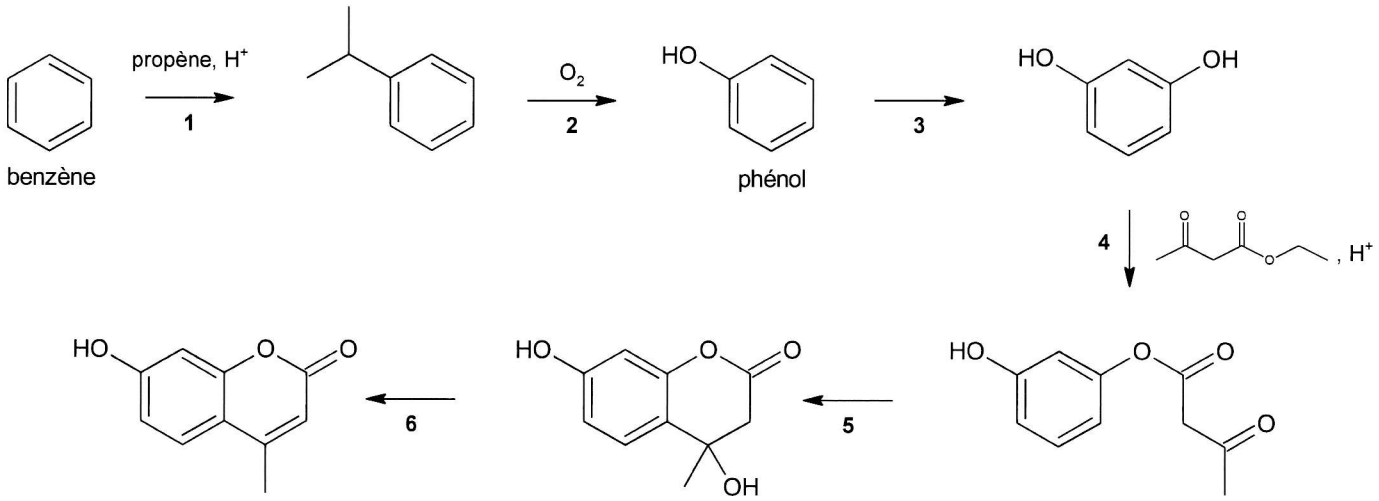


Fluorescéine

Donnée :
Le domaine visible est constitué par une infinité de radiations monochromatiques, dont les longueurs d'onde vont de 380 nm (violet) à 780 nm (rouge).

1. L'un de ces fluorophores émet, après excitation, une lumière verte, alors que l'autre émet une lumière bleue. Attribuer les couleurs d'émission correspondant à chaque fluorophore en analysant les doubles liaisons conjuguées.

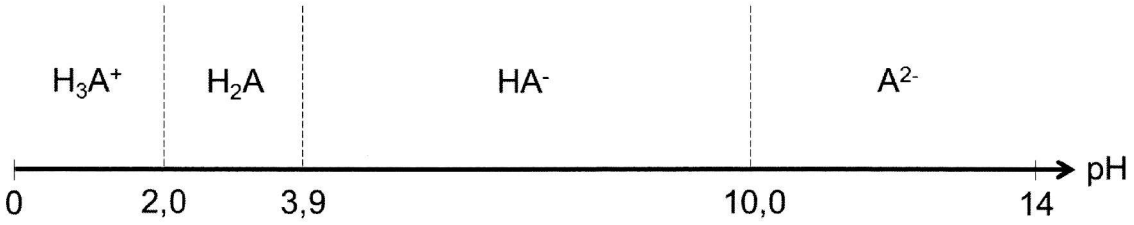
La synthèse de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine peut être réalisée à partir du benzène, selon le schéma réactionnel suivant :



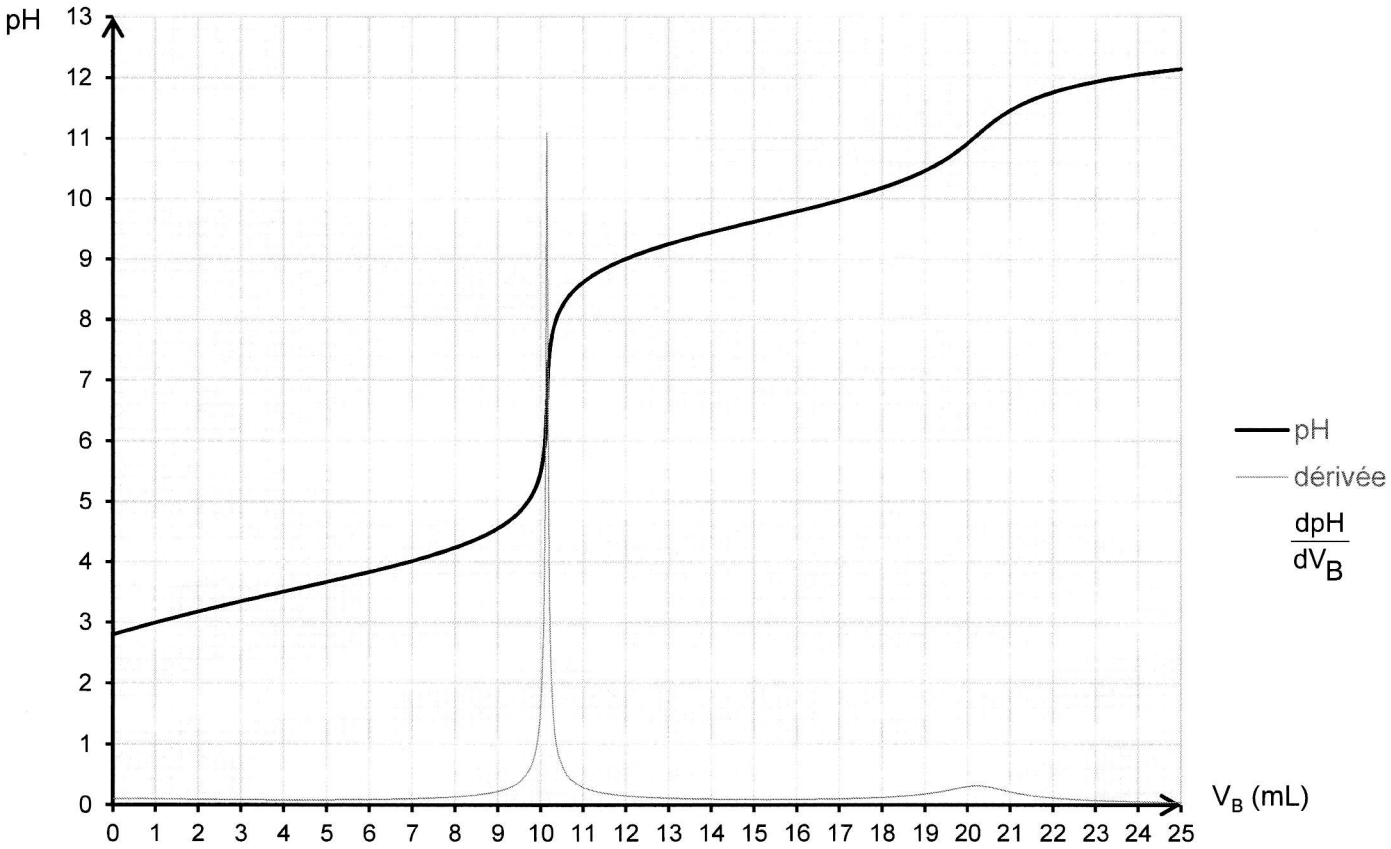
2. À l'aide du modèle des flèches courbes, compléter le mécanisme réactionnel de l'étape 1 de la synthèse, sur l'**annexe 5 <u>à rendre avec la copie</u>**.
3. Indiquer la nature de l'intermédiaire réactionnel formé parmi les catégories suivantes : carbocation, carbanion, radical.
4. Donner le rôle de l'ion H^+. Justifier à partir du mécanisme de la réaction.
5. Indiquer le type de réaction correspondant à l'étape 1 (addition, élimination, substitution).
6. Nommer et écrire la formule semi-développée du sous-produit formé lors de l'étape 4.
7. Nommer la réaction correspondant à l'étape 6.

ANNEXE 1

Document 1 : diagramme de prédominance de l'acide aspartique



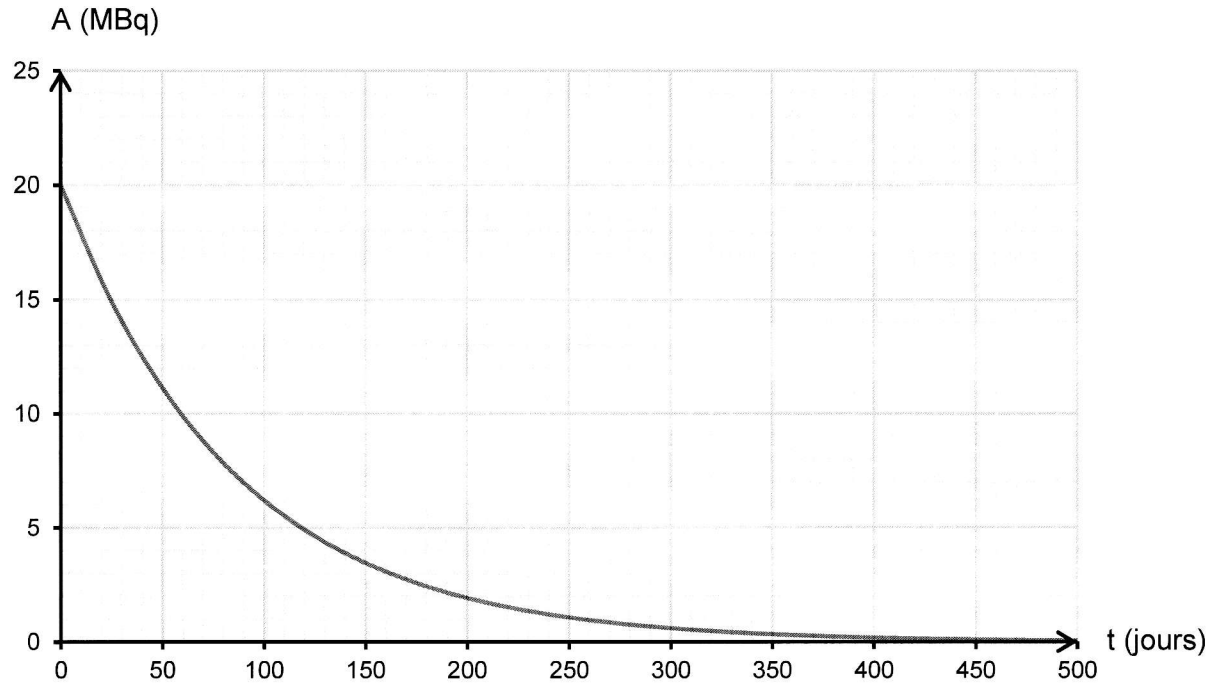
Document 2 : courbe de titrage pH-métrique de l'acide aspartique



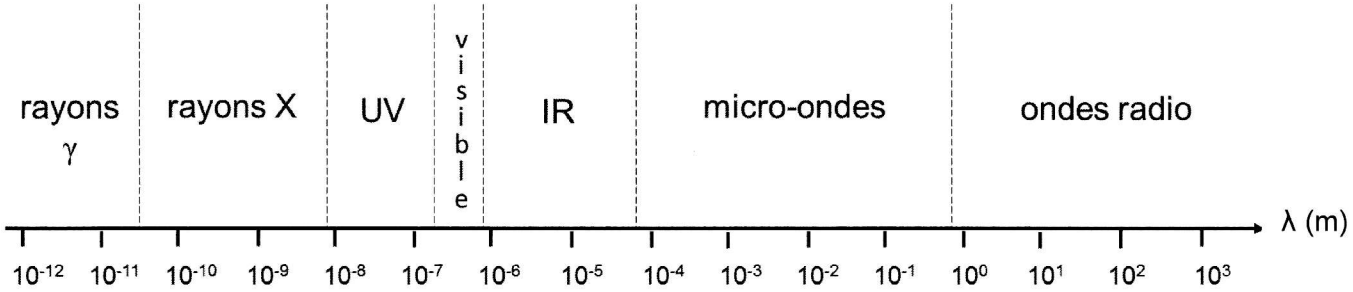
ANNEXE 2

À RENDRE AVEC LA COPIE

Document 3 : courbe de décroissance radioactive d'un échantillon de noyaux d'iode 125



Document 4 : spectre des ondes électromagnétiques

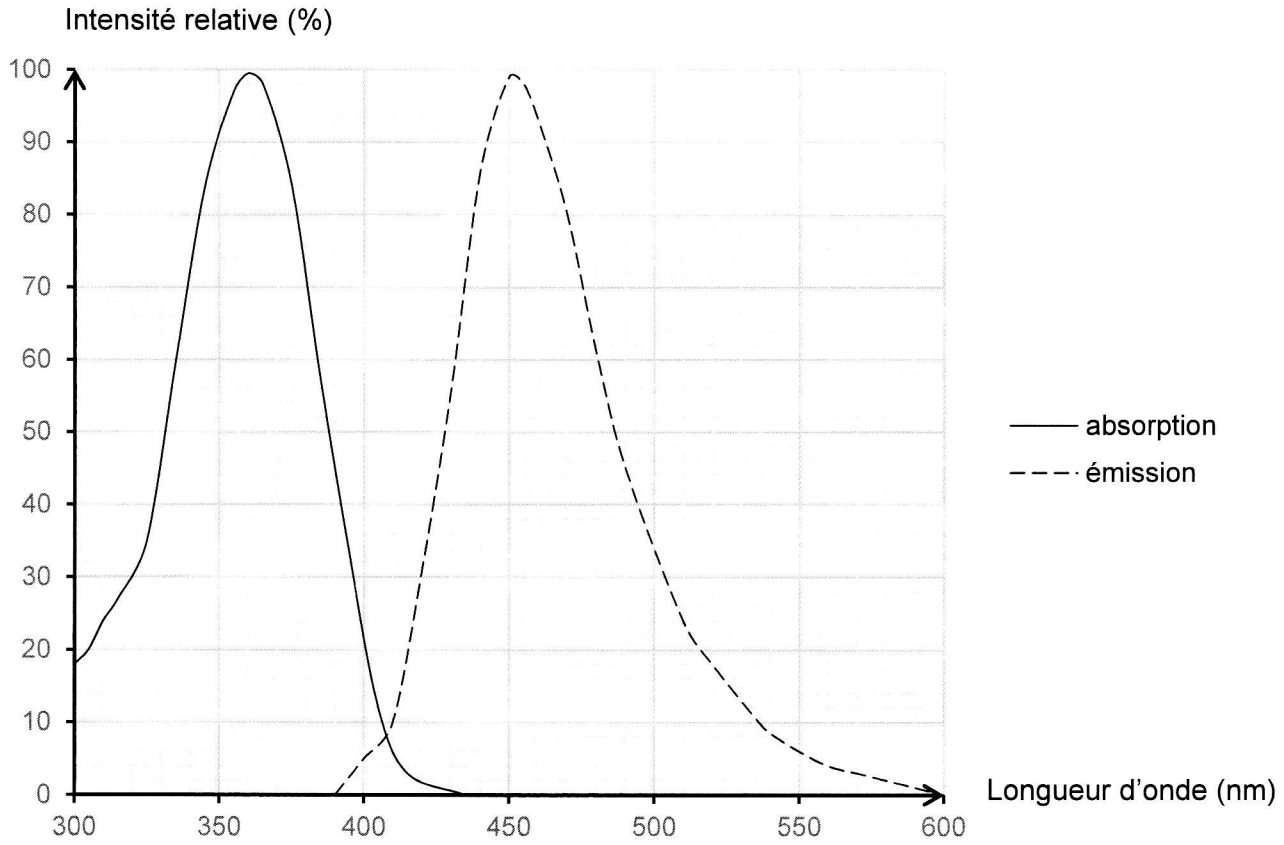


ANNEXE 3

Document 5 : caractéristiques de quelques fluorophores

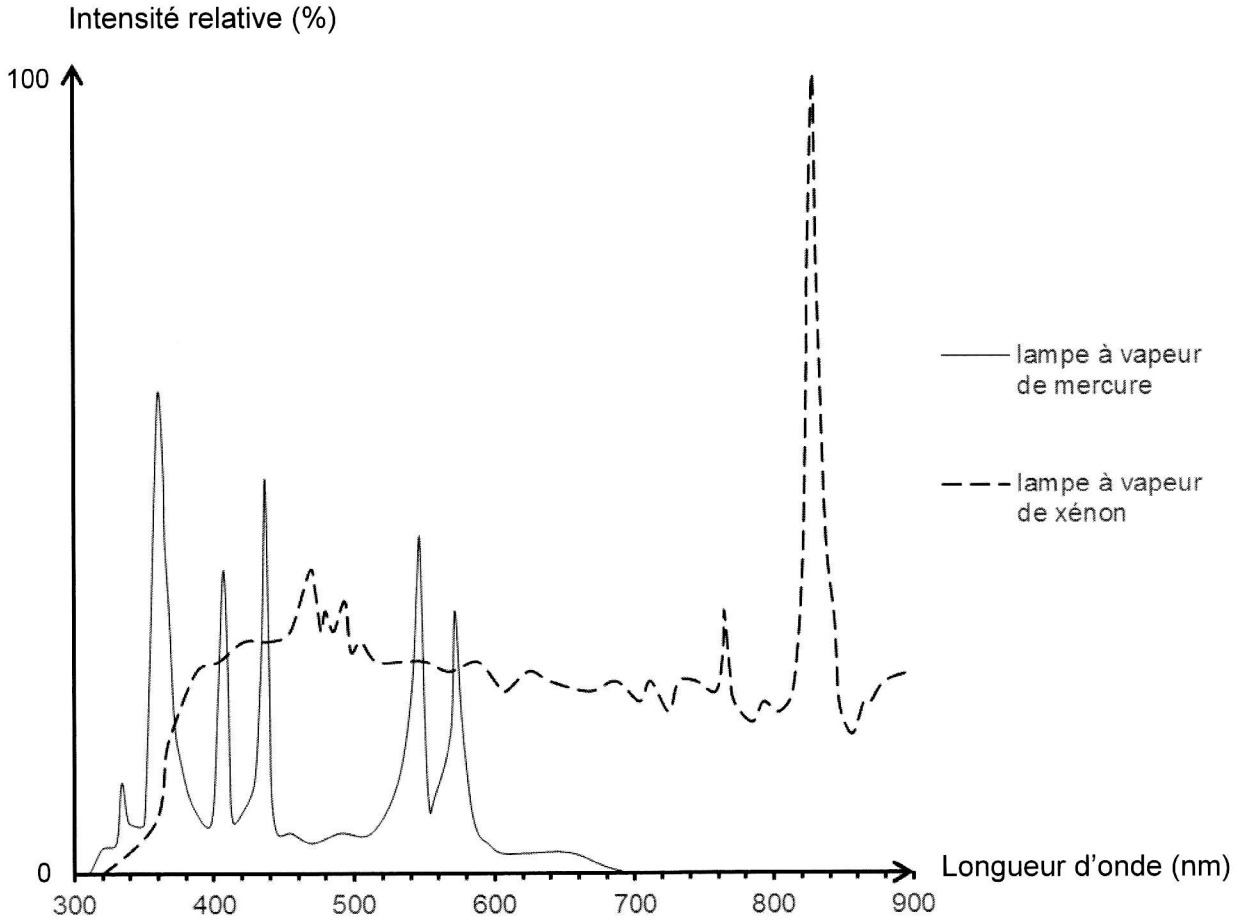
	Longueur d'onde d'excitation λ_{max} (en nm)	Longueur d'onde d'émission λ_{max} (en nm)
Fluorescéine	490	520
7-hydroxy-4-méthylcoumarine	360	449
AlexaFluor 350	346	442

Document 6 : spectres d'absorption et d'émission du fluorophore utilisé

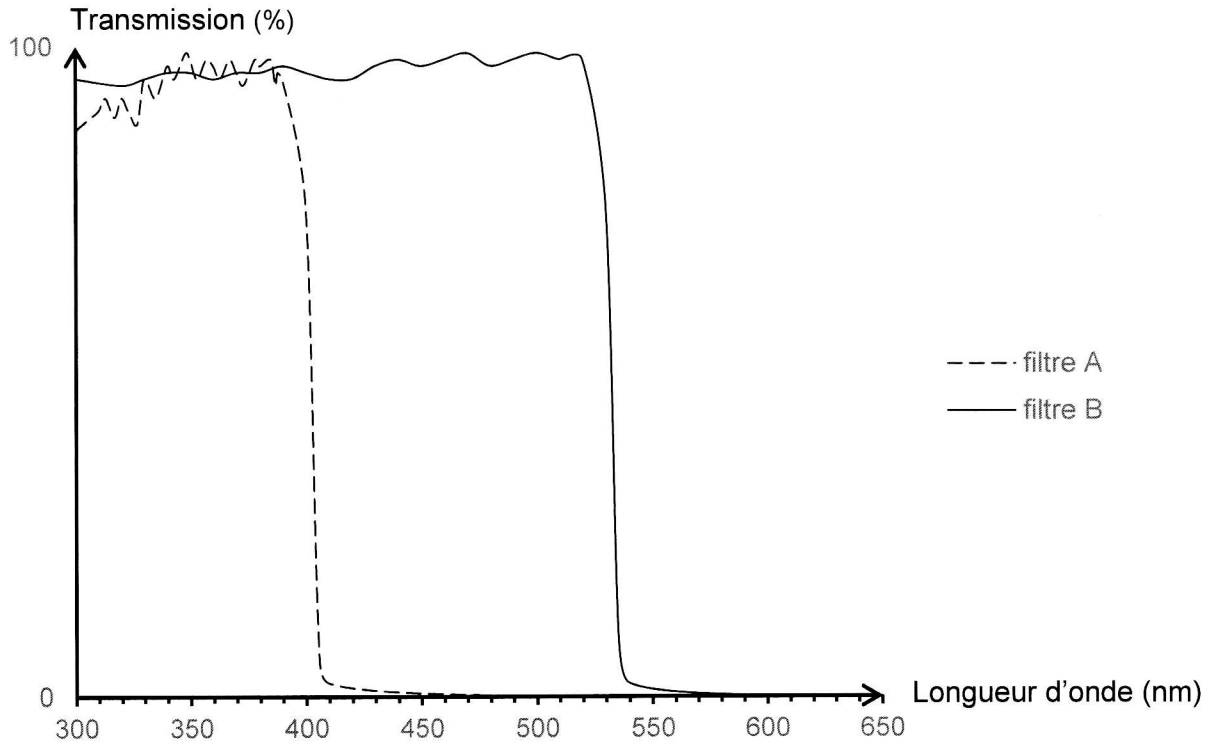


ANNEXE 4

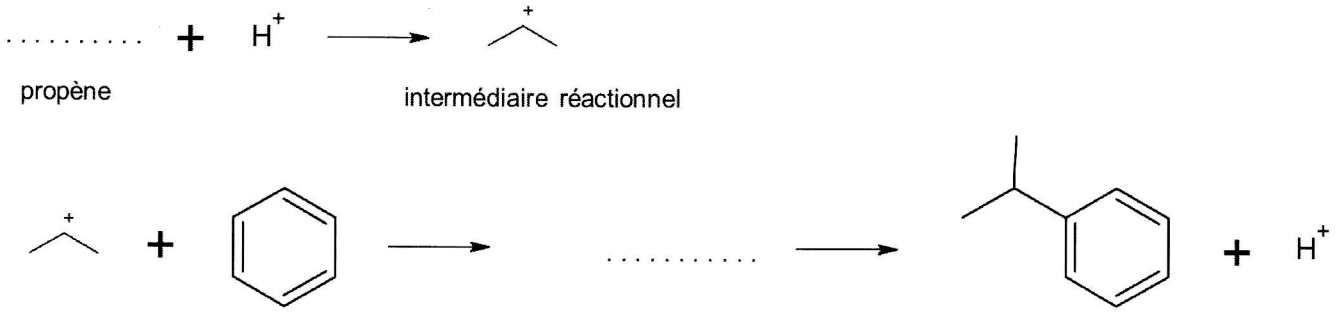
Document 7 : spectres d'émission de lampes pour spectrofluorimètre



Document 8 : filtres d'émission pour spectrofluorimètre



ANNEXE 5

À RENDRE AVEC LA COPIE

Mécanisme réactionnel de l'étape 1 de la synthèse :