

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR BIOTECHNOLOGIES

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

SESSION 2017

DURÉE DE L'ÉPREUVE : 2h

COEFFICIENT : 1

Matériel autorisé :

Toutes les calculatrices de poche y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante (Circulaire n°99-186, 16/11/1999).

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet se compose de 12 pages, numérotées de 1 sur 12 à 12 sur 12.

L'ANNEXE 2 EST 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.

En viticulture, les biotechnologies interviennent à de multiples stades : protection de la vigne contre les maladies, contrôle de la maturité du raisin avant les vendanges, suivi des fermentations alcoolique et monolactique...

I. UTILISATION DU RÉFRACTOMÈTRE EN VITICULTURE (13 points)

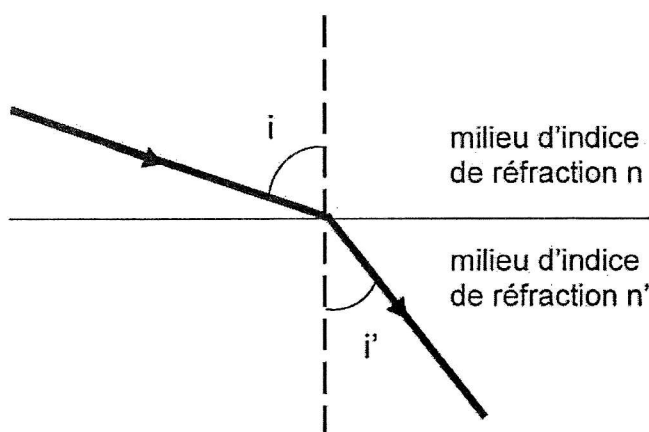
Les deux parties de l'exercice sont indépendantes.

Le réfractomètre d'Abbe (schéma 1 en annexe 1 page 8) est un instrument d'optique utilisé par les viticulteurs pour prévoir le degré alcoolique d'un vin à partir de la mesure de l'indice de réfraction du jus des raisins vendangés.

Lors du passage d'un milieu d'indice de réfraction n à un milieu d'indice de réfraction n' , la lumière subit un changement de direction appelé phénomène de réfraction. Les angles d'incidence i et de réfraction i' sont reliés par la relation suivante, faisant intervenir les indices de réfraction des milieux, n et n' :

$$n \cdot \sin i = n' \cdot \sin i' \quad \text{2}^{\text{ème}} \text{ loi de Descartes}$$

Schéma illustrant le phénomène de réfraction de la lumière dans le cas où $n' > n$:



Données :

- Indice de réfraction de l'air pour la raie D du sodium : $n_{\text{air}} = 1,000$
- Indice de réfraction du prisme P pour la raie D du sodium : $n_P = 1,700$
- Angle au sommet du prisme P : $A = 60,00^\circ$
- Avec les notations du schéma 1 en annexe 1 page 8, dans le prisme P : $A = r_1 + i_2$

1. Principe de fonctionnement d'un réfractomètre d'Abbe

L'indice de réfraction n d'un milieu dépend de la longueur d'onde λ de la lumière selon la loi de Cauchy : $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$ avec A et B constantes positives caractéristiques du milieu.

Plus l'indice de réfraction d'un milieu est élevé, plus le milieu réfracte la lumière.

Les indices de réfraction des liquides sont donnés à 20°C pour la raie D, jaune, du sodium correspondant à une longueur d'onde de 589,3 nm. Mais en pratique, le prisme P du réfractomètre d'Abbe étudié ici est souvent éclairé en lumière blanche.

- 1.1. Un prisme est un milieu dispersif. Définir ce qu'est un milieu dispersif.
- 1.2. On s'intéresse à deux radiations de la lumière blanche : une radiation bleue et une radiation rouge. Lors du passage à travers le prisme, la radiation bleue est la plus réfractée. Justifier cette observation sans calcul à l'aide de la loi de Cauchy.
- 1.3. Indiquer pourquoi la lumière blanche semble *a priori* inadaptée à la mesure de l'indice de réfraction d'un échantillon.
- 1.4. À l'aide du **schéma 1 de l'annexe 1 page 8**, citer l'élément du réfractomètre permettant néanmoins de travailler en lumière blanche.

2. Détermination du degré alcoolique d'un vin par réfractométrie

Un viticulteur souhaite produire un vin portant la mention « sélection grains nobles ». Un tel vin est produit à partir d'une sélection rigoureuse des grains de raisin atteints de pourriture noble due au champignon *Botrytis cinerea*.

Pour obtenir la mention « sélection grains nobles », un vin issu d'une fermentation totale des sucres du jus de raisin doit afficher un pourcentage en volume d'alcool supérieur ou égal à 16,6 %.

Pour estimer le pourcentage en volume d'alcool d'un vin, le viticulteur s'appuie sur la relation empirique suivante : « Une teneur de 17 g.L⁻¹ de sucres dans le jus de raisin conduit à une teneur en alcool de 1 % en volume après fermentation alcoolique totale ».

La concentration massique en sucres peut être déterminée par la mesure de l'indice de réfraction du jus de raisin à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe. Une goutte de jus de raisin est déposée entre les prismes P et P' (**schéma 1 en annexe 1 page 8**).

Lorsque la lumière blanche arrive en incidence rasante au point I sur le prisme P, le rayon réfracté ne peut dépasser une valeur maximale correspondant à l'angle de réfraction limite r_1 donné par la relation (1) suivante :

$$\sin r_1 = \frac{n_{\text{jus}}}{n_p} \quad \text{relation (1)}$$

- 2.1. On mesure à la sortie du prisme P un angle r_2 égal à 9,98°. On veut montrer que la mesure de l'angle r_2 permet de déterminer la valeur de l'indice de réfraction n_{jus} du jus de raisin.
 - 2.1.1. Calculer la valeur de l'angle i_2 en appliquant la deuxième loi de Descartes au point J.
 - 2.1.2. En déduire que la valeur de l'angle r_1 est 54,15°, en utilisant des données sur le prisme.
 - 2.1.3. À l'aide de la relation (1), calculer la valeur de l'indice de réfraction n_{jus} du jus de raisin.
- 2.2. À l'aide du **document 1 de l'annexe 2 page 9 à rendre avec la copie**, déterminer si un vin obtenu par fermentation d'un jus de raisin d'indice de réfraction $n_{\text{jus}} = 1,378$ peut obtenir la mention « sélection grains nobles ». Justifier la réponse.

II. LA BOUILLIE BORDELAISE POUR PROTÉGER LA VIGNE (20 points)

Les deux parties de l'exercice sont indépendantes.

Le mildiou est une maladie de la vigne due au champignon *Plasmopara viticola* qui provoque des dommages sur les feuilles et une baisse de la qualité du vin, et contre laquelle on lutte à l'aide de la bouillie bordelaise.

Des recherches menées par l'INRA (Institut National de Recherche Agronomique) en collaboration avec l'IFV (Institut Français de la Vigne et du Vin) ont permis de développer des plants de vignes comportant plusieurs gènes de résistance au mildiou.

En attendant la commercialisation et l'exploitation de ces cépages de vignes prévue pour l'année 2017, la bouillie bordelaise reste le produit phytosanitaire le plus utilisé pour lutter contre le mildiou.

La bouillie bordelaise est un mélange de chaux solide $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ et de sulfate de cuivre (II) solide $\text{CuSO}_4(\text{s})$ aux propriétés fongicides.

Données :

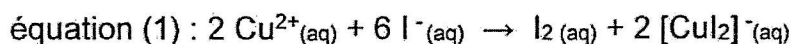
- Couples oxydant / réducteur : $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})$; $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$
- Masse molaire : $M(\text{CuSO}_4) = 159,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Numéro atomique : $N : Z = 7$

1. Dosage de la bouillie bordelaise par titrage indirect

L'étiquette d'un paquet de bouillie bordelaise indique un pourcentage massique de 20 % en sulfate de cuivre (II) $\text{CuSO}_4(\text{s})$. On souhaite vérifier cette indication en réalisant un dosage par titrage indirect.

La solution aqueuse S est préparée en dissolvant 1,00 g de bouillie bordelaise dans 100 mL d'eau distillée. L'ajout d'un large excès d'iodure de potassium solide $\text{KI}(\text{s})$ à la solution aqueuse S provoque la formation de l'ion complexe incolore diiodocuprate (I) $[\text{CuI}_2]^- (\text{aq})$ et de diiode $\text{I}_2(\text{aq})$.

L'équation de la réaction modélisant cette transformation supposée totale s'écrit :



On admet que l'addition d'iodure de sodium solide n'entraîne aucune variation de volume. La solution aqueuse S' obtenue est limpide et de couleur brune.

On réalise le titrage colorimétrique du diiode $\text{I}_2(\text{aq})$ contenu dans la solution aqueuse S' par une solution aqueuse titrante de thiosulfate de sodium ($2 \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$) de concentration molaire $C = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le volume de solution aqueuse S' dosée est $V_{S'} = 25,0 \text{ mL}$ et le volume de solution aqueuse titrante versée à l'équivalence est $V_E = 15,60 \text{ mL}$.

Toutes les espèces chimiques mises en jeu dans ce dosage sont incolores à l'exception du diiode.

- 1.1. Indiquer en quoi le **document 2 de l'annexe 2 page 9 à rendre avec la copie** fournit un élément de justification du travail de recherche réalisé par l'INRA.

BTS BIOTECHNOLOGIES		Session 2017
Sciences physiques et chimiques	Code sujet : BOE1SC	Page : 4/12

- 1.2. Indiquer la verrerie nécessaire à la réalisation de ce titrage.
- 1.3. Établir en détaillant la démarche l'équation de la réaction entre le diiode $I_2(aq)$ et les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}(aq)$.
- 1.4. Indiquer comment repérer l'équivalence avec la méthode proposée.
- 1.5. Écrire la relation entre la quantité de matière de diiode titrée $n(I_2)$ et la quantité de matière d'ions thiosulfate $n(S_2O_3^{2-})$ ajoutée pour atteindre l'équivalence.
- 1.6. Vérifier que la quantité de matière de diiode titrée vaut $n(I_2) = 1,56 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

L'équation (1) page 4 permet d'écrire la relation suivante :

$$n(I_{2(aq)}) = \frac{n(Cu^{2+}_{(aq)})}{2}$$

- 1.7. Calculer la masse de sulfate de cuivre (II) dans 100 mL de la solution S.
- 1.8. Déterminer le pourcentage massique en sulfate de cuivre (II) de la bouillie bordelaise.
- 1.9. Indiquer s'il est en accord avec l'indication de l'étiquette.

2. Dosage de la bouillie bordelaise par spectrophotométrie

La solution aqueuse S de bouillie bordelaise préparée dans la partie 1 est quasiment incolore.

Pour réaliser un dosage spectrophotométrique par étalonnage des ions cuivre (II), un protocole expérimental indique d'ajouter une solution aqueuse d'ammoniac $NH_3(aq)$ à la solution aqueuse S afin d'obtenir une solution aqueuse de couleur bleu céleste.

Cette couleur intense est due à la formation de l'ion complexe tétraamminecuivre (II) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq)$ dans lequel l'ammoniac joue le rôle de ligand.

- 2.1. Écrire la structure électronique de l'atome d'azote.
- 2.2. Écrire la formule de Lewis de la molécule d'ammoniac.
- 2.3. Expliquer pourquoi l'ammoniac peut jouer le rôle de ligand.
- 2.4. Justifier la couleur de l'ion complexe formé à l'aide des **documents 3 et 4 de l'annexe 3 page 10**.
- 2.5. Nommer la loi utilisée lors d'un dosage spectrophotométrique.

III. LES PHÉROMONES CONTRE LES CHENILLES NUISIBLES DE LA VIGNE (17 points)

Les deux parties de l'exercice sont indépendantes.

L'eudémis (*Lobesia botrana*) est une chenille nuisible pour la vigne : elle perce les grains de raisin, ce qui favorise l'apparition de pourriture.

La confusion sexuelle par phéromones de synthèse est une méthode efficace pour lutter contre ces chenilles nuisibles et pour limiter le recours aux insecticides.

Les phéromones sont des molécules supports de la communication propre à une espèce. Il existe des phéromones sexuelles, de regroupement, d'alarme, de piste, de régulation sociale...

Des diffuseurs de phéromones sexuelles de synthèse d'eudémis femelles sont utilisés dans les parcelles de vignes pour désorienter les mâles. Les papillons mâles deviennent incapables de localiser les papillons femelles à cause de la grande quantité de phéromones sexuelles présente dans l'atmosphère. Les papillons ne peuvent plus s'accoupler, ce qui conduit à une réduction des populations de chenilles.

Données :

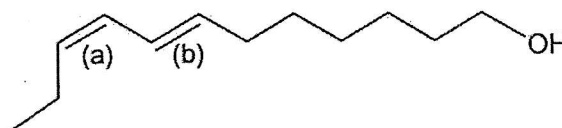
- Électronégativités selon l'échelle de Pauling : $\chi_{Mg} = 1,31$; $\chi_C = 2,55$

1. Stéréochimie de phéromones d'insectes

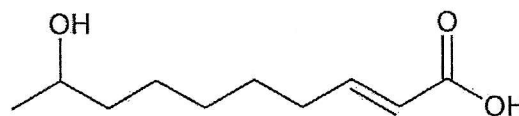
L'activité spécifique d'une phéromone dépend de sa stéréochimie.

On s'intéresse aux phéromones suivantes :

Phéromone sexuelle d'eudémis



Phéromone de regroupement de l'abeille



- Déterminer la stéréochimie des doubles liaisons notée (a) et (b) de la phéromone sexuelle d'eudémis. Justifier.
- Recopier la formule de la phéromone de regroupement de l'abeille. Entourer et nommer les groupes fonctionnels.
- Justifier que la phéromone de regroupement de l'abeille est une molécule chirale.
- Donner la représentation de Cram de l'énantiomère de configuration absolue (R) de la phéromone de regroupement de l'abeille. Justifier brièvement.

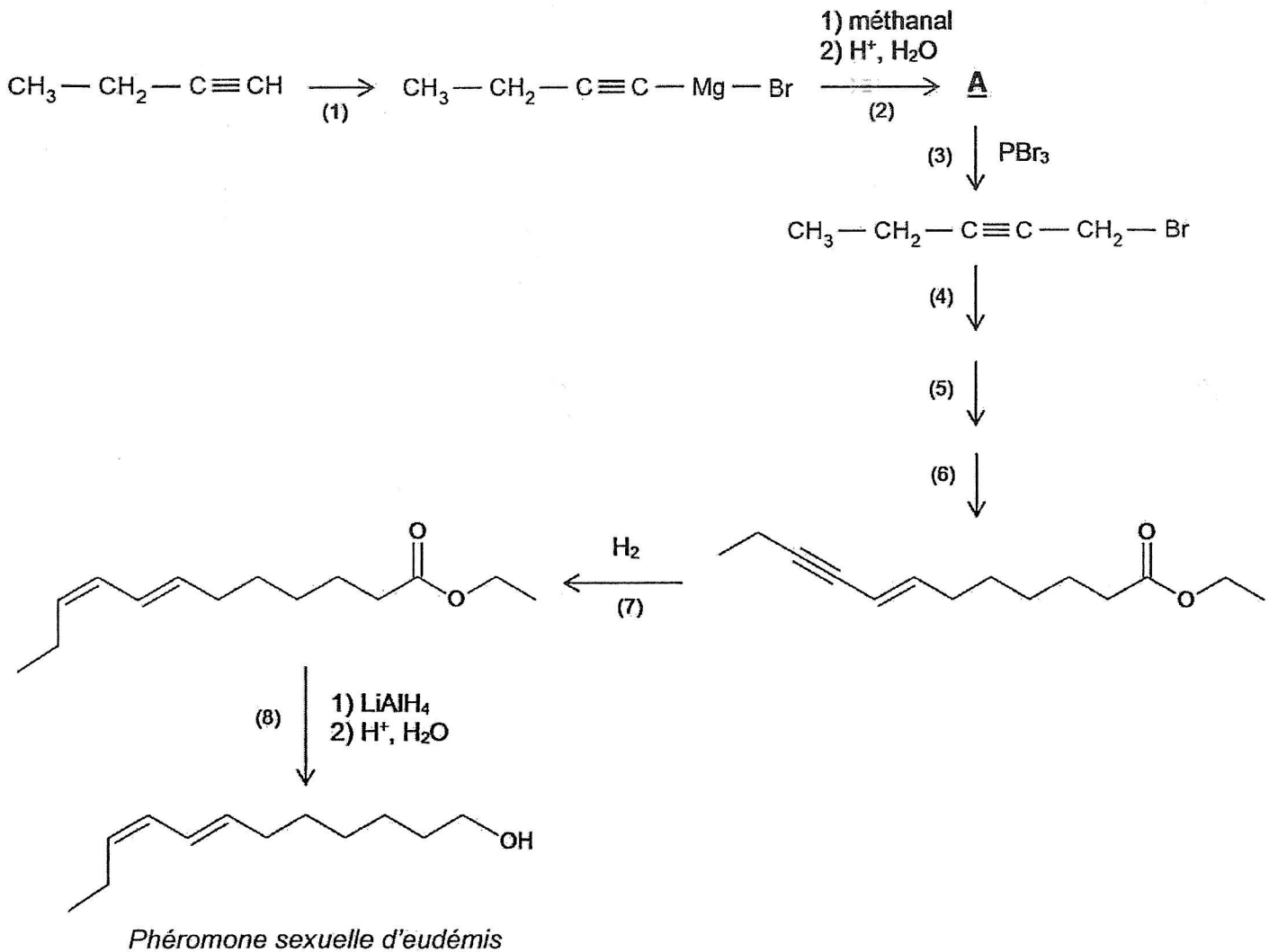
Données :

Élément chimique	H	C	O
Numéro atomique Z	1	6	8

2. Synthèse de la phéromone sexuelle d'eudémis

Au vu des très faibles quantités émises naturellement par les femelles eudémis, la lutte contre les chenilles nuisibles de la vigne nécessite de recourir à des phéromones de synthèse.

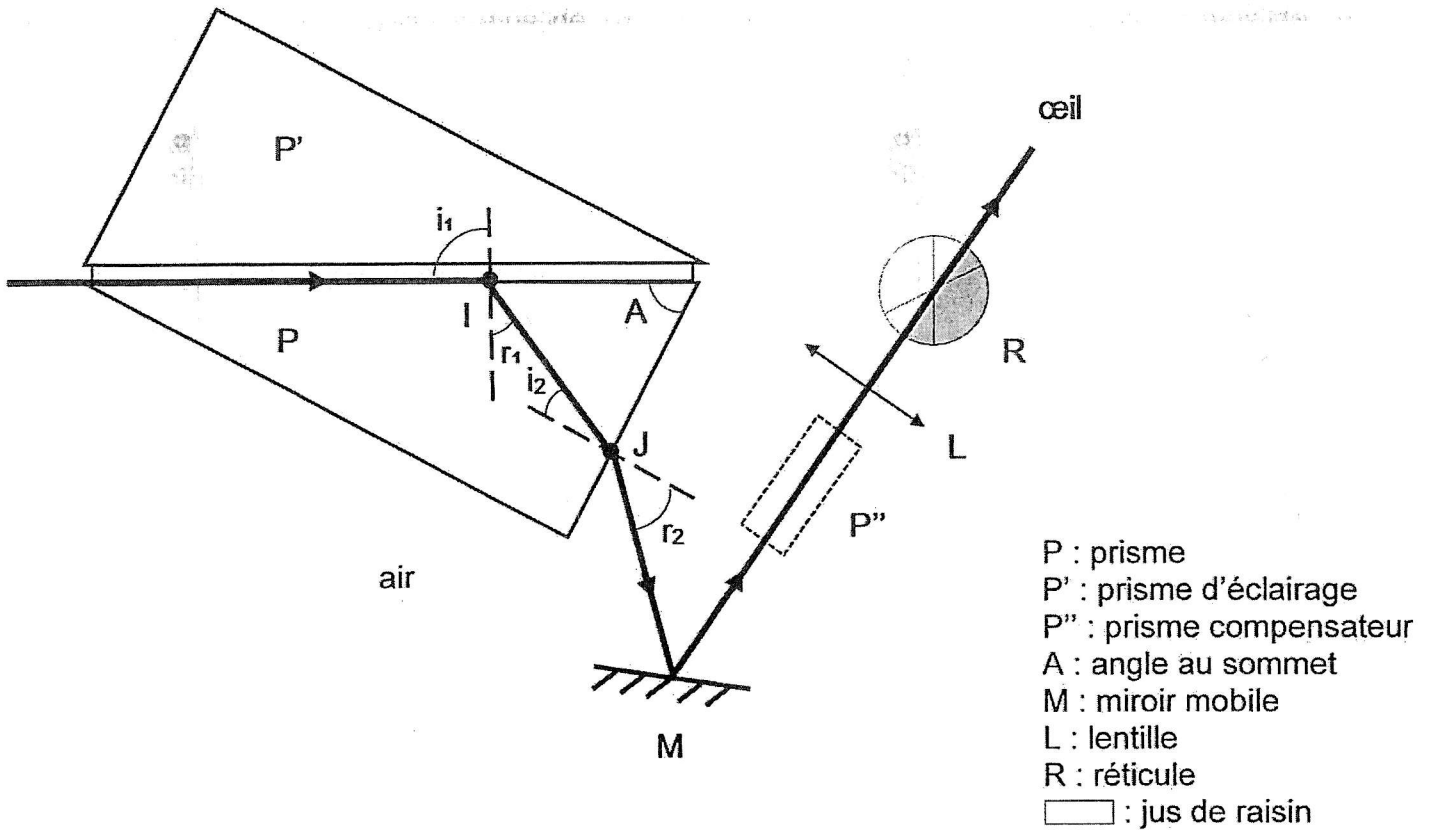
La phéromone sexuelle d'eudémis peut être obtenue par la séquence réactionnelle suivante :



- 2.1. Indiquer la polarité de la liaison C – Mg. Justifier la réponse.
- 2.2. Écrire la formule développée du méthanal.
- 2.3. Donner la formule semi-développée de la molécule **A**.
- 2.4. Le spectre infrarouge de la molécule **A** présente une bande large vers 3300 cm^{-1} . À l'aide de l'**annexe 4 page 11**, identifier la liaison ainsi caractérisée.
- 2.5. Indiquer la modification de la molécule qui a lieu lors de l'étape 7.
- 2.6. À l'aide de l'**annexe 5 page 12**, proposer un catalyseur adapté à l'étape 7 de la synthèse de la phéromone sexuelle d'eudémis. Justifier.
- 2.7. Indiquer si l'étape 8 est une réaction d'oxydation ou de réduction. Justifier.

ANNEXE 1

Schéma 1 : schéma simplifié d'un réfractomètre d'Abbe

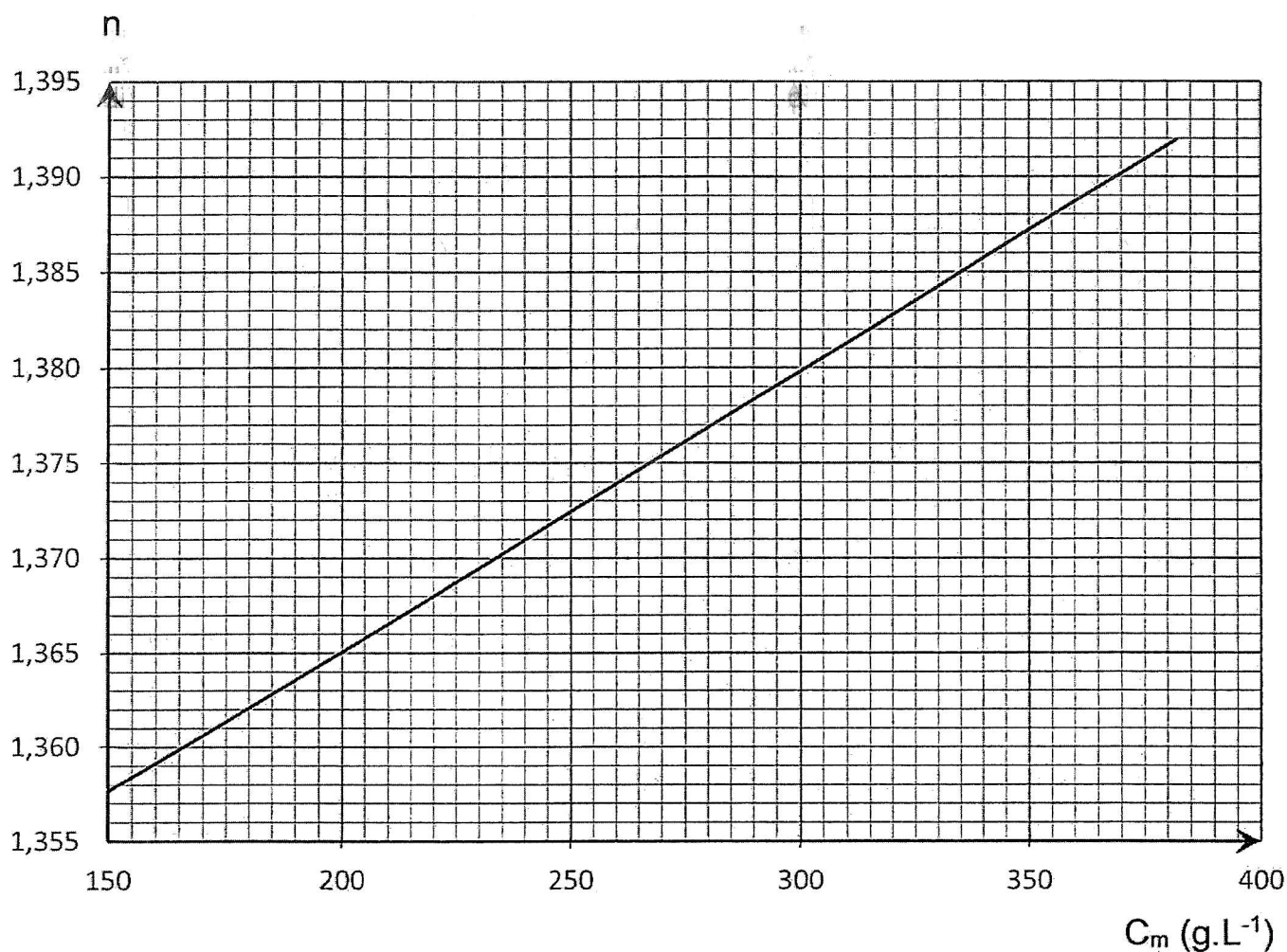


L'orientation du miroir mobile est ajustée de sorte à observer sur le réticule deux plages nettes : une plage éclairée jaune et une plage sombre.

ANNEXE 2

À RENDRE AVEC LA COPIE

Document 1 : Évolution de l'indice de réfraction de jus de raisin en fonction de la concentration massique en sucres

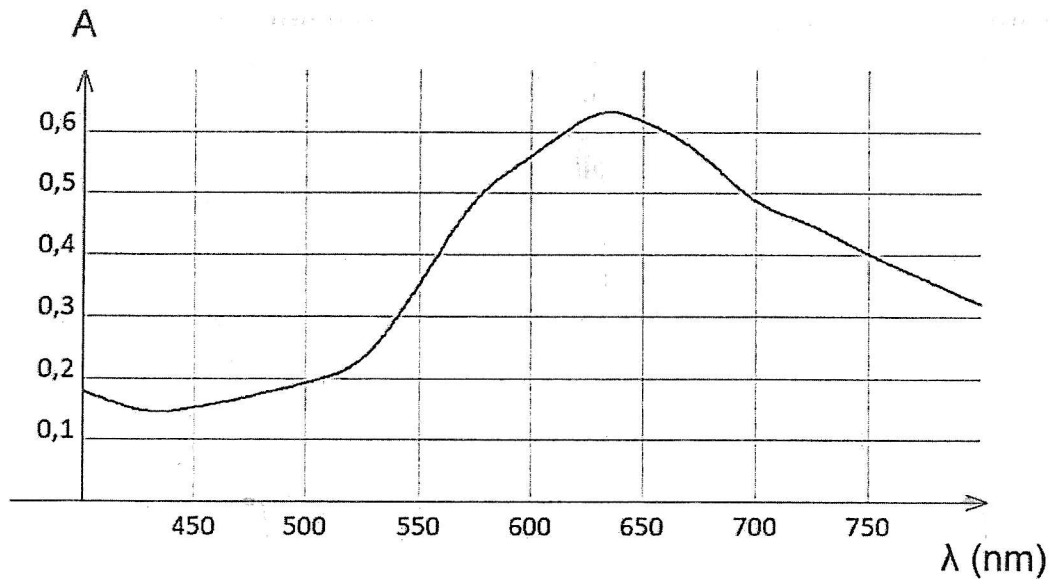


Document 2 : pictogrammes de sécurité du sulfate de cuivre

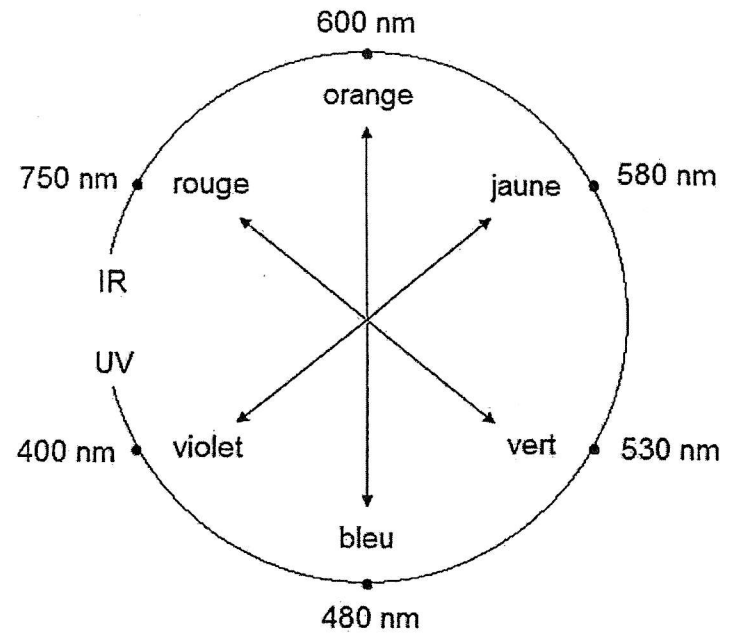


ANNEXE 3

Document 3 : spectre d'absorption du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ dans l'eau



Document 4 : diagramme des couleurs complémentaires

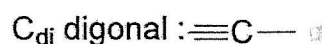
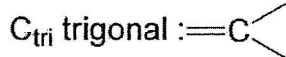
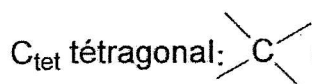


ANNEXE 4

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 <small>abaissement de 20 à 30 cm⁻¹ si conjugaison</small>	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-	Alcène	Déformation	960-970	F
(E)		Déformation	670-730	m
(Z)				
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 5

Catalyseurs de réactions d'hydrogénation

Catalyseurs	Transformations chimiques
Platine sur charbon actif	$\text{—C}\equiv\text{C—} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{—C—C—} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Catalyseur de Lindlar (palladium désactivé)	$\text{—C}\equiv\text{C—} + \text{H}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$
Sodium dissous dans de l'ammoniac	$\text{—C}\equiv\text{C—} + \text{H}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \quad \text{H} \end{array}$