

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR BIOTECHNOLOGIES

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

SESSION 2025

DURÉE DE L'ÉPREUVE : 2h

COEFFICIENT : 1

Matériel autorisé :

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 dix pages, numérotées de 1 sur 9 à 9 sur 9.

L'ANNEXE PAGE 9 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, du soin apporté aux représentations graphiques éventuelles et de la qualité de la langue française dans son emploi scientifique.

« Les protéines sont, avec les glucides et les lipides, l'une des trois grandes familles de macronutriments, c'est-à-dire l'un des constituants des aliments qui contribuent à l'apport énergétique.

Schématiquement, les protéines peuvent être considérées comme de longues chaînes linéaires ou ramifiées, plus ou moins repliées sur elles-mêmes, organisées dans l'espace ou non.

Les acides α -aminés sont l'unité de base constituant les protéines. Il existe un très grand nombre d'acides α -aminés différents mais seulement vingt sont utilisés par l'organisme pour la fabrication des protéines (acides α -aminés dits protéogènes). Parmi ces 20 acides α -aminés, 11 peuvent être fabriqués par le corps humain et les 9 autres sont dits indispensables car l'organisme est incapable de les synthétiser en quantité suffisante pour satisfaire ses besoins ... »

<https://www.anses.fr/fr/content/les-prot%C3%A9ines>

Ce sujet comporte trois parties indépendantes.

La première partie illustre les propriétés acide-base de lalanine et son titrage suivi par pH-métrie.

La deuxième partie étudie la synthèse chimique d'un dipeptide, l'aspartame.

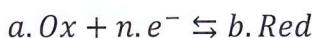
En troisième partie, on aborde le principe des méthodes spectrales d'analyse au vu de leur importance dans le domaine des biotechnologies.

I. TITRAGE AVEC SUIVI PH-MÉTRIQUE DE L'ALANINE

1. Principe de fonctionnement d'un pH-mètre

Données :

Soit la demi-équation électronique associée au couple Ox/Red :



Le potentiel E du couple, à 25°C, est donné par la relation de Nernst :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,06}{n} \times \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

La mesure du pH fait intervenir deux électrodes, une électrode indicatrice (l'électrode de verre) et une électrode de référence (l'électrode au chlorure d'argent).

La force électromotrice de la pile ainsi obtenue est mesurée avec un appareil convertissant la tension mesurée en valeur du pH .

| Électrode de référence (au chlorure d'argent) | Électrode indicatrice (de verre) |
|---|---|
|  <p>fil d'argent et $\text{AgCl}_{(s)}$ solution saturée de KCl verre fritté</p> <p>Son potentiel $E_{\text{réf}}$ est fixé par l'équilibre entre l'argent métallique $\text{Ag}(s)$ et les ions $\text{Ag}^+(aq)$ dont la concentration est fixée par la solubilité du chlorure d'argent $\text{AgCl}(s)$.</p> $E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,766 \text{ V}$ $K_{\text{S}(\text{AgCl})} = 1,78 \times 10^{-10}$ |  <p>L'électrode de verre est constituée d'une sphère en verre de très faible épaisseur, remplie d'un liquide de pH connu.</p> <p>Lorsque les concentrations en ions H_3O^+ dans la solution externe (solution dont on veut mesurer le pH) et la solution interne sont différentes, il apparaît entre ces deux solutions une différence de potentiel ΔE.</p> |

1.1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la dissolution du chlorure d'argent $\text{AgCl}(s)$, puis exprimer le produit de solubilité $K_{\text{S}(\text{AgCl})}$ à l'équilibre.

1.2. Écrire la demi-équation électronique associée au couple $\text{Ag}^+(aq)/\text{Ag}(s)$.

1.3. À l'aide de la relation de Nernst, exprimer le potentiel d'oxydoréduction, noté $E_{\text{réf}}$, de l'électrode de référence.

1.4. Exprimer le potentiel $E_{\text{réf}}$ en fonction de K_s , puis en déduire sans calcul que sa valeur est constante.

L'expression du potentiel de l'électrode de verre E_{verre} est de la forme :

$$E_{\text{verre}} = E^0 + \frac{0,06}{n} \times \log[H_3O^+]$$

1.5. Justifier en quoi la mesure de ce potentiel permet de déterminer le pH.

Le pH s'exprime en fonction de la force électromotrice ΔE par la relation :

$$\text{pH} = A \cdot \Delta E + B$$

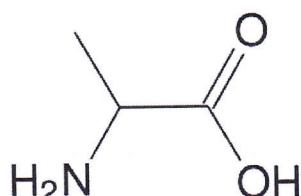
où A et B représentent deux constantes dépendant des conditions expérimentales.

1.6. Expliquer la méthode utilisée au laboratoire pour fixer ces constantes A et B.

2. Dosage pH-métrique de lalanine

Données :

Formule topologique de lalanine :



Masse molaire moléculaire de lalanine : $M_{(\text{ALA})} = 89,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

| | | | | |
|--------------------------------|------------------------------------|--|---------------------------------|--|
| Couples acide/base de lalanine | | | | |
| Avec notation abrégée | AH_2^+ / AH^{+-} | | AH^{+-} / A^- | |
| | $pK_{a1} = 2,3$ | | $pK_{a2} = 9,8$ | |

2.1. Reproduire la formule topologique de la molécule dalanine puis entourer les groupes caractéristiques présents et nommer les familles fonctionnelles correspondantes. Justifier le terme d'acide aminé.

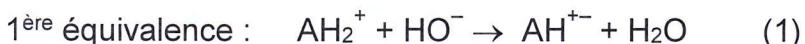
Au pH physiologique (pH = 7,4) lalanine se trouve essentiellement sous forme de zwitterion (ou amphion).

2.2. Construire un diagramme de prédominance précisant les formes majoritaires de lalanine en fonction du pH.

On dose un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de la solution aqueuse d'alanine par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La courbe représentant l'évolution du pH en fonction du volume V_B de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ajouté est donnée en **ANNEXE page 9**.

Les équations des réactions support de titrage relatives à la première et deuxième équivalence sont respectivement :



2.3. Déterminer, grâce à la méthode des tangentes, les coordonnées ($V_{\text{eq}1}$; pH_1) de la première équivalence. Faire apparaître clairement la construction graphique sur la courbe en **ANNEXE page 9 (à rendre avec la copie)**.

2.4. En exploitant le diagramme de prédominance de la question 2.2. indiquer en justifiant, l'espèce majoritaire à $V_{\text{eq}1}$.

On s'intéressera par la suite **uniquement** à la première équivalence.

2.5. Écrire la relation liant les quantités de matière des réactifs à cette équivalence.

2.6. En déduire la valeur de la concentration en quantité de matière de l'alanine, notée C_A .

2.7. Monter que la valeur de la concentration en masse de l'alanine, notée C_{MA} est de $8,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les besoins en alanine pour un adulte en bonne santé sont de l'ordre de 2 000 mg par jour. Cependant, pour les sportifs de haut niveau, des doses supplémentaires en alanine correspondant à une augmentation de 40 % du besoin journalier sont nécessaires afin de reconstituer rapidement leur masse musculaire.

2.8. Déterminer la valeur du volume V_{sportif} d'une solution d'alanine de concentration C_{MA} nécessaire pour subvenir à ce besoin supplémentaire chez les sportifs.

II. DE L'ALANINE À L'ASPARTAME : SYNTHÈSE D'UN DIPEPTIDE

Données :

Numéros atomiques : $Z(\text{H}) = 1$; $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{N}) = 7$

1. Configuration de l'alanine

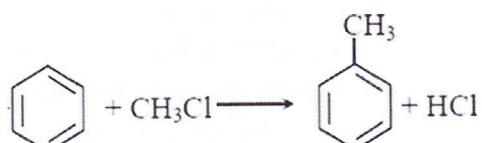
1.1. Identifier sur la formule de l'alanine $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$, le carbone asymétrique par un astérisque. Justifier.

1.2. Représenter en projection de Cram le stéréoisomère S de l'alanine. Détailler la démarche.

1.3. Représenter le stéréoisomère S de l'alanine en représentation de Fischer. En déduire s'il s'agit du stéréoisomère L ou D.

2. Synthèse de la phénylalanine : étude de la première étape

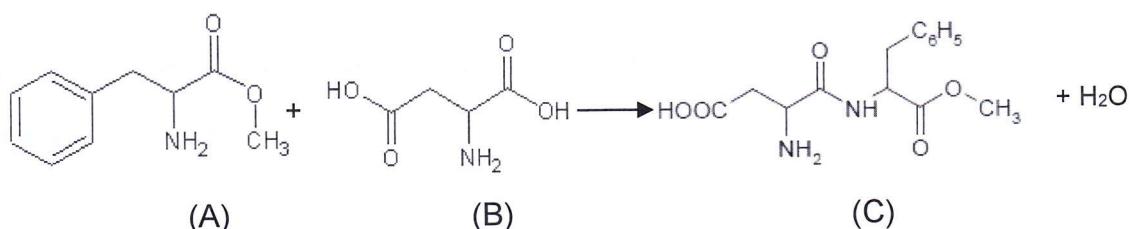
La première étape de la synthèse de la phénylalanine consiste à faire réagir le benzène (C_6H_6) avec CH_3Cl en présence d'un catalyseur, modélisé par la réaction d'équation :



- 2.1. Nommer la molécule de CH_3Cl .
 - 2.2. Préciser le type (élimination, substitution, addition), la nature (radicalaire, nucléophile, électrophile) de cette réaction.
 - 2.3. Proposer un catalyseur pouvant être utilisé lors de la formation $^+\text{CH}_3$ dans cette première étape du mécanisme réactionnel.
 - 2.4. Identifier la nature de l'intermédiaire réactionnel $^+\text{CH}_3$.
 - 2.5. Définir un catalyseur et citer ses caractéristiques.
 - 2.6. À l'aide des flèches courbes, détailler les deux étapes du mécanisme de la réaction faisant intervenir $^+\text{CH}_3$ et le benzène pour obtenir le méthylbenzène.

3. La synthèse d'un dipeptide : l'aspartame

La réaction entre l'ester méthylique de la phénylalanine (A) et l'acide aspartique (B) permet la synthèse de l'aspartame (C) selon l'équation suivante :



- 3.1. Nommer le groupe caractéristique créé lors de cette synthèse.
 - 3.2. Indiquer le nom de la liaison formée.
 - 3.3. Justifier que cette réaction peut conduire à plusieurs produits.

III. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

Données :

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;

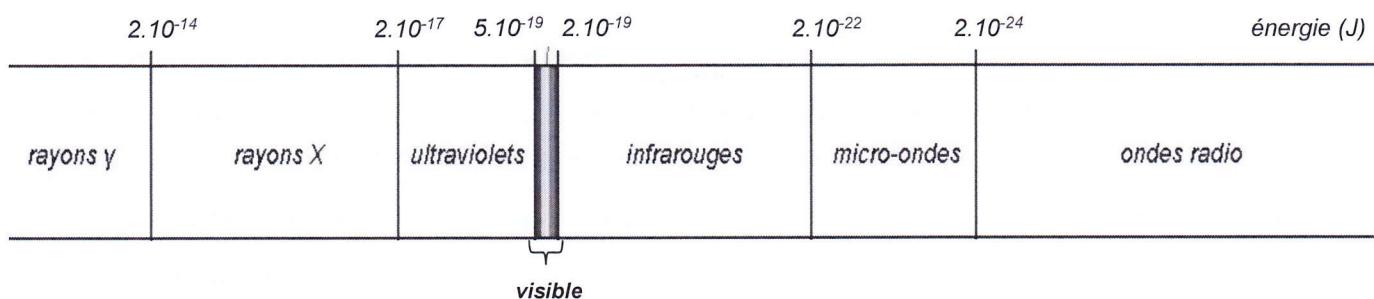
Constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

1. Les méthodes spectrales

La spectroscopie est une des principales techniques utilisées dans le domaine du diagnostic biologique et de la recherche. Elle est également utilisée pour l'identification des produits lors des synthèses organiques.

En fonction des radiations mises en jeu, on distingue différentes méthodes spectrales d'analyse (UV, IR ou RMN). Néanmoins, le principe de base reste commun à toutes les techniques d'analyse : une molécule吸ue l'énergie apportée par l'onde électromagnétique et selon la quantité d'énergie absorbée, cela va provoquer des vibrations de liaisons (IR), des excitations électroniques (UV), ou des réorientations temporaires des spins nucléaires (RMN).

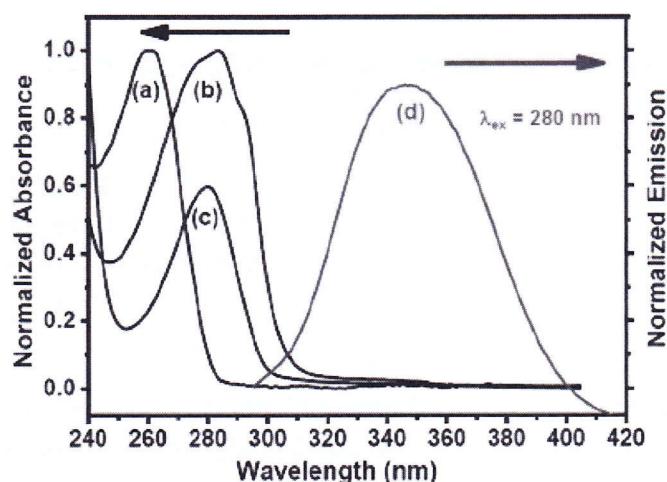
Les différents domaines spectraux des ondes électromagnétiques sont représentés ci-dessous.



- 1.1. Déterminer la fréquence ν d'un photon de longueur d'onde $\lambda = 2,60 \times 10^{-7}$ m.
- 1.2. En déduire la valeur de l'énergie correspondante.
- 1.3. Identifier le domaine spectral correspondant à cette radiation.

2. Schéma d'un spectrophotomètre : rôle du monochromateur

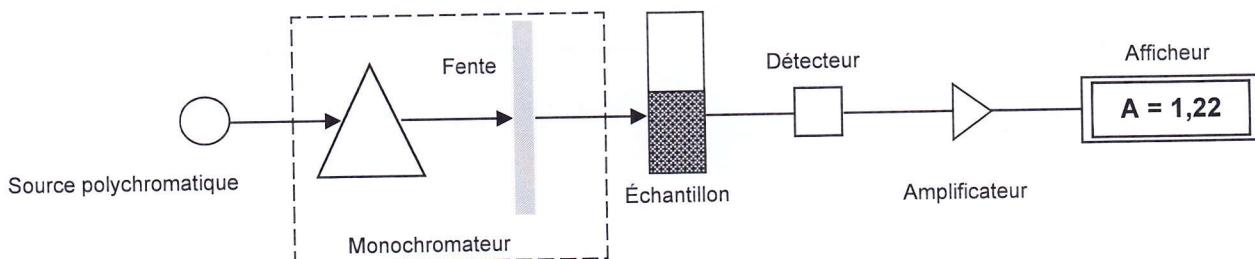
Le spectre de la phénylalanine est le suivant :



- 2.1. Déterminer graphiquement la longueur d'onde de travail à utiliser pour réaliser un dosage spectrophotométrique de la phénylalanine, notée (a). Justifier ce choix.

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance A (ou la transmittance T) d'une solution. Il utilise une source polychromatique permettant de mesurer, pour différentes longueurs d'onde λ , la valeur de l'absorbance A de la solution étudiée.

Le schéma simplifié d'un spectrophotomètre est représenté ci-dessous.



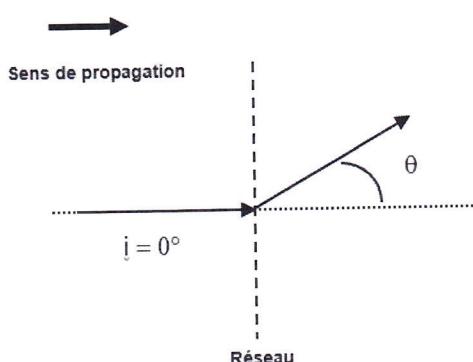
2.2. Indiquer le rôle du monochromateur.

2.3. Donner le nom du dispositif utilisé dans le monochromateur du schéma ci-dessus.

Préciser le phénomène physique à la base de son fonctionnement.

2.4. Indiquer la nature du signal avant et après conversion par le détecteur.

Dans la suite, on utilisera un réseau par transmission.



La relation fondamentale des réseaux plans, en incidence normale s'écrit :

$$\sin \theta = k \times \lambda \times n$$

Avec : θ = angle d'émergence en °

λ = longueur d'onde en m

k = ordre de diffraction (sans unité)

n = nombre de traits par m

Lors d'un dosage spectrophotométrique de la phénylalanine avec un réseau comportant $n = 2000$ traits·mm⁻¹. La valeur de l'angle d'émergence, pour l'ordre 1, est de 31,3°.

2.5. Calculer la valeur de la longueur d'onde de travail. Commenter ce choix.

2.6. En se plaçant à λ_{\max} , indiquer en justifiant, s'il est possible d'observer des ordres de diffraction supérieur 1 avec ce réseau.

ANNEXE (à rendre avec la copie)

Suivi pH-métrique du dosage de lalanine

