

I. Caractéristiques de quelques acides α -aminés

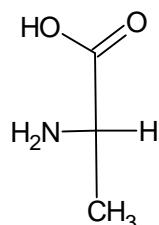
A. Structure chimique de quelques molécules d'acides α -aminés

1. Les fonctions chimiques présentent dans les molécules d'acides α -aminés sont les fonctions acide carboxylique et amine.

2. Les acides α -aminés possèdent à la fois une fonction acide faible (COOH) et une fonction base faible (NH_2), ce sont des molécules amphotères.

3. La glycine ne possède pas de carbone asymétrique contrairement aux autres acides α -aminés. Elle n'est donc pas chirale et n'est pas optiquement active. Elle n'a pas la possibilité de faire tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement.

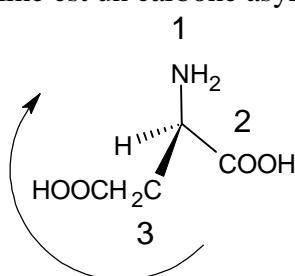
4. Représentation de Fischer de la molécule de L-alanine.



Le groupe le plus oxydé (COOH) se situe en haut, la chaîne carbonée la plus longue située à la verticale et le groupement NH_2 se situe à gauche donc il s'agit de la molécule de L-alanine.

5. Représentation de Cram de l'énanthiomère de configuration absolue R de la molécule d'acide aspartique.

Le carbone qui porte la fonction amine est un carbone asymétrique.



D'après les règles CIP, $\text{NH}_2 > \text{COOH} > \text{CH}_2\text{COOH}$. On passe de 1 à 3 dans le sens des aiguilles d'une montre donc il s'agit de l'isomère R.

B. Titrage pH-métrique de l'acide aspartique

6. D'après le document 2, le pH est de 2,8 avant le dosage. D'après le document 1, pour cette valeur de pH, l'espèce majoritaire est la forme H_2A de l'acide aspartique.

7. Expression et calcul de la constante d'équilibre K_1 de la réaction de titrage.

$$K_1 = \frac{[\text{AH}^-]}{[\text{H}_2\text{A}] \times [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{AH}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{A}] \times [\text{OH}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{A_2}}{K_e} = \frac{10^{-3,9}}{10^{-14}} = 10^{10,1} = 1,26 \times 10^{10}$$

La constante K_1 est très supérieure à 1 donc cette réaction est totale et peut être utilisée comme réaction support d'un dosage.

8. Détermination de la masse d'acide aspartique initialement présente en solution aqueuse.
D'après l'équation de réaction (1), on a l'équivalence :

$$n_{H_2A} = n_{OH^-}$$

D'après le document 2 et la courbe de la dérivée du pH en fonction du volume V_B , l'équivalence est obtenue lorsque cette courbe atteint son maximum. Ce maximum est atteint pour $V_B = 10,1$ mL

A partir de la relation précédente, on peut écrire à l'équivalence :

$$C_A V_A = C_B V_E \quad \text{donc} \quad C_A = \frac{C_B V_E}{V_A} = \frac{0,100 \times 10,1}{50,0} = 2,02 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

On a la relation :

$$C_A = \frac{n_{H_2A}}{V_A} \quad \text{donc} \quad n_{H_2A} = C_A \times V_A$$

$$n_{H_2A} = \frac{m_{H_2A}}{M_{H_2A}} \quad \text{donc} \quad m_{H_2A} = n_{H_2A} \times M_{H_2A} = C_A \times V_A \times M_{H_2A} = 2,02 \times 10^{-2} \times 50 \times 10^{-3} \times 133,1 = 0,134 \text{ g}$$

9. A partir de la concentration molaire précédente, on peut calculer la concentration massique de la solution :

On a la relation :

$$C_m = C \times M_{H_2A} = 2,02 \times 10^{-2} \times 133,1 = 2,7 \text{ g.L}^{-1}$$

La concentration massique étant inférieure à la solubilité de l'acide aspartique, la solution dosée est bien limpide, il n'y a pas de précipité solide d'acide aspartique.

10. Choix de l'indicateur coloré.

On doit choisir un indicateur coloré dont la zone de virage de l'indicateur «encadre» la zone de l'équivalence. Le pH à l'équivalence est de 6,5 d'après le document 2. Donc, il faut choisir le bleu de bromothymol pour doser l'acide aspartique.

II. Méthodes physiques de marquage des acides α -aminés

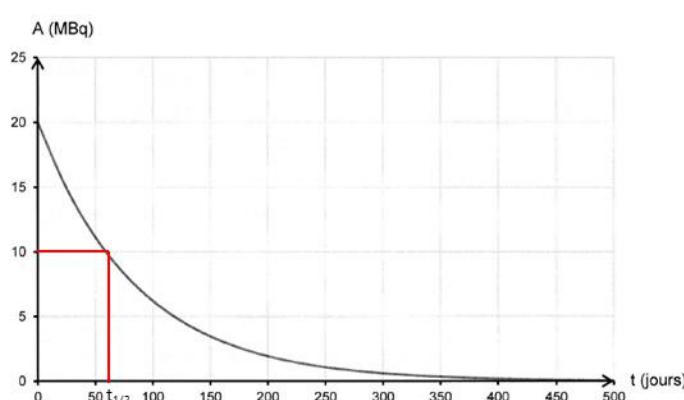
A. Marquage des protéines par des noyaux radioactifs

1. Composition du noyau d'iode 125.

Le noyau d'iode 125 est constitué de 53 protons et de 125 nucléons soit $125 - 53 = 72$ neutrons.

2. Le temps de demi-vie $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié des noyaux initialement présents dans un échantillon se sont désintégrés.

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



L'activité initiale est de 20 MBq donc au bout du temps de demi-vie, l'activité sera diminuée de moitié et sera donc de 10 MBq. Pour cette valeur d'activité, on détermine le temps de demi-vie $t_{1/2}$. Il est égal à 70 jours.

3. Calcul de la longueur d'onde du rayonnement émis par l'iode 125.

D'après le tableau de données, l'énergie libérée E est de 35,5 keV. On a la relation :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{donc} \quad \lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8}{35,5 \times 1,60 \times 10^{-16}} = 3,50 \times 10^{-11} \text{ m} = 3,50 \times 10^{-2} \text{ nm}$$

4. Le rayonnement émis par l'iode 125 appartient bien au domaine du rayonnement gamma. En effet d'après le document 4 de l'annexe 2, cette longueur d'onde appartient au domaine des rayonnements gamma (valeur légèrement à gauche de la limite en pointillés entre les rayons gamma et les rayons X).

5. Calcul de la durée pour laquelle l'activité A de l'échantillon peut être considérée comme négligeable.

D'après l'énoncé, on a la relation :

$$A = A_0 e^{-0,0115t}$$

On calcule le quotient suivant :

$$\frac{A}{A_0} = \frac{A_0 e^{-0,0115t}}{A_0} = e^{-0,0115t}$$

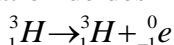
Ce quotient doit être inférieur à 1 % soit 0,01, donc :

$$\frac{A}{A_0} = e^{-0,0115t} = 0,01 \quad \text{donc} \quad \ln(e^{-0,0115t}) = \ln(0,01)$$

$$-0,0115t = \ln(0,01) \quad \text{d'où} \quad t = \frac{\ln(0,01)}{-0,0115} = 400 \text{ j}$$

Au bout d'une année et 2 mois, l'activité est considérée comme négligeable. Il ne s'agit pas d'un échantillon dont la radioactivité peut poser problème.

6. Equation de désintégration du noyau de tritium.



La particule émise est un électron. Il s'agit d'une radioactivité de type β^- .

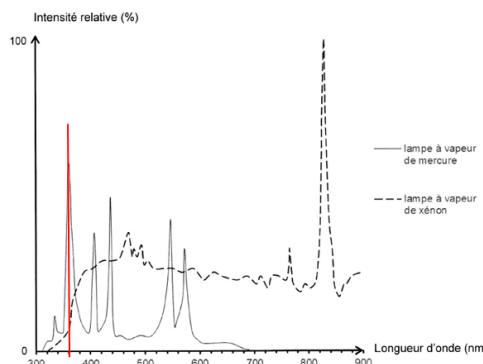
B. Marquage des protéines par un fluorophore

7. Choix du fluorophore.

D'après le document 6, le maximum du spectre d'émission du fluorophore est de 450 nm. Donc, d'après le document 5 de l'annexe 3, il s'agit du 7-hydroxy-4-méthylcoumarine qui est choisi comme fluorophore.

8. Choix de la lampe spectrale.

Le fluorophore choisi doit être excité par un rayonnement de longueur d'onde de 360 nm. Donc la lampe spectrale devra avoir un maximum d'intensité d'émission pour cette longueur d'onde. Ceci est le cas pour la lampe à vapeur de mercure.



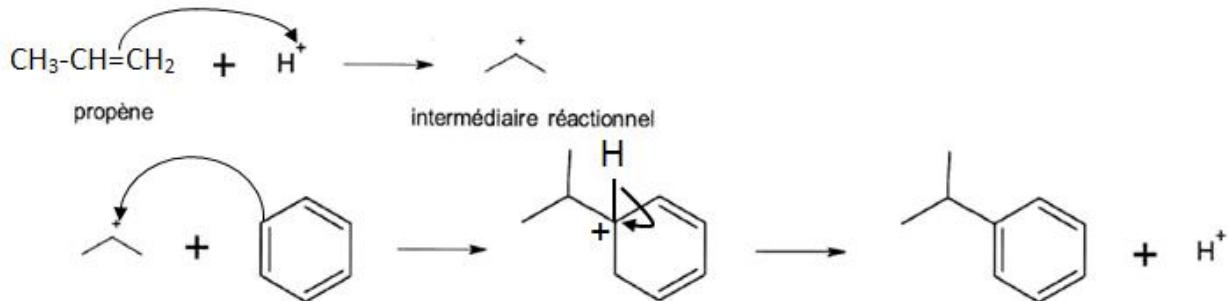
9. Choix du filtre.

Le filtre A ne transmet pas les longueurs d'onde au-delà de 400 nm. Or, la longueur d'onde d'émission du fluorophore est de 450 nm, donc il faut choisir le filtre B qui transmet ces valeurs de longueur d'onde.

III. Synthèse organique d'un fluorophore

1. La fluorescéine à plus de double liaisons que le 7-hydroxy-4-méthylcoumarine. Donc la longueur d'onde émise par la fluorescéine sera celle supérieure à celle du 7-hydroxy-4-méthylcoumarine. La fluorescéine va émettre une lumière verte tandis que le 7-hydroxy-4-méthylcoumarine va émettre une lumière bleue.

2. Mécanisme réactionnel de l'étape 1.



3. L'intermédiaire réactionnel est un carbocation.

4. L'ion H^+ est un catalyseur car il est régénéré en fin de réaction.

5. Le type de réaction correspondant à l'étape 1 est une réaction de substitution.

6. Le sous-produit formé lors de l'étape 4 est l'éthanol de formule $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

7. La réaction correspondant à l'étape 6 est une réaction d'hydratation.