

Étude des formes acide-base de la tyrosine.

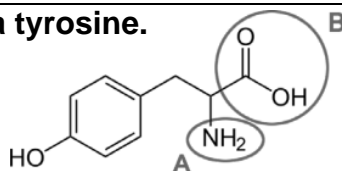


Figure 1. Représentation de l'une des formes de la tyrosine.

Q1. Indiquer le type de représentation de la tyrosine présente sur la figure 1.

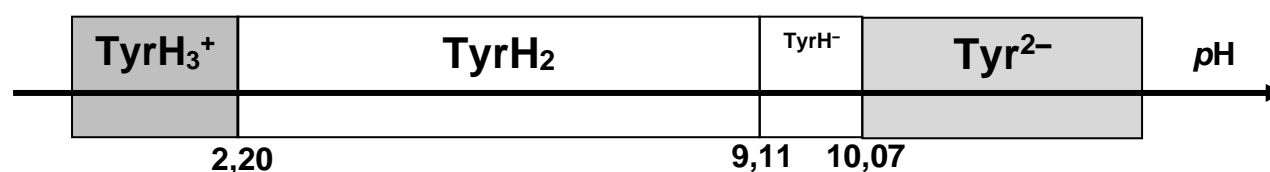
Il s'agit d'une formule topologique.

Q2. Nommer les familles fonctionnelles associées aux groupes caractéristiques A et B mis en évidence dans la représentation de la forme de la tyrosine figure 1.

Groupe A : famille des amines

Groupe B : famille des acides carboxyliques

Q3. Tracer le diagramme de prédominance des quatre formes associées à la tyrosine.



Q4. Déterminer la forme de la tyrosine prédominante dans une solution dont la valeur du pH est égale à 7.

D'après le diagramme de prédominance, à $pH = 7$, la forme $TyrH_2$ prédomine sur les autres formes.

Synthèse in vitro de la mélanine.

La tyrosinase permet d'accélérer la réaction de synthèse sans pour autant modifier le bilan de matière.

Q5. Nommer le rôle joué par la tyrosinase.

La tyrosinase joue le rôle de catalyseur.

Q6. Proposer une technique de séparation permettant de récupérer les molécules d'eumélanines insolubles présentes à la fin de la réaction en citant le matériel nécessaire.

Les eumélanines sont sous forme d'un précipité solide. On peut les récupérer par filtration.

Il faut un entonnoir muni d'un filtre en papier, et un becher pour recueillir le filtrat.

Suivi spectrophotométrique de la synthèse.

Q7. À l'aide de la figure 4, indiquer la longueur d'onde λ_m la plus adaptée au suivi spectrophotométrique.

On choisit la longueur d'onde la plus fortement absorbée par la DOPAchrome, donc $\lambda_m = 480 \text{ nm}$. Ainsi l'erreur relative sur la mesure de A est plus faible.

Q8. À l'aide des figures 3 et 4, déterminer la couleur de la molécule DOPAchrome.

La couleur absorbée est entre le cyan et le bleu, or la couleur perçue est complémentaire donc diamétralement opposée sur le cercle chromatique. Ainsi la molécule de DOPAchrome colore les solutions en orange (entre jaune et rouge).

Q9. Exprimer la loi de Beer-Lambert reliant l'absorbance A de la solution et la concentration en espèce chimique formée c_{DOPA} .

L'absorbance est proportionnelle à la concentration en espèce chimique absorbant la lumière.

On considère que seules les molécules de DOPAchrome absorbent la lumière : $A = k \cdot c_{\text{DOPA}}$.

Q10. Expliquer pourquoi l'absorbance A de la solution augmente au cours de cette réaction.

Les molécules de DOPAchrome responsables de l'absorption de lumière sont des produits de la réaction ainsi leur concentration augmente au cours du temps, augmentant l'absorbance.

Pour la question suivante, le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

Donnée : Le coefficient de proportionnalité de la loi de Beer-Lambert pour le dosage de la DOPAchrome à la longueur d'onde λ_m possède une valeur égale à $3,6 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Q11. Exprimer puis calculer la valeur de la quantité en DOPAchrome n_{DOPA} formée à l'issue de la réaction suivie figure 5.

Sur la figure 5, on lit la valeur de l'absorbance finale $A_f = 0,52$.

D'après la loi de Beer-Lambert, $A = k \cdot C_{\text{DOPA}}$ et $k = 3,6 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

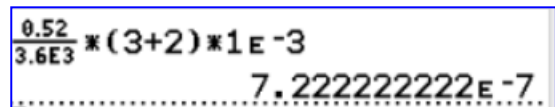
$$C_{\text{DOPA}} = \frac{A_f}{k}$$

$$\frac{n_{\text{DOPA}}}{V} = \frac{A_f}{k}$$

$$\frac{n_{\text{DOPA}}}{V_{\text{tyr}} + V_{\text{filtrat}}} = \frac{A_f}{k}$$

$$n_{\text{DOPA}} = \frac{A_f}{k} \cdot (V_{\text{tyr}} + V_{\text{filtrat}})$$

$$n_{\text{DOPA}} = \frac{0,52}{3,6 \times 10^3} \cdot (3,0 + 2,0) \times 10^{-3} = 7,2 \times 10^{-7} \text{ mol}$$



On considère qu'à l'issue de la réaction suivie figure 5, une quantité de matière de DOPAchrome n_D de valeur égale à $7,2 \times 10^{-7} \text{ mol}$ s'est formée pour une quantité de matière de tyrosine n_T de valeur égale à $7,8 \times 10^{-6} \text{ mol}$.

Données :

- Masse molaire M_{DOPA} de la DOPAchrome : $M_{\text{DOPA}} = 193 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Masse molaire M_T de la tyrosine : $M_T = 181 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Q12. Déterminer la masse de tyrosine m'_{tyr} nécessaire à la synthèse d'une masse m'_{DOPA} égale à 1,0 mg de DOPAchrome.

On suppose que la réaction est telle que une mole de tyrosine conduit à la formation d'une mole de DOPAchrome.

La transformation est totale, alors $n_T = n_D$. Or on a $n_D < n_T$.

Donc le rendement de la synthèse est inférieur à 100%, ce qui explique cette perte.

$$r = \frac{n_D}{n_{\text{DOPA max}}} = \frac{n_D}{n_T}$$

$$r = \frac{7,2 \times 10^{-7}}{7,8 \times 10^{-6}} = 9,2 \times 10^{-2} = 9,2 \%$$

$$n_T = \frac{n_D}{r} \text{ devient, avec les notations du sujet : } n'_{\text{tyr}} = \frac{n'_{\text{DOPA}}}{r}$$

$$\frac{m'_{\text{tyr}}}{M_T} = \frac{\frac{m'_{\text{DOPA}}}{r}}{M_{\text{DOPA}}} \Leftrightarrow \frac{m'_{\text{tyr}}}{M_T} = \frac{m'_{\text{DOPA}}}{r \cdot M_{\text{DOPA}}} \Leftrightarrow m'_{\text{tyr}} = \frac{m'_{\text{DOPA}}}{r \cdot M_{\text{DOPA}}} \cdot M_T$$

$$m'_{\text{tyr}} = \frac{1,0 \times 10^{-3}}{9,2 \times 10^{-2} \times 193} \times 181 = 0,010 \text{ g} = 10 \text{ mg de tyrosine}$$

Q13. À l'aide de la figure 5, déterminer la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale. L'absorbance est proportionnelle à la concentration en DOPAchrome, donc elle est aussi proportionnelle à l'avancement.

Pour $t = t_{1/2}$, alors $A = A_f / 2$.

Sur la figure 5, on lit l'abscisse du point d'ordonnée égale à $A_f/2 = 0,52/2 = 0,26$.

On lit $t_{1/2} = 1,4$ min.

Q14. Indiquer comment évolue la vitesse volumique de réaction au cours du temps, et expliquer cette variation.

La vitesse de formation du DOPAchrome est définie par $v = \frac{d[\text{DOPA}]}{dt}$.

Or $[\text{DOPA}] = \frac{A}{k}$, donc $v = \frac{1}{k} \cdot \frac{dA}{dt}$ avec k constante.

La vitesse est proportionnelle à $\frac{dA}{dt}$ qui est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe représentative de l'absorbance en fonction du temps.

Au cours du temps, la tangente est de moins en moins inclinée alors son coefficient directeur diminue et il tend vers zéro.

La vitesse diminue au cours du temps, jusqu'à s'annuler en fin de transformation.

Cette variation s'explique par le facteur cinétique concentration en réactif. La concentration en réactif diminue au fur et à mesure que celui-ci est consommé.

On effectue la même expérience à partir d'une autre solution obtenue par dilution de la solution de tyrosine utilisée précédemment.

Q15. Comparer qualitativement la vitesse volumique initiale au cours de cette expérience à celle obtenue lors de l'expérience précédente.

La dilution a diminué la concentration en réactif tyrosine, donc la vitesse initiale serait plus faible que lors de l'expérience précédente.

Merci de nous signaler d'éventuelles erreurs : labolycee@labolycee.org