Autour de la biosynthèse de la mélanine

Bac 2023 Polynésie Jour 2 · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

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

La chaîne carbonée est dessinée en ligne brisée, sans les atomes de carbone ni les atomes d'hydrogène qu'ils portent.

La figure 1 est une **formule topologique**.

COMPRENDRE
Chaque sommet ou extrémité de segment est un atome de carbone. Seuls les hétéroatomes (O, N) et les hydrogènes qui leur sont liés sont écrits.

Q2 Nommer les familles fonctionnelles associées aux groupes caractéristiques A et B de la figure 1.

Groupe A ($-NH_2$, groupe amino) : famille des **amines**.

Groupe B ($-COOH$, groupe carboxyle) : famille des **acides carboxyliques**.

A : amine ; B : acide carboxylique.

PIÈGE
Répondre « amino » et « carboxyle » : ce sont les noms des groupes, alors que la question demande les familles. Ne pas confondre non plus amine ($-NH_2$ seul) et amide ($-CO-NH_2$).

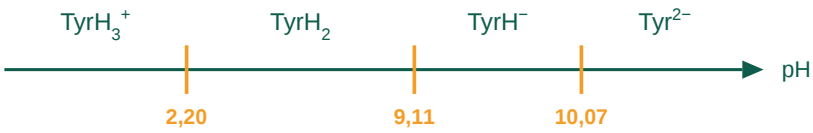
Q3 Tracer le diagramme de prédominance des quatre formes de la tyrosine.

Données utiles $pK_A(TyrH_3^+/TyrH_2) = 2{,}20$; $pK_A(TyrH_2/TyrH^-) = 9{,}11$; $pK_A(TyrH^-/Tyr^{2-}) = 10{,}07$

Pour un couple acide/base, l'acide prédomine si $pH < pK_A$ et la base si $pH > pK_A$. On place les trois pK_A sur un axe de pH : la forme la plus acide est à gauche, la plus basique à droite.

$TyrH_3^+$ pour $pH < 2{,}20$; $TyrH_2$ entre 2,20 et 9,11 ; $TyrH^-$ entre 9,11 et 10,07 ; Tyr^{2-} pour $pH > 10{,}07$.

MÉTHODE
Tracer un axe orienté gradué en pH, y reporter les pK_A par ordre croissant, puis écrire les espèces de la plus protonée (à gauche) à la moins protonée (à droite).



Q3 · Diagramme de prédominance de la tyrosine (axe non gradué à l'échelle)

Q4 Déterminer la forme de la tyrosine prédominante dans une solution de pH égal à 7.

Données utiles diagramme de prédominance (Q3)

On a $2{,}20 < 7 < 9{,}11$: le pH se situe dans le domaine de $TyrH_2$.

À $pH = 7$, la forme prédominante est $TyrH_2$.

COMPRENDRE
$TyrH_2$ porte à la fois $-NH_3^+$ et $-COO-$: sa charge globale est nulle. La figure 1 du sujet (avec $-NH_2$ et $-COOH$) n'est donc pas la forme réellement majoritaire à ce pH.

Q5 Nommer le rôle joué par la tyrosinase.

La tyrosinase accélère la réaction sans modifier le bilan de matière : elle n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

La tyrosinase est un **catalyseur** (catalyse enzymatique).

COMPRENDRE
Un catalyseur est consommé puis régénéré : on le retrouve intact en fin de réaction. Il modifie la durée de la transformation, jamais l'état final.

Q6 Proposer une technique de séparation permettant de récupérer les eumélanines insolubles en fin de réaction, en citant le matériel nécessaire.

Les eumélanines forment un solide en suspension dans le liquide : on sépare un solide d'un liquide par **filtration**.

Matériel : un entonnoir garni d'un papier-filtre, un support, un bécher (ou erlenmeyer) pour recueillir le filtrat. Le solide reste sur le papier-filtre.

Filtration : entonnoir, papier-filtre, support et bécher.

COMPRENDRE
Une filtration sous pression réduite convient aussi et va plus vite : entonnoir Büchner, papier-filtre, fiole à vide et trompe à eau.

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

On règle le spectrophotomètre sur la longueur d'onde du maximum d'absorption de l'espèce suivie. Sur la figure 4, le sommet du spectre ($A \approx 1{,}0$) est à 480 nm.

$\lambda_m = 480 \text{ nm}$

COMPRENDRE
Au maximum d'absorption, les absorbances mesurées sont les plus grandes : la mesure est plus sensible et l'incertitude relative plus faible.

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

Données utiles $\lambda_m = 480 \text{ nm}$ (Q7) ; cercle chromatique : bleu 450 nm, cyan 500 nm, opposés respectifs jaune et rouge

La DOPAchrome absorbe surtout autour de 480 nm, radiations situées entre le bleu (450 nm) et le cyan (500 nm).

La couleur perçue est la couleur complémentaire de la couleur absorbée, c'est-à-dire celle qui lui fait face sur le cercle chromatique : entre le jaune (opposé au bleu) et le rouge (opposé au cyan).

La DOPAchrome est **orange** (entre jaune et rouge).

PIÈGE
Donner la couleur absorbée (bleu-cyan) comme couleur de l'espèce. Une solution a la couleur des radiations qu'elle laisse passer, pas de celles qu'elle absorbe.

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

La DOPAchrome est la seule espèce qui absorbe à λ_m. L'absorbance est proportionnelle à sa concentration :

$A = k \times c_{DOPA}$

COMPRENDRE
A est sans unité et c_{DOPA} en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: k s'exprime en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$. On a $k = \varepsilon \times \ell$, avec ε le coefficient d'absorption molaire et ℓ la largeur de la cuve.

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

La DOPAchrome, seule espèce colorée, est un produit de la réaction : sa concentration c_{DOPA} augmente au cours du temps. Comme $A = k \times c_{DOPA}$ avec k constant, l'absorbance augmente aussi.

A augmente car la concentration du produit coloré (DOPAchrome) augmente.

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

Données utiles $k = 3{,}6 \times 10^3$ L · mol^{-1} ; $V_{tyr} = 3{,}0$ mL ; $V_{filtrat} = 2{,}0$ mL ; figure 5

Sur la figure 5, l'absorbance ne varie plus à partir de 12 min : la valeur finale est $A_f = 0{,}52$.

Loi de Beer-Lambert : $c_{DOPA} = \dfrac{A_f}{k}$.

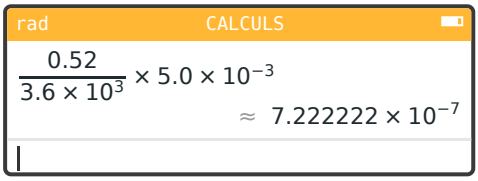
Volume du mélange : $V = V_{tyr} + V_{filtrat} = 5{,}0 \text{ mL} = 5{,}0 \times 10^{-3}$ L.

Or $n_{DOPA} = c_{DOPA} \times V$, donc $n_{DOPA} = \dfrac{A_f}{k} \times (V_{tyr} + V_{filtrat})$

$$n_{DOPA} = \frac{0{,}52}{3{,}6 \times 10^3} \times 5{,}0 \times 10^{-3}$$

$$\boxed{n_{DOPA} = 7{,}2 \times 10^{-7} \text{ mol}}$$

À LA CALCULATRICE



PIÈGE
Prendre $V = 3{,}0$ mL : la DOPAchrome est dissoute dans tout le mélange, soit 5,0 mL. Convertir ce volume en litres, puisque k est en L · mol^{-1}.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme toutes les données (A_f, k, volumes). La valeur trouvée est bien celle que l'énoncé donne juste après (n_D).

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

Données utiles $n_D = 7{,}2 \times 10^{-7}$ mol ; $n_T = 7{,}8 \times 10^{-6}$ mol ; $M_{DOPA} = 193$ g · mol^{-1} ; $M_T = 181$ g · mol^{-1}

Dans l'expérience, n_T de tyrosine introduite ne fournit que n_D de DOPAchrome, avec $n_D < n_T$. On suppose que, dans les mêmes conditions, cette proportion est conservée :

$$\frac{n'_{tyr}}{n'_{DOPA}} = \frac{n_T}{n_D}$$

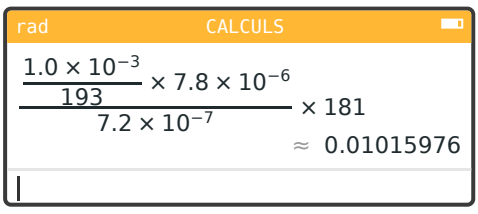
Avec $n'_{DOPA} = \dfrac{m'_{DOPA}}{M_{DOPA}}$ et $m'_{tyr} = n'_{tyr} \times M_T$:

$$m'_{tyr} = \frac{m'_{DOPA}}{M_{DOPA}} \times \frac{n_T}{n_D} \times M_T$$

$$m'_{tyr} = \frac{1{,}0 \times 10^{-3}}{193} \times \frac{7{,}8 \times 10^{-6}}{7{,}2 \times 10^{-7}} \times 181 = 1{,}0 \times 10^{-2} \text{ g}$$

$$\boxed{m'_{tyr} = 1{,}0 \times 10^{-2} \text{ g} = 10 \text{ mg}}$$

À LA CALCULATRICE



PIÈGE
Écrire $n'_{tyr} = n'_{DOPA}$ comme si toute la tyrosine était transformée : on trouve 0,94 mg, valeur dix fois trop faible. Les valeurs n_D et n_T sont données pour être utilisées.

COMPRENDRE
Le rapport $n_D/n_T \approx 0{,}092$ est le rendement de l'expérience : environ 9,2 %. L'énoncé annonce une transformation totale, mais les mesures montrent qu'une faible part de la tyrosine a donné de la DOPAchrome.

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

Données utiles $A_f = 0{,}52$ (Q11) ; figure 5

Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement vaut la moitié de sa valeur finale. L'absorbance étant proportionnelle à la quantité de DOPAchrome formée, donc à l'avancement :

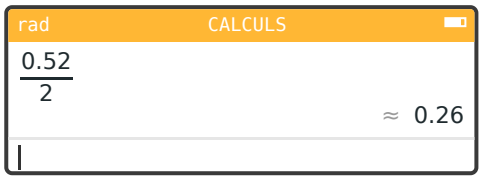
$$A(t_{1/2}) = \frac{A_f}{2} = \frac{0{,}52}{2} = 0{,}26$$

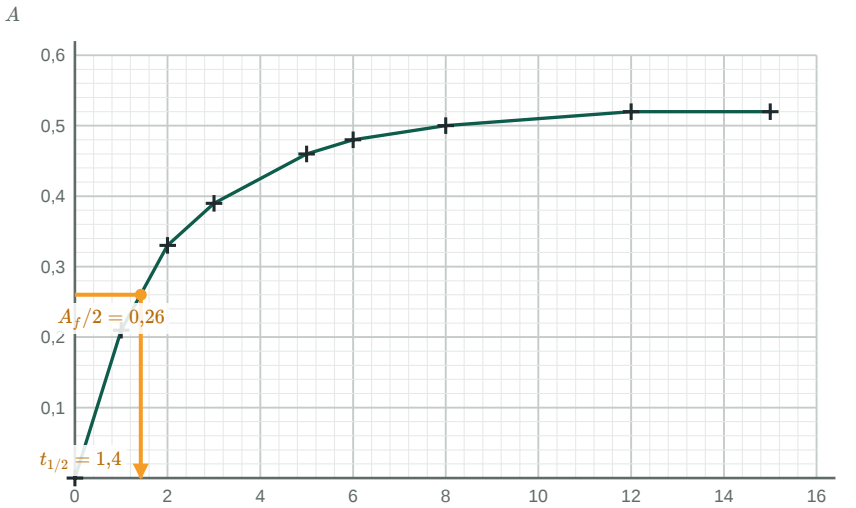
Sur la figure 5, le point de la courbe d'ordonnée 0,26 a pour abscisse 1,4 min.

$t_{1/2} \approx 1{,}4$ min

PIÈGE
Lire le temps à la moitié de la durée totale (6 ou 7,5 min) : $t_{1/2}$ se lit à la moitié de l'absorbance finale, pas à la moitié de la durée.

À LA CALCULATRICE





Q13 · Figure 5 du sujet, avec la lecture du temps de demi-réaction

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

La vitesse volumique de formation de la DOPAchrome est $v = \frac{\mathrm{d}c_{DOPA}}{\mathrm{d}t}$. Comme $c_{DOPA} = \frac{A}{k}$:

$$v = \frac{1}{k} \times \frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}$$

v est proportionnelle à la pente de la tangente à la courbe $A = f(t)$. Sur la figure 5, cette pente est maximale à $t = 0$, diminue ensuite et devient nulle à partir de 12 min.

Explication : la concentration d'un réactif est un facteur cinétique. La tyrosine est consommée, sa concentration diminue, donc la réaction ralentit.

La vitesse volumique **diminue** au cours du temps jusqu'à s'annuler, car la concentration en réactif diminue.

MÉTHODE
Pour comparer des vitesses sur une courbe de suivi, comparer les pentes des tangentes à différentes dates : plus la courbe est raide, plus la réaction est rapide.

Q15 Comparer qualitativement la vitesse volumique initiale obtenue avec une solution de tyrosine diluée à celle de l'expérience précédente.

La dilution diminue la concentration initiale en tyrosine, qui est un réactif. Or la vitesse est d'autant plus faible que la concentration en réactif est faible.

La vitesse volumique initiale est **plus faible** avec la solution diluée.

COMPRENDRE
Sur le graphe, la tangente à l'origine serait moins inclinée et le palier final plus bas, puisque moins de DOPAchrome peut se former.