

Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

Chapitre 7 : L'analyse chimique médicale* (suite**)

Questionnaire

1- Citer un liquide dans lequel on trouve les espèces chimiques suivantes :

espèce	formules	liquide connu
acide lactique	$\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$	lait
ion hypochlorite	ClO^-	eau de Javel
éthanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	vin
dioxyde de carbone	CO_2	eau de Seltz, champagne
acide sulfurique	H_2SO_4	oléum, électrolyte des batteries de voiture
éthane-1,2-diol	$\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{OH}$	antigel
heptane	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$	essence
acide éthanoïque	CH_3COOH	vinaigre
ion hydrogénocarbonate	HCO_3^-	sang, eaux minérales
plomb tétraéthyle	$\text{Pb(C}_2\text{H}_5\text{)}_4$	essence (additif)
propane-1,2,3-triol	$\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$	savons, préparations cosmétiques

Périgueux, 1989

2 - Quelques généralités, pH et solutions tampons.

2.1 - Donner la relation de définition du pH en solution diluée.

$$R : \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

2.2 - Calculer, en moles d'ions par litre, la concentration des ions H_3O^+ dans l'estomac et dans le sang.

$$R : 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ (estomac) et } 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (sang).}$$

Concours national, 1990

3 - Sang, systèmes tampons.

Le pH du sang varie dans de faibles limites.

3.1 - Autour de quelle valeur ? 5,5 ; 7,4 ou 8,6 ?

$$R : 7,4.$$

3.2 - Citer les tampons qui permettent de maintenir le pH du sang dans ce domaine.



* Extrait du 2e Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie (5e, 6e et 7e Olympiades). Début de la publication dans le n° 6 d'octobre-novembre 1995 de L'Actualité Chimique, p. 41-49.

** La 1re partie de ce chapitre est parue dans le n° 1 de L'Actualité Chimique (janvier 1997, p.22-29).

Les protéines du sang qui sont des systèmes polybasiques interviennent également.

Caen, 1990

3.3 - L'un des systèmes régulateurs du sang est le couple acide carbonique/ion hydrogénocarbonate ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) / HCO_3^- , de $pK_a = 6,1$.

Grâce à l'élimination rapide du dioxyde de carbone dissous dans le sang (dont le volume sera estimé à 5 L), au niveau des poumons, la concentration $[\text{CO}_2]$ reste constante et égale à $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Quelle est en moles la quantité « d'acide carbonique » présente dans le sang ? A quel volume de dioxyde de carbone gazeux correspond-elle ?

$$R : 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} ; 140 \text{ cm}^3 \text{ dans les conditions normales de température et de pression.}$$

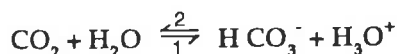
3-4 Si $[\text{HCO}_3^-] = 12,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ quel serait le pH du sang ?

$$R : [\text{HCO}_3^-] = 10 \times [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$$

$$\text{donc } \text{pH} = pK_a + \log 10 = 7,1$$

3.5 - Le pH du sang est 7,4. Une variation de 0,4 unité provoque le coma puis la mort. Des mécanismes de régulation interviennent pour maintenir le pH dans des

limites tolérées. L'une des réactions se traduit par l'équilibre :



a) Donner le nom des ions de cette équation.

R : HCO_3^- , hydrogénocarbonate, fut longtemps appelé « bicarbonate » (on attribuait au carbone la masse élémentaire 6, et à l'oxygène la masse élémentaire 8, le carbonate de sodium s'écrivait CO_3Na , la formule ne représentant qu'une demi-mole d'aujourd'hui. Pour l'hydrogénocarbonate, il fallait donc écrire $\text{H}(\text{CO}_3)_2\text{Na}$ avec deux groupes CO_3 d'où le nom de « bicarbonate ». H_3O^+ est l'ion hydronium.

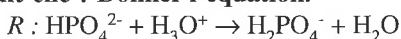
b) Indiquer dans quel sens se déplace l'équilibre quand le pH du sang diminue.

R : 2.

c) Choisir la bonne réponse : le pH du sang veineux est-il >, < ou égal à celui du sang artériel ?

R : inférieur.

3.6 - Le tampon phosphate qui intervient dans l'organisme met en jeu le couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ de $\text{p}K_a = 7,2$. Une réaction enzymatique libère des ions H_3O^+ ; quelle réaction, faisant intervenir le couple ci-dessus, se produit-elle ? Donner l'équation.



3.7 - Initialement la solution de 1 L a une concentration totale en élément phosphore de 0,15 mol.L⁻¹ et son pH est 7,2. Sachant qu'il est apparu momentanément 0,02 mole d'ions H_3O^+ , calculer la nouvelle valeur du pH.

R : $[\text{HPO}_4^{2-}]_i = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]_i$ puisque $\text{pH} = \text{p}K_a$;
 $\text{pH} = 6,96$.

3.8 - Quel pH aurait-on obtenu si ces ions H_3O^+ étaient apparus dans l'eau pure ? Conclure.

R : $\text{pH} = 1,70$. L'efficacité du tampon est démontrée.

Concours national, 1990

4 - L'oxyde de carbone agit sur l'hémoglobine. les propositions suivantes sont-elles exactes ?

1/ il la détruit.

2/ il la transforme en carboxyhémoglobine.

3/ il la transforme en oxyhémoglobine.

4/ il la transforme en méthémoglobine.

Nice et Toulon, 1990

R : 2/ L'oxyhémoglobine provient de la fixation d'oxygène réversible au cours du fonctionnement normal au niveau des poumons ; la carboxyhémoglobine résulte d'une fixation quasi irréversible et accidentelle d'oxyde de carbone par l'hémoglobine ; la méthémoglobine est une transformation du Fe (II) de l'hémoglobine en Fe (III) qui la rend inapte au transport d'oxygène ; il y a une petite proportion de méthémoglobine (1 %) dans le sang fœtal qui diminue au cours de la première année. On ignore son rôle.

5 - Entre l'hémoglobine HHb et l'oxyhémoglobine HHbO₂ s'établit un équilibre $\text{HHb} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HHbO}_2$. (On note l'hémoglobine HHb ; ce n'est évidemment pas un symbole atomique mais une abréviation).

Cet équilibre intervient lors du transport du dioxygène par le sang des poumons aux cellules. Si les autres équilibres des tampons du sang n'étaient pas modifiés, pourrait-on prévoir sans calcul que la fixation de dioxygène par l'hémoglobine entraîne une modification du pH sanguin ?

R : Le pH doit varier car les $\text{p}K$ des couples HHb/Hb⁻ et HHbO₂/HbO₂⁻ sont différents ; l'oxyhémoglobine est un acide plus fort que l'hémoglobine, à pH 7,4, elle est sous la forme prédominante HbO₂⁻ tandis que l'hémoglobine est sous la forme HHb. L'oxygénation s'accompagne d'une libération de protons



6 - Les ions minéraux du plasma sanguin ont les molarités suivantes (mol.dm⁻³)

$[\text{Na}^+] = 0,142$

$[\text{Cl}^-] = 0,103$

$[\text{K}^+] = 0,005$

$[\text{HCO}_3^-] = 0,024$

$[\text{Ca}^{2+}] = 0,0025$

$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,001$

$[\text{Mg}^{2+}] = 0,00145$

On veut vérifier que le plasma est électriquement neutre, en utilisant la relation $\sum z_i [I_i] = 0$ avec z_i charge de l'ion et $[I_i]$ molarité. Choisissez la réponse la plus complète :

a) Le plasma sanguin est électriquement neutre.

b) Ce bilan semble incomplet, car on n'a pas inventorié tous les ions.

c) Il y a un déficit de charges positives : on a oublié les ions H_3O^+ .

d) Il y a un déficit de charges négatives ; on a oublié les anions Hb⁻, HbO₂⁻ et autres protéines ionisées.

e) J'ai fait une erreur de calcul ; aucune de ces réponses ne me satisfait.

R : b ; d ne convient pas parce que l'hémoglobine n'est pas un constituant du plasma mais des hématies (globules rouges) ; $\Sigma = 0,026$.

7 - L'oxygène, le sang et les tensioactifs.

7.1 - L'oxygène est indispensable à la vie. Nommer les 3 principaux constituants de l'air sec au niveau du sol et préciser leurs pourcentages en volumes.

R : $\text{N}_2 = 79 \%$ $\text{O}_2 = 21 \%$ $\text{CO}_2 = 0,03 \%$

7.2 - Qu'est-ce qu'une protéine ? macromolécule, polyester, polyamide ou polypeptide ?

R : Excepté « polyester », tous les autres termes conviennent ; on réserve le nom de polypeptides aux protéines de masse molaire inférieure à 10 000 g.mol⁻¹.

7.3 - Quels sont les monomères d'une protéine ?

R : Une protéine résulte de l'enchaînement d'acides α aminés différents (≈ 20), on ne peut donc pas parler de monomères au sens propre du terme.

7.4 - Quelle protéine assure le transport de l'oxygène dans le flux sanguin des vertébrés.

R : L'hémoglobine.

7.5 - Quel élément métallique entre dans sa constitution ? Cu, Fe, Mg, K, Na, Ni, Zn, Mg.

R : Fe.

7.6 - On a inventé récemment des transporteurs d'oxygène qui peuvent être injectés dans l'organisme comme substitués du sang. Les premières molécules de synthèse aptes à jouer ce rôle ont une grande inertie chimique et biologique. Contiennent-elles :

- du carbone et du chlore ? - du carbone et du fluor ?
- du carbone et de l'azote ? - du carbone et de l'oxygène ?

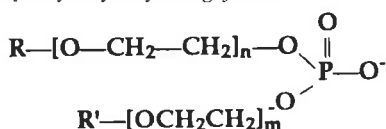
R : C et F.

7.7 - Elles sont insolubles dans l'eau. Les chercheurs ont pensé à créer une émulsion à l'aide d'agents tensioactifs. Donner deux exemples d'émulsion alimentaire.

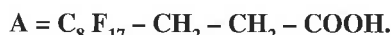
R : lait, mayonnaise.

7.8 - Donner un exemple d'agent tensioactif.

R : savon, lécithine (jaune d'œuf), glycérine, phosphates de polyalkoxyéthylène glycol.



7.9 - Les recherches qui se poursuivent visent à améliorer la biocompatibilité de l'agent tensioactif. L'un des plus récents est un monoester C de l'acide A et du xylitol B.



Compléter le tableau suivant :

masses molaires	C	H	F	O	acide A	xylitol B	ester C
g.mol ⁻¹	12	1	19	16	492	152	?

R : 626

7.10 - Lesquelles de ces molécules sont des acides aminés ?

Concours national, 1990

urée	$\text{O} = \text{C}(\text{NH}_2)_2$
asparagine	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \swarrow \text{COOH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$
éthanamide	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{NH}_2$
éthanenitrile	$\text{CH}_3-\text{C} \equiv \text{N}$
alanine	$\text{CH}_3-\text{CH} \begin{array}{l} \swarrow \text{COOH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$
glycine	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
tyrosine	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \swarrow \text{COOH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$

R : alanine, glycine, tyrosine, asparagine.

7.11 - Les agents tensioactifs en solution aqueuse se rassemblent à la surface des solutions et y forment un film superficiel qui diminue la tension superficielle et modifie les propriétés de la surface. L'une de ces propriétés est l'aptitude à former une mousse.

a) Peut-on créer une mousse stable avec un solvant pur ? Citer 3 applications courantes des mousses.

R : non ; détergents ; extincteurs ; emballages ; isolants.

b) Les savons sont préparés à partir d'huiles ou de graisses végétales ou animales. Quelle est leur fonction chimique ? Leur préparation laisse un sous-produit important, lequel ?

R : Ce sont des carboxylates alcalins provenant de l'ionisation d'acides gras (acides aliphatiques à longues chaînes). Les huiles et les graisses sont des triesters de ces acides avec le glycérol qui constitue un sous-produit de fabrication des savons.

7.12 - Les lipides circulant dans le sang sont associés à des protéines plasmatiques sous forme de lipoprotéines.

Besançon, 1990

a) Justifier l'intérêt de cette association.

R : Le milieu sanguin est aqueux, l'association permet aux lipides d'être solubilisés ou émulsionnés dans ce milieu, les protéines jouent le rôle d'agents de transfert de phases.

b) La figure ci-dessous représente l'enregistrement densitométrique obtenu après fractionnement des lipoprotéines par électrophorèse.

Support : acétate de cellulose, tampon pH : 8,6.

Différence de potentiel : 200 V, durée de migration : 1 h

Colorant révélateur : rouge Ciba.



Expliquer le principe de la séparation par électrophorèse en répondant aux questions suivantes :

- Pourquoi les fractions 1, 2 et 3 se déplacent-elles dans le champ électrique ?

- Pourquoi le font-elles vers l'anode ?

- Pourquoi la fraction 4 ne migre-t-elle pas ?

- Pourquoi utilise-t-on le rouge Ciba ?

- Comparer les 2 tracés.

R : Les fractions 1, 2 et 3 sont chargées à cause de l'ionisation des protéines « porteuses » et (ou) de phospholipides à fonctions phosphoriques libres, au pH indiqué.

A ce pH, les lipoprotéines 1, 2 et 3 doivent être globalement chargées négativement.

La fraction 4 est constituée probablement de lipides sans beaucoup de protéines associées, elle n'est pas chargée.

Les rouges Ciba sont des colorants indigoïdes solubles dans les corps gras qui ne se fixent pas au support cellulosique hydrophile.

La fraction 3 a diminué, il apparaît une nouvelle fraction qui contient peu de protéines et qu'on peut identifier aux chylomicrons pauvres en protéines et phospholipides et riches en triglycérides alimentaires.

c) Préciser le nom de chaque fraction.

R : 1 : HDL ; 2 : LDL ; 3 : VLDL ; 4 : chylomicrons dans l'ordre décroissant de leur teneur en protéines ionisées.

d) Quelle peut être l'action de certaines de ces lipoprotéines sur la paroi artérielle. Quelles fractions ont le plus d'effet sur les troubles artériels ?

R : Elles s'y déposent en rétrécissant la lumière des artères. Ce sont les fractions les moins solubles (chylomicrons, VLDL) parce que ce sont les moins ionisées au pH du sang artériel.

7.13 - On considère une solution d'acide chlorhydrique de concentration 10^{-8} mol.L⁻¹ à 25 °C. Quel est approximativement son pH 6,0 ; 6,9 ; 7,1 ou 8,0 ?

R : 6,9. Les ions H₃O⁺ provenant de la dissociation de l'acide HCl sont moins abondants que ceux venant de l'autoprotolyse de l'eau.

7.14 - Une solution neutre a un pH de 6,8 à 37 °C. Choisir la bonne réponse : le pH de cette solution

- a) diminue quand la température diminue,
- b) diminue quand la température croît,
- c) ne varie pas quand la température change.

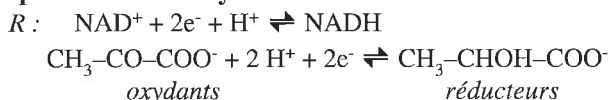
R : Le pH diminue quand la température augmente (b).

7.15 - Chez le sportif, les crampes proviennent d'une accumulation d'acide lactique musculaire. On donne les couples rédox :

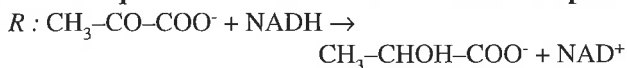
- (1) NAD⁺ / NADH $E^{\circ}_1 = -0,32$ V
 - (2) CH₃COCOO⁻ / CH₃CHOHCOO⁻ $E^{\circ}_2 = -0,19$ V
- E^o₁ et E^o₂ sont les potentiels standard apparents à pH 7.

Le NADH est un coenzyme (nicotinamide adénine dinucléotide) qui intervient dans les réactions biochimiques de transfert d'électrons, CH₃COCOO⁻ est le pyruvate, CH₃CHOHCOO⁻ est le lactate.

a) Écrire les demi-réactions rédox correspondant à ces couples. Préciser l'oxydant et le réducteur.



b) Écrire l'équation-bilan de la réaction entre ces couples.



7.16 - Une cause de diminution du pH sanguin (acidose) peut être un travail musculaire intense qui engendre la production d'acide lactique.

a) Quelle est la formule et quel est le nom systématique de cet acide sachant qu'il possède 3 carbones et une fonction alcool secondaire ?

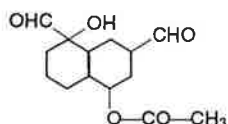
R : CH₃-CHOH-COOH, acide-2-hydroxypropanoïque.

b) Combien d'acides répondent à la même formule semi-développée plane ? Justifier.

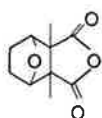
R : Il y a un carbone asymétrique, donc 2 énantiomères.

Poitiers, 1989

8 - L'ugandansidial est une biomolécule végétale douée d'effets inappétants sur certains insectes, et la cantharidine est un aphrodisiaque. Quels groupes fonctionnels présentent ces molécules naturelles ?



R : ugandansidial
 alcool tertiaire R₃C-OH
 aldéhyde R-C(=O)
 ester R-O-CO-R'



cantharidine
 éther-oxyde R-O-R
 anhydride d'acide R-CO-O-CO-R
 (rare dans les composés naturels)

9 - Un malade souffrait d'un calcul rénal de masse 0,768 g. Les calculs sont constitués essentiellement d'oxalate de calcium CaC₂O₄ dont la solubilité dans l'eau est 6.10⁻⁵ mol.L⁻¹. Quel volume d'eau pure permettrait la dissolution complète de celui-là ? Par quelle technique peut-on éliminer certains calculs aujourd'hui ?

Masses molaires en g.mol ⁻¹	Ca	C	O
	40	12	16

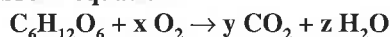
R : 100 L ; on les fractionne par ultrasons.

10 - On veut réaliser une solution tampon de pH 3,8. Calculer la quantité de soude NaOH à ajouter à 100 cm³ d'acide formique HCOOH (acide méthanoïque), molaire, pour obtenir ce pH. On supposera que le volume reste constant.

Couple HCOOH / HCOO⁻ pK_a = 3,8

R : 0,05 mol

11 - Notre énergie provient en majeure partie de la conversion du glucose sanguin en dioxyde de carbone et eau ; équilibrer l'équation :

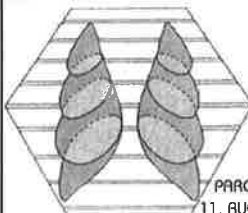


Déterminer si nous consommons en masse plus d'oxygène ou plus de glucose. On donne les masses molaires atomiques en g.mol⁻¹ : C = 12 ; H = 1 ; O = 16.

R : x = 6 ; y = 6 ; z = 6.

Nous consommerions d'après cette équation 192 g d'oxygène pour 180 g de glucose.

La fin de ce questionnaire du chapitre 7 sera publié dans le numéro de mars.



Chiralsep
 PARC D'ACTIVITES DE LA BOISSIERE
 11, RUE DE LA BOISSIERE - 76170 LA FRAENAYE - FRANCE
 Tel. : (33) 02 35 38 02 12 - Fax : (33) 02 35 38 10 10

ANALYSE à façon
 Équipements GC/MS, HPLC, GC, IR, CCM - Mises au point des conditions d'analyse

PURIFICATION de substances à partir de MATRICES COMPLEXES
 Une expertise dans la recherche des conditions optimales de séparation par chromatographie

Lots de référence analytique - lots toxicologiques décisionnels (mutagenèse) impurifiés de synthèses ou issues de dégradations réglementaires molécules à haute valeur ajoutée : peptides... témoins pharmacologiques métabolites

SÉPARATION ANALYTIQUE de vos ENANTIOMERES
 Première approche théorique sur CHIRBASE (Pr Roussel-Marseille) Nous mettons au point sur toute colonne disponible sur le marché !

RÉSOLUTION PRÉPARATIVE de substances CHIRALES par :
 CHROMATOGRAPHIE CHIRALE PRÉPARATIVE
 CRISTALLISATION PRÉFÉRENTIELLE D'ENANTIOMERES du mg au kg ou du laboratoire au pilote !

PRODUCTEUR de NOUVEAUX SUPPORTS CHROMATOGRAPHIQUES CHIRAUX
 Disponibles sous forme de vrac, de colonnes analytiques ou préparatives
 CYCLODEXTRINES MONO-DÉRIVÉES PURES β-CD-OH-2-BOND
 POLYMERES CHIRAUX : CHIROSE-BOND ET C1 et C3
 PROTEINES et PIRKLE : sur demande