

# Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

## Chapitre 7 : L'analyse chimique médicale\* (fin\*\*)

12 - Pourquoi les dentistes ne posent-ils pas de prothèses en métaux différents dans la bouche de leurs patients ?

R : Dans le milieu aqueux salivaire il se formerait des piles.

13 - Certains calculs rénaux sont constitués d'oxalate de calcium. Donner leur formule sachant que l'acide oxalique est le plus petit diacide organique.

Clermont-Ferrand, 1990

R :  $(\text{COO})_2\text{Ca}$  ;  $\text{HOOC}-\text{COOH}$  : acide oxalique ou éthanedioïque.

14 - L'acide sulfurique agit-il sur les protéines en les détruisant (1), en détruisant les enzymes qui les hydrolysent (2), ou en catalysant leur polymérisation (3) ?

R : (1) et (2) ; les enzymes qui sont des biocatalyseurs sont elles-mêmes des protéines (on a récemment découvert que des acides nucléiques ont aussi des propriétés catalytiques).

15 - Parmi les systèmes tampons ci-dessous il en est un qui n'existe pas dans le sang, lequel ?

a) acide benzoïque / ion benzoate  $\text{pK}_a = 4,2$

b) dioxyde de carbone / ion hydrogénocarbonate  $\text{pK}_a = 6,1$

c) hémoglobine / ion hémoglobinate  $\text{pK}_a = 8,2$

d) oxyhémoglobine / ion oxyhémoglobinate  $\text{pK}_a = 6,6$

e) ion dihydrogénophosphate / ion monohydrogénophosphate  $\text{pK}_a = 6,9$

(pour e, on trouve aussi dans la littérature 7,2).

Orléans-Tours, 1990

R : a ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$

16 - Des examens de laboratoire ont révélé chez un patient une teneur en glucose du sérum sanguin égale à  $450 \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$  et une teneur en urée égale à  $24 \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$ . Les limites « normales » sont indiquées en « millimolarités » ;  $1 \text{ mM} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Ce sont :  
glucose : 3,5 à 6,0 mM,

urée : 2,6 à 7,0 mM.

Les masses molaires en g/mol du glucose et de l'urée sont 180 et 60. Choisir l'une des réponses :

- l'urée a une valeur trop élevée, le glucose est normal,
- le glucose a une valeur trop élevée, l'urée est normale,
- les deux sont normaux,
- le glucose est trop faible, l'urée trop élevée,
- l'urée est trop faible, le glucose trop élevé.

Paris, 1990

R : glucose : 25 mM ; urée : 4 mM ;  
la bonne réponse est b

17 - Dans le métabolisme des corps cétoniques apparaît l'acide pyruvique (acide 2-oxopropanoïque). Donner sa formule semi-développée plane, celle de l'acide acétylacétique et son nom systématique.

R :  $\text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH}$  ;  $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  acide 3-oxobutanoïque.

$$\begin{array}{ccc} \text{O} & & \text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{C} & & \text{C} \end{array}$$

18 - Quelle est la formule du glucose ? Comment se distingue-t-il du fructose ?

R :  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  ; le glucose compte 4 C\* de configurations indiquées

$\text{CHO}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$   
R S R R

Le D-fructose a pour formule

$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$   
S R R

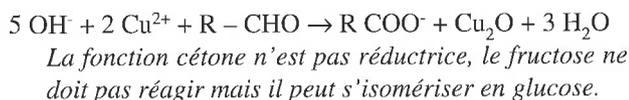
Le glucose est un aldose (fonction aldéhyde) tandis que le fructose est un cétose (fonction cétone), ils ont la même formule moléculaire. Ce sont des isomères de constitution, leurs pouvoirs rotatoires sont différents. Par suite d'une isomérisation du fructose en glucose en milieu alcalin, on peut faire un miroir d'argent avec le fructose bien que ce soit un cétose.

19 - L'une des réactions qui permet de détecter le glucose conduit à un précipité rouge brique de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Quel réactif utilise-t-on ? Écrire l'équation d'oxydoréduction. La réaction peut-elle se produire avec le fructose ?

R : La liqueur de Fehling contient un complexe de cuivre (II) (tartrate) en milieu basique. C'est la fonction aldéhyde du glucose qui est oxydée.

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

\*\* Les 1re et 2e parties de ce chapitre sont parues respectivement dans le n° 1 (janvier 1997, p.22-29) et dans le numéro 2 (février 1997, p.36-39).



20 - Camille Guérin a-t-il élaboré :

- le vaccin contre la polyomyélite,
  - l'aspirine,
  - le BCG,
  - le premier polymère de synthèse.
- R : Le BCG avec Calmette.

21 - La pression partielle  $p_i$  d'un gaz  $i$  dans un mélange gazeux est donnée par  $p_i = \frac{n_i}{\sum n} P$ , avec  $n_i$  quantité en moles du gaz  $i$ ,  $\sum n$  quantité en moles du mélange,  $P$  pression du mélange.

A une profondeur  $h$  (en m), la pression en bar dans l'eau est donnée par  $P = 1 + 0,1 h$ .

a)  $\text{CO}_2$  est toxique si sa pression partielle dépasse 0,04 bar. Jusqu'à quelle profondeur peut descendre un plongeur si l'air de ses bouteilles contient 1 % en mole de  $\text{CO}_2$  ?

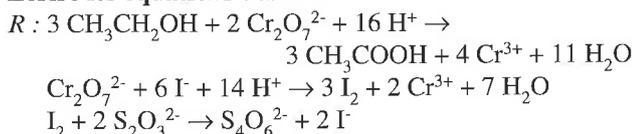
R : 30 m.

b) L'air respiré doit contenir  $\text{O}_2$  à une pression partielle comprise entre 0,17 et 2,3 bar. Si les bouteilles d'un plongeur contiennent de l'air ordinaire (20 %  $\text{O}_2$ ) jusqu'à quelle profondeur peut-il descendre ? Si le plongeur doit descendre au-delà il faut diluer l'air avec un gaz inerte comme l'hélium.

R : 105 m.

22 - Le taux d'alcoolémie toléré chez un conducteur est 0,80 g/dm<sup>3</sup>. 10 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse d'éthanol à C mol/dm<sup>3</sup> sont oxydés en acide éthanoïque par 10 cm<sup>3</sup> d'une solution acidifiée de dichromate de potassium ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2 \text{ K}^+$ ) à 1/60e de mole par dm<sup>3</sup>. L'excès de dichromate est traité par un excès d'ions iodures I<sup>-</sup>. Il se forme du diiode  $\text{I}_2$  que l'on dose par 3,5 cm<sup>3</sup> d'une solution de thiosulfate de sodium ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2 \text{ Na}^+$ ) à 0,1 mol/dm<sup>3</sup>.

a) Écrire les équations des réactions.



b) Calculer C ; la masse molaire de l'éthanol est 46 g.mol<sup>-1</sup>.

$$\text{R} : n_1 = \text{quantité de } \text{I}_2 = \frac{1}{2} \times 3,5 \times 0,1 \times 10^{-3} = 17,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

$$n_2 = \text{quantité de } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ en excès} = \frac{n_1}{3} = 5,83 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

$$n_3 = \text{quantité de } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ consommée par la réaction avec l'éthanol} = (16,67 - 5,83) \times 10^{-5} = 10,84 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

$$n_4 = \text{quantité d'éthanol dans la prise d'essai} = \frac{3}{2} n_4 = 16,255 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

$$C = 16,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ ou } C \times 46 = 748 \text{ mg/dm}^3 \approx 0,75 \text{ g/dm}^3$$

c) Si ce que l'on dose était le plasma d'un conducteur, serait-il en infraction ?

R : non, puisque 0,75 g/dm<sup>3</sup> est inférieur à la dose tolérée.

23 - Les substituts du sang.

Le transport de l'oxygène dans le sang vers les tissus s'effectue grâce à l'hémoglobine.

a) Grâce à quelle molécule se fait-il dans les cellules ?  
R :  $\text{H}_2\text{O}$ .

b) La liaison hémoglobine-oxygène est de quel type ?

R : L'hémoglobine est un complexe octaédrique de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  dans lequel un des ligands est une molécule d'eau. Le dioxygène vient remplacer la molécule d'eau.

c) La fonction physiologique de l'hémoglobine est-elle le transport de  $\text{O}_2$ , de  $\text{CO}_2$  ou les deux ?

R :  $\text{O}_2$ .  $\text{CO}_2$  est transporté à l'état dissous, sous forme d'hydrogénocarbonate et combiné à des protéines plasmatiques.

d) La transfusion sanguine permet des interventions sur de grands blessés : pour remédier aux problèmes posés par le stockage du sang, les recherches actuelles visent à mettre au point non pas un substitut du sang (trop complexe) mais des vecteurs d'oxygène. On a trouvé des fluorocarbones injectables. Sont-ils hydrophiles ou hydrophobes ?

R : Normalement, hydrophobes.

e) Avec quel type de composés les associe-t-on pour les rendre véhiculables par le sang ?

R : Des agents tensioactifs.

f) Ils peuvent avoir d'autres usages dans la vie courante, lesquels ?

R : aérosols, réfrigérants.

g) Quel est leur inconvénient majeur ?

R : Ils sont très stables, non biodégradables. On leur reproche de réagir avec l'ozone sous l'influence des UV.

h) Un fluorocarbonate polymérisé est utilisé dans le domaine ménager. Sous quel nom commercial ? Quel est son motif ? Quel est le monomère ? Donner sa formule.

R : Téflon ;  $-\text{CF}_2-$  ;  $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$  tétrafluoroéthène.

24 - La fatigue peut révéler des maladies graves, cancers ou sida.

a) Que signifie SIDA ?

Toulouse, 1990

R : Acquired Immunodeficiency Syndrom — Syndrome d'immunodéficience acquise.

b) Cette maladie d'origine virale est contagieuse et s'étend très vite ; à Montréal lors de la Ve conférence internationale sur le sida, Jonas Salk et Clarence Gibbs ont fait état d'un essai de vaccin sur le chimpanzé. Qu'est-ce qu'un vaccin ?

R : une préparation des bactéries ou virus, responsables de la maladie dont la virulence est atténuée ; elle provoque, lorsqu'elle est injectée à un individu sain, une réaction de défense immunitaire : l'individu réagit en produisant des molécules qui neutralisent ultérieurement des bactéries ou virus virulents introduits accidentellement dans l'organisme.

c) Quel a été le premier vaccin ? Quel en est le « père » ? A quelle époque ?

R : Le vaccin antivariolique ; la première vaccination

pratiquée sur l'homme le fut par Jenner (1749-1823) en Angleterre en 1796.

d) Une approche prometteuse consisterait à bloquer des protéines (enzymes) indispensables au virus.

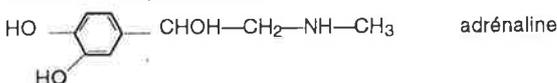
Qu'est-ce qu'une enzyme ?

R : C'est un biocatalyseur, le plus souvent de nature protéique sensible au pH, à la température, aux agents chimiques (réducteurs, ions de métaux lourds), souvent très sélectif et très efficace.

Les protéases par exemple catalysent l'hydrolyse de protéines.

R :  $C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2$  2-phényléthylamine

L'adrénaline a pour formule



e) Une rencontre, une émotion, un coup de foudre, et nos cellules libèrent une décharge de PEA dans la région du cerveau qui gère nos émotions. Ceci se traduit par des manifestations telles que les joues rouges, le cœur qui bat plus fort... PEA signifie phényléthylamine. Donner sa formule et son nom systématique.

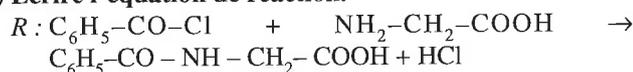
25 - L'acide hippurique est un produit naturel que l'on trouve surtout dans l'urine des herbivores. Un homme adulte en excrète environ 0,7 g par jour. On peut l'obtenir à partir de la glycine  $NH_2-CH_2-COOH$ , par réaction avec le chlorure de benzoyle  $C_6H_5-COCl$ .

a) Quels groupes fonctionnels trouve-t-on dans la glycine ?

Versailles, 1990

R : amine (primaire)  $R-NH_2$ ,  
acide carboxylique  $R-COOH$ .

b) Écrire l'équation de réaction.



c) Chez un sujet diabétique, on peut mettre en évidence la présence de glucose urinaire. La formule du glucose est  $CHO-[CHOH]_4-CH_2OH$ . Est-ce un acide, une base, un oxydant, un réducteur ?

R : La fonction aldéhyde du glucose peut être oxydée en acide (liqueur de Fehling, réactif de Tollens, ion dichromate...) ou réduite en alcool (difficilement). C'est donc surtout un réducteur.

d) Donner la formule de l'autre espèce du couple oxydant-réducteur du glucose.

R :  $HOOC-[CHOH]_4-CH_2OH$  acide gluconique ou acide 2, 3, 4, 5, 6 - pentahydroxyhexanoïque.

26 - L'hémoglobine contient-elle du fer, du nickel, du zinc ou du magnésium ?

R : fer ; les autres éléments cités se trouvent aussi associés à des pigments ou à des protéines, Zn avec l'anhydrase carbonique, Mg avec des déshydrogénases et avec la chlorophylle, Ni avec l'uréase...

27 - Les enzymes catalysent des réactions biologiques. Leur activité présente un optimum entre des limites de pH souvent étroites. Pour la pepsine, l'optimum est à 1, pour l'uréase à 6, 5, pour la glycolyse à 9. Des systèmes tampons contrôlent le pH dans les milieux où elles opèrent. Expliquer.

d'après Montpellier, 1991

R : Les enzymes sont des protéines, elles possèdent des fonctions ionisables qui interviennent dans le mécanisme catalytique. En outre, la forme des espèces différemment chargées n'est pas la même, par exemple une liaison



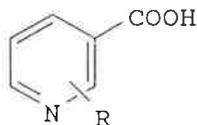
peut être rompue par acidification :  $\rightarrow$



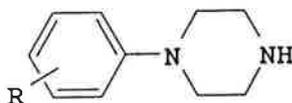
La forme spatiale des enzymes intervient aussi dans l'association de ces catalyseurs avec les substrats dont ils catalysent les transformations.



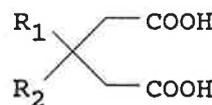
# HEXACHIMIE



Substituted Nicotinic Acid  
(2 or 6 position)



Aryl Piperazines



3,3-Substituted Glutaric Acid

OFFICES : 3/5, Rue Montesquieu - 92018 Nanterre Cedex - France  
Phone : 01 41 91 10 20 - Fax : 01 41 91 10 40

PLANTS : Z.I. de Laville - 47240 Bon-Encontre  
Z.I. Jean Malèze - 47400 Tonneins