

CONCOURS D'ENTREE A L'ECOLE MILITAIRE DE SANTE
SESSION 2012

EPREUVE DE CHIMIE

DUREE : 04 HEURES

Données :

Masses molaires : $M(\text{cholestérol}) = 386,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{glucose}) = 180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 $M(\text{C}) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{N}) = 14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 $M(\text{Na}) = 23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{S}) = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{I}) = 127 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

EXERCICE 1 : (16 points)

Les questions 1.1, 1.2, 1.3 et 1.4 sont indépendantes.

1.1. Lors d'un effort physique, une partie du glucose stocké, sous forme de glycogène dans les muscles et le foie, est consommée pour fournir l'énergie nécessaire et assurer le maintien du taux de glucose (aussi appelé glycémie) dans le sang. Ce taux est systématiquement mesuré dans les analyses sanguines. On mesure en même temps le taux de cholestérol total dans le sang.

Un extrait d'analyse sanguine donne les résultats suivants :

Glycémie à jeun 0,97 g/L .. 5,38 mmol/L

Cholestérol total 1,86 g/L .. 4,81 mmol/L

Lors de cette analyse on a prélevé un volume $V = 5,00 \text{ mL}$.

1.1.1. En utilisant les concentrations massiques fournies par l'analyse, calculer la masse de glucose et la masse de cholestérol contenues dans le sang prélevé. En déduire le nombre de molécules de glucose et celui de molécules de cholestérol dans le sang prélevé.

1.1.2. Utilisant cette fois-ci les concentrations molaires fournies par l'analyse, calculer les quantités de matière de glucose et de cholestérol contenues dans l'échantillon de sang. En déduire le nombre de molécules de glucose puis de cholestérol présentes dans le sang.

Les deux concentrations fournies sont-elles cohérentes entre elles ? Justifier la réponse

1.2. Le chloral a été longtemps employé comme soporifique (provoque le sommeil) par les médecins anesthésistes. Il a pour formule brute $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$. C'est un liquide d'apparence huileuse et lourde dont 10 g seulement peuvent tuer un être humain.

Des flacons de volume $V = 10,0 \text{ mL}$ contiennent une masse de 15 g de chloral.

1.2.1. Déterminer le pourcentage massique en chloral de ces flacons sachant que la densité de la solution est de 1,91.

1.2.2. Calculer la concentration molaire volumique en chloral de ces flacons.

1.3. Le chlorhydrate de kétamine est une molécule utilisée comme anesthésique général en médecine humaine et en médecine vétérinaire

Sa formule brute peut s'écrire sous la forme $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z\text{N}_t\text{O}_e$

1.3.1. L'analyse quantitative du composé donne les pourcentages massiques suivants :
%C = 65,68 ; %H = 6,78 ; %N = 5,89 . %Cl = 14,91 %,

1.3.2. Déterminer la composition centésimale molaire du chlorhydrate de kétamine.

1.3.3. En déduire la formule brute du chlorhydrate de kétamine sachant que son atomicité est 32.

1.4. La dose létale médiane (DL50), ou concentration létale médiane (CL50), est un indicateur de toxicité d'une substance : c'est la masse de cette substance qui entraîne la mort de 50% des êtres vivants auxquels elle est donnée. Elle s'exprime en milligrammes de substance par kg de masse corporelle.

La digitaline est un stimulant cardiaque utilisé dans le traitement des insuffisances cardiaques. La DL50 de la digitaline vaut 10.

La digitaline produit par un laboratoire se présente sous forme de comprimés contenant chacun 0,1 mg de substance active.

1.4.1. Déterminer la masse minimale d'un malade pour qu'on puisse lui prescrire un comprimé sans dépasser la DL50. Commenter le résultat.

1.4.2. Un malade de masse 75 kg a fait une prise de 1 gramme de la digitaline. Vérifier si cette prise est normale ou le met en danger.

Exercice 2 (24points)

Le P.A.S (acide para-aminosalicylique) sous sa forme sodique est un antibiotique utilisé pour lutter contre la tuberculose. On se propose d'en déterminer la formule.

Le P.A.S est un dérivé de l'acide salicylique, lui-même dérivé de l'acide benzoïque.

2.1. L'acide benzoïque

L'acide benzoïque est un acide carboxylique de formule brute $C_7H_6O_2$ comportant un noyau aromatique.

2.1.1. Ecrire la formule semi-développée de l'acide benzoïque.

2.1.2. On peut obtenir l'acide benzoïque en oxydant le toluène (ou méthylbenzène) par le dichromate de potassium en milieu acide. Ecrire les deux demi-équations électroniques et l'équation-bilan de cette réaction.

2.2. L'acide salicylique

2.2.1. Le nom officiel de l'acide salicylique étant l'acide 2-hydroxybenzoïque, donner sa formule semi-développée ainsi que sa formule brute.

2.2.2. On peut faire réagir l'acide salicylique sur l'anhydride éthanóique et on obtient du ~~chlorure d'hydrogène~~ ^{acide éthanóique} et de l'acide acétylsalicylique communément appelé aspirine.

L'aspirine est utilisée, entre autres, comme analgésique et antipyrétique.

Ecrire l'équation-bilan de cette réaction et expliquer pourquoi préfère-t-on l'anhydride éthanóique à la place de l'acide éthanóique pour réaliser cette préparation.

2.2.3. Le pKa du couple acide benzoïque/ion benzoate est 4,2 ; celui du couple acide salicylique/ion salicylate est 3,0. La présence de la deuxième fonction sur le noyau aromatique a-t-elle augmenté ou diminué le caractère acide de la molécule ?

2.3. Le P.A.S.

2.3.1. La masse molaire moléculaire du P.A.S. est 153 g.mol^{-1} ; sa composition centésimale massique est la suivante : 54,90% de carbone, 4,58% d'hydrogène, 9,15% d'azote et 31,37% d'oxygène. Déterminer sa formule brute.

2.3.2. En comparant les formules brutes du P.A.S. et de l'acide salicylique déduire la fonction chimique qui est venue se substituer à un hydrogène sur le noyau aromatique de l'acide salicylique pour former le P.A.S.

2.3.3. L'examen du spectre I.R. de la molécule de P.A.S. montre que le noyau aromatique est trisubstitué en 1,2,4. En déduire la formule semi-développée de cette molécule et son nom officiel.

2.4. C'est la forme sodique qui est utilisée comme médicament. Pour l'obtenir on fait agir la molécule de P.A.S. sur l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse. Ecrire l'équation traduisant cette réaction chimique en considérant uniquement l'acidité due au groupe carboxyle.

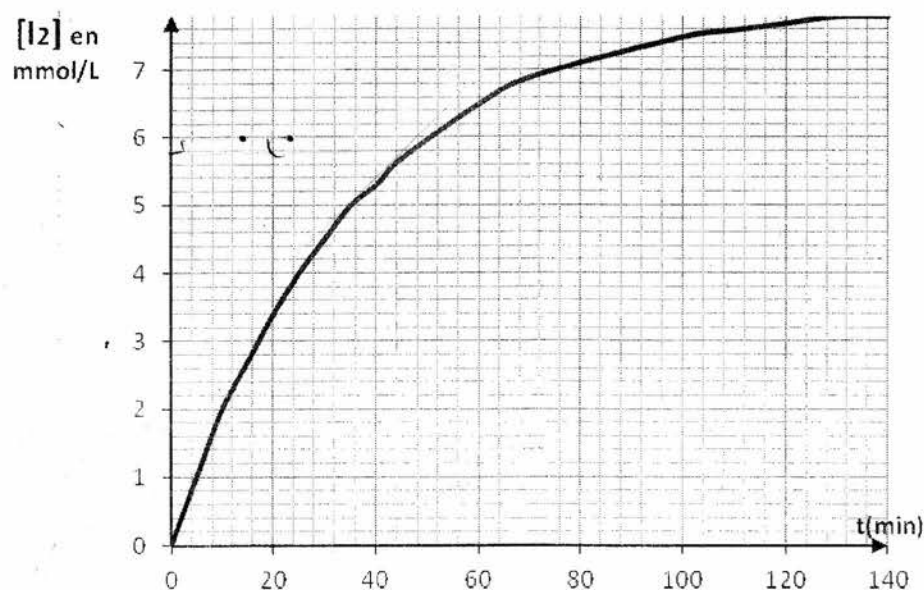
Exercice 3 (25 points)

Une solution de Lugol est un antiseptique composé de diiode I_2 que l'on dissout dans une solution d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$). Le but de l'exercice est de déterminer la concentration molaire et le titre massique en diiode dans une solution commerciale de Lugol.

Auparavant on étudie la cinétique d'une réaction conduisant à la formation de diiode.

3.1. Suivi cinétique de la formation du diiode.

On mélange $V_1 = 10$ mL de solution de peroxydisulfate de sodium $Na_2S_2O_8$ de concentration $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ avec $V_2 = 90$ mL de solution d'iodure de potassium KI de concentration $C_2 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Lorsqu'on met en présence des ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ et des ions iodure I^- , il se produit une réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle du diiode apparaît. Par une méthode convenable, on détermine à différents instants la concentration molaire $[I_2]$ du diiode formé puis on trace la courbe représentant la fonction $[I_2]=f(t)$.



3.1.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction sachant qu'elle fait intervenir les couples $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ et I_2 / I^-

3.1.2. Définir la vitesse volumique de formation du diiode à un instant donné et déterminer graphiquement sa valeur aux dates $t = 0$ et $t = 40$ min. Comment évolue la vitesse entre ces dates ? Justifier cette évolution.

3.1.3. Montrer que l'un des réactifs utilisés est en excès. Quelle sera la valeur de $[I_2]$ lorsque la réaction sera terminée ?

3.2. Dosage de la solution de Lugol

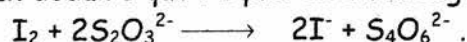
Afin de déterminer la concentration molaire et le titre massique en diiode de la solution de Lugol, on dose celle-ci par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$).

3.2.1. On désire préparer un volume $V_3 = 50,0$ mL d'une solution aqueuse S_3 de thiosulfate de sodium à la concentration $C_3 = 0,100$ mol/L à partir du thiosulfate de sodium solide pentahydraté de formule $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Décrire en quelques lignes le mode opératoire à suivre pour préparer, à partir du thiosulfate de sodium solide, la solution S_3 .

3.2.2. On place la solution aqueuse S_3 de thiosulfate de sodium préparée dans une burette graduée de 25 mL. On introduit dans un bécher un volume $V_0 = 10,0$ mL de la solution de Lugol. On ajoute 20 mL d'eau distillée puis quelques gouttes d'empois d'amidon.

Ecrire les demi-équations électroniques correspondant aux deux couples mis en jeu lors du dosage étudié. En déduire que l'équation du dosage peut s'écrire :



3.2.3. L'équivalence est observée pour un volume versé $V_E = 8,0$ mL de la solution de thiosulfate de sodium. Quelle observation permet de repérer l'équivalence ?

3.2.4. Calculer la concentration molaire C_0 en diiode de la solution commerciale de Lugol et en déduire le titre massique en diiode.

Exercice 4 (15 points)

Le dosage dans le sang de l'ion ammonium (dérivé de l'ammoniac essentiellement produit par l'intestin, le rein et les muscles et éliminé par le foie) est utilisé pour l'exploration de certaines maladies héréditaires du métabolisme et des anomalies sévères de fonctionnement du foie.

L'acétate de sodium injectable est une solution concentrée d'éthanoate de sodium dans de l'eau pour injection. Elle s'administre après dilution, en perfusion veineuse, comme appoint électrolytique. Un médecin s'intéresse à l'étude de la réaction entre l'ion éthanoate et l'ion ammonium dans un milieu comme le sang dont le pH est voisin de 7,4. Pour se faire, il effectue un mélange d'un volume $V_a = 50$ mL de solution aqueuse de chlorure d'ammonium de concentration $C_a = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹ avec un volume $V_b = 50$ mL de solution aqueuse d'éthanoate de sodium de concentration $C_b = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹. Le pH de ce mélange est égal à 7,4.

On donne : $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$; $pK_a(CH_3-COOH/CH_3-COO^-) = 4,8$; $pK_e = 14$.

- 4.1.** Ecrire l'équation -bilan de la réaction de l'ion ammonium avec l'eau puis celle de l'ion éthanoate avec l'eau.
- 4.2.** Ecrire l'équation-bilan qui a lieu entre l'ion éthanoate et l'ion ammonium. Montrer que cette réaction est une réaction acido-basique.
- 4.3.** Sans calcul, indiquer les espèces chimiques majoritaires présentes dans le mélange en justifiant la réponse.
- 4.4.** Faire l'inventaire de toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange et calculer leurs concentrations. Ces résultats sont-ils en accord avec la réponse à la question 4.3.
- 4.5.** Calculer la constante de réaction de la réaction qui a lieu dans le mélange et conclure.

Exercice 5 (20 points)

Dans des circonstances normales, l'organisme produit de la L-glutamine dont il a besoin pour fabriquer ses protéines.

Selon certains nutritionnistes, un stress de longue durée comme celui causé par l'infection du VIH peut faire en sorte que les besoins en glutamine de l'organisme excèdent sa capacité à la produire. Il s'en suit alors une fonte musculaire.

Pour prévenir et renverser cet effet, un apport en glutamine est nécessaire.

Il faut donc utiliser des préparations susceptibles de libérer de la glutamine dans l'organisme. C'est le cas du dipeptide alanine-glutamine.

5.1. L'alanine est un acide α -aminé comportant trois atomes de carbone.

5.1.1. Déterminer la formule semi-développée de l'alanine et préciser son nom dans la nomenclature officielle.

5.1.2. La molécule d'alanine est-elle chirale? Justifier la réponse. Donner les représentations de Fischer des configurations L et D de l'alanine.

5.1.3. L'alanine existe à l'état solide et en solution aqueuse sous la forme d'un ion dipolaire appelé amphion.

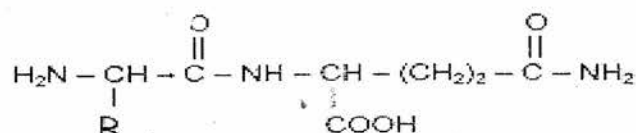
a) Ecrire la formule semi-développée de cet amphion.

b) L'amphion intervient dans deux couples acide/base. Ecrire ces couples acide/base

c) Sachant que le pH du point isoélectrique (la concentration de l'acide associé à l'amphion est égale à celle de la base conjuguée associée à l'amphion) d'une solution aqueuse d'alanine est 6,1 et que le pKa d'un de ces couples est 2,3, en déduire le pKa de l'autre couple acide/base.

d) Calculer le pH d'une solution d'alanine de concentration 0,1 mol.L⁻¹.

5.2. La formule semi-développée du dipeptide alanine-glutamine est :



Dans cette formule du dipeptide, R est un radical alkyle à déduire de la formule de l'alanine

- 5.2.1.** Ecrire la formule semi-développée de la glutamine puis entourer et nommer les fonctions chimiques qui sont présentes dans sa molécule.
- 5.2.2.** Pourquoi la glutamine peut-elle être qualifiée d'acide α -aminé ?
- 5.2.3.** Rappeler ce qu'on appelle un atome de carbone asymétrique et dites le nombre d'atome (s) de ce type que possède la glutamine.
- 5.2.4.** Seule la L-glutamine est nécessaire à la synthèse de protéine. Représenter en projection de Fischer la L-glutamine.
- 5.3.** Des essais cliniques ont montré que la prise journalière d'une masse $m_1 = 40$ g de L-glutamine conduirait à une augmentation du poids corporel.
- 5.3.1.** Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'hydrolyse du dipeptide alanine-glutamine conduisant à la formation de la glutamine.
- 5.3.2.** Déterminer la masse minimale de ce dipeptide à absorber journalièrement conduisant à une augmentation du poids corporel en admettant que le rendement de cette réaction d'hydrolyse est 75%.

FIN DU SUJET