Surveillance de la glycémie

Bac S 2019 Afrique (ancien programme) · Exercice 3 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1.1.1 Donner la formule brute du D-glucose.

La chaîne compte 6 atomes de carbone ; on dénombre 6 atomes d'oxygène (cinq OH et un $C{=}O$) et 12 atomes d'hydrogène (5 dans les OH, 7 liés aux carbones).

Formule brute du D-glucose : $C_6H_{12}O_6$

PIÈGE
En formule topologique, les H portés par les carbones ne sont pas dessinés. Chaque carbone a quatre liaisons : compléter mentalement avec des H (CH_2 à gauche, CH au milieu, CHO à droite).

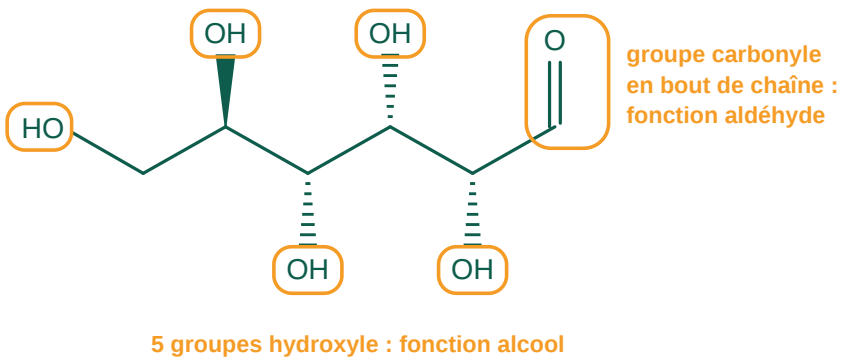
1.1.2 Recopier la formule du D-glucose, identifier les groupes caractéristiques et nommer la fonction associée à chacun.

La molécule porte deux types de groupes caractéristiques :

- cinq groupes **hydroxyle** $-OH$, associés à la fonction **alcool** ;
- un groupe **carbonyle** $C{=}O$ placé en bout de chaîne, associé à la fonction **aldéhyde**.

5 groupes hydroxyle (alcool) et 1 groupe carbonyle (aldéhyde)

COMPRENDRE
Groupe carbonyle en bout de chaîne (carbone lié à un H) : aldéhyde. Au milieu de la chaîne, ce serait une cétone. Le groupe et la fonction sont deux réponses distinctes, toutes deux demandées.



1.1.2 · D-glucose : groupes caractéristiques entourés

1.2.1 Repérer par un astérisque les atomes de carbone asymétriques du D-glucose.

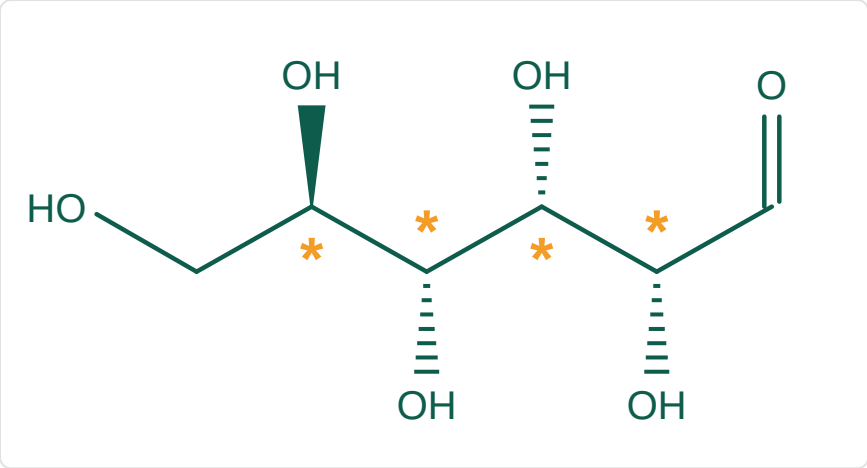
Un atome de carbone asymétrique est lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents.

Les quatre carbones du milieu de la chaîne portent chacun un H, un OH et deux morceaux de chaîne différents : ils sont asymétriques.

Le carbone du CH_2OH porte deux H et celui du CHO n'a que trois voisins : ils ne le sont pas.

Le D-glucose possède 4 atomes de carbone asymétriques (voir figure).

COMPRENDRE
La stéréoisomérie (carbone asymétrique, représentation de Cram, énantiomères, diastéréoisomères) faisait partie du programme de Terminale S. Elle n'est plus au programme actuel de la spécialité.



1.2.1 · D-glucose : les quatre atomes de carbone asymétriques

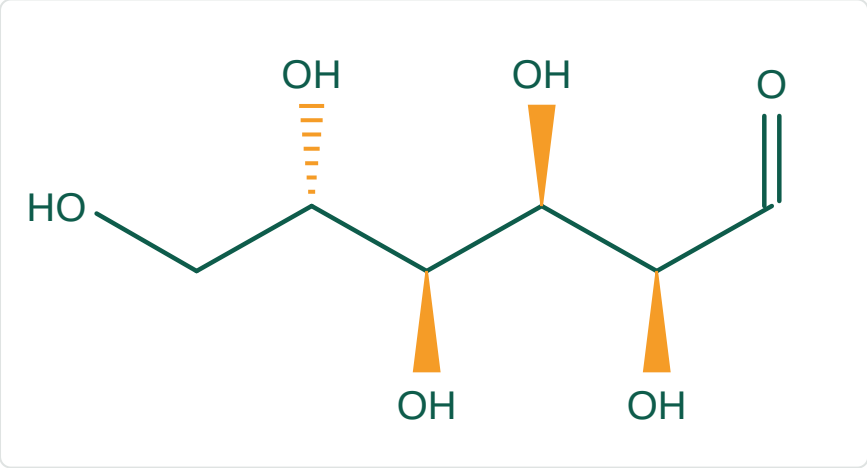
1.2.2 Représenter le L-glucose, énantiomère du D-glucose.

Deux énantiomères sont images l'un de l'autre dans un miroir plan et non superposables.

On obtient l'énantiomère en inversant la configuration de **tous** les carbones asymétriques : chaque liaison en avant du plan passe en arrière, et inversement.

L-glucose : même chaîne, les quatre liaisons $C-OH$ hors du plan inversées (voir figure).

MÉTHODE
Deux tracés sont acceptés : dessiner l'image de la molécule dans un miroir, ou garder la chaîne et échanger tous les triangles pleins et hachurés.



1.2.2 · L-glucose : les quatre liaisons hors du plan sont inversées

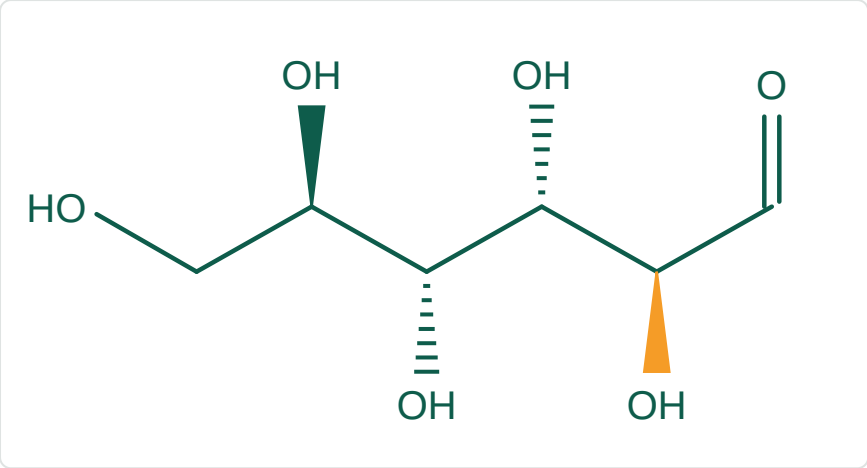
1.2.3 Représenter un diastéréoisomère du D-glucose.

Deux diastéréoisomères sont des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir.

Il suffit d'inverser la configuration d'un seul carbone asymétrique (ou de deux, ou de trois), mais pas des quatre.

Exemple : seule la liaison $C-OH$ voisine du groupe aldéhyde est inversée (voir figure).

PIÈGE
Inverser les quatre carbones asymétriques redonne le L-glucose, qui est l'énantiomère et non un diastéréoisomère.



1.2.3 · Un diastéréoisomère : une seule configuration inversée (en orange)

2.1 Donner le rôle d'une enzyme.

Une enzyme est un catalyseur biologique : elle accélère une réaction chimique sans apparaître dans son équation, car elle est régénérée en fin de transformation.

Une enzyme catalyse la réaction : elle en réduit la durée.

COMPRENDRE
Un catalyseur ne change pas l'état final : il permet seulement de l'atteindre plus vite. C'est pourquoi ni la glucose-oxydase ni la peroxydase ne figurent dans les équations (1) et (2).

2.2 Commenter les courbes de concentration en dioxygène et indiquer la propriété de la glucose-oxydase mise en évidence.

Le dioxygène est un réactif de la réaction (1) : s'il est consommé, sa concentration baisse.

Avec le D-glucose, la concentration en dioxygène chute d'environ $260\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à presque zéro en une centaine de minutes : la réaction (1) a lieu.

Avec les cinq autres sucres (L-glucose, lactose, fructose, maltose, galactose), elle reste constante : aucune réaction n'est observée sur la durée de l'expérience.

La glucose-oxydase est **sélective** (spécifique) : elle ne catalyse que l'oxydation du D-glucose.

COMPRENDRE
Même le L-glucose, énantiomère du D-glucose, ne réagit pas : l'enzyme distingue deux molécules images l'une de l'autre. Cette sélectivité permet de doser le glucose dans le sang sans être gêné par les autres sucres.

2.3.1 Sur quelle longueur d'onde du domaine visible le spectrophotomètre doit-il être réglé ? Justifier.

On se place au maximum d'absorption de l'espèce dosée : l'absorbance mesurée est la plus grande, donc l'incertitude relative sur la mesure est la plus faible.

Dans le visible (de 400 à 800 nm), le spectre de la quinonéimine présente son maximum vers 500 nm.

$\lambda \approx 500\ \text{nm}$

PIÈGE
Le spectre montre un autre maximum vers 310 nm, mais il se trouve dans l'ultraviolet : la question impose le domaine visible.

2.3.2 Pour une personne non-diabétique avec une glycémie maximale à jeun, déterminer la concentration maximale en quinonéimine.

Données utiles glycémie maximale à jeun d'une personne non-diabétique : $6{,}1\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; équations (1) et (2)

Réaction (1) : une mole de glucose donne une mole de H_2O_2, donc $n(H_2O_2) = n(\text{glucose})$.

Réaction (2) : deux moles de H_2O_2 donnent une mole de quinonéimine, donc $n(\text{quinonéimine}) = \dfrac{n(H_2O_2)}{2}$.

Les deux réactions étant totales et les autres réactifs en excès, dans un même volume :

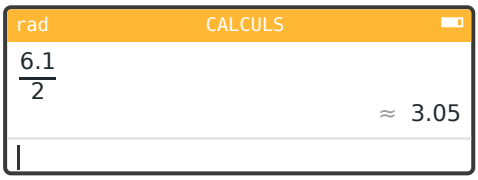
$$C_{\max}(\text{quinonéimine}) = \frac{C_{\max}(\text{glucose})}{2} = \frac{6{,}1}{2}\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$C_{\max}(\text{quinonéimine}) \approx 3{,}1\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

PIÈGE
Oublier le coefficient 2 devant H_2O_2 dans l'équation (2) et répondre $6{,}1\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : la donnée $6{,}1$ en a deux, le résultat $3{,}05$ s'écrit donc $3{,}1\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le nombre stœchiométrique 2 est exact et ne limite pas la précision.

À LA CALCULATRICE



2.4 Proposer, en justifiant, des conditions a priori optimales pour réaliser le dosage du glucose en laboratoire d'analyses.

Le dosage est d'autant plus précis que l'absorbance mesurée est grande. On lit sur chaque courbe la condition qui la rend maximale :

- température : pic marqué, absorbance proche de 0,5, vers **37 °C** ;
- pH : absorbance maximale, proche de 0,4, pour un pH voisin de **7** ;
- concentration en enzyme : l'absorbance augmente très vite jusqu'à environ 0,1 U/mL puis n'évolue presque plus ; **0,1 U/mL** suffit donc, sans gaspiller d'enzyme.

Conditions retenues : $\theta \approx 37\ ^\circ\text{C}$, $\text{pH} \approx 7$, concentration en enzyme d'au moins $0{,}1\ \text{U/mL}$

COMPRENDRE
Ces valeurs sont celles du milieu où ces enzymes agissent naturellement : la température du corps humain et un pH proche de celui du sang.

2.5.1 Écrire l'équation de la réaction de l'acide faible dihydrogénophosphate avec l'eau.

L'acide $H_2PO_4^-$ cède un ion H^+ à l'eau, qui joue le rôle de base du couple H_3O^+/H_2O. L'acide étant faible, la transformation est limitée.

$$H_2PO_4^-\,(\text{aq}) + H_2O\,(\text{l}) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}\,(\text{aq}) + H_3O^+\,(\text{aq})$$

PIÈGE
Acide faible : double flèche obligatoire. Vérifier aussi les charges : une charge négative de chaque côté ($-2+1=-1$ à droite).

2.5.2 Calculer le pH de la solution tampon ainsi préparée.

Données utiles $pK_a = 7{,}2$; $V_1 = 57{,}8\ \text{mL}$ de solution de $H_2PO_4^-$ et $V_2 = 42{,}2\ \text{mL}$ de solution de HPO_4^{2-}, toutes deux à $c = 1{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Pour le couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$: $\text{pH} = pK_a + \log \dfrac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$.

Les deux espèces sont dans le même volume final, donc le rapport des concentrations est égal au rapport des quantités de matière apportées :

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{c\,V_2}{c\,V_1} = \frac{V_2}{V_1}$$

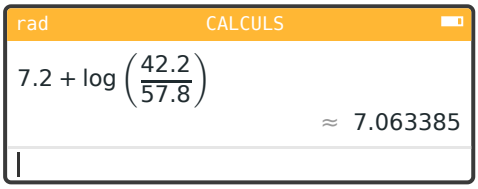
$$\text{pH} = 7{,}2 + \log \frac{42{,}2}{57{,}8}$$

$\text{pH} \approx 7{,}1$

PIÈGE
Inverser le rapport : la base HPO_4^{2-} est au numérateur. Contrôle : il y a plus d'acide que de base, le pH doit donc être inférieur au pK_a.

COMPRENDRE
Le volume final (1,0 L) se simplifie : inutile de calculer les concentrations. Un pH s'arrondit ici au dixième, comme le pK_a. Ce pH proche de 7 est bien la condition optimale trouvée en 2.4.

À LA CALCULATRICE



3.1 Décrire le protocole de la préparation de 100,0 mL de la solution n°1 à partir de la solution n°5, en précisant la verrerie. Justifier par un calcul.

Données utiles $c_5 = 1{,}00\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $c_1 = 0{,}20\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_1 = 100{,}0\ \text{mL}$

Il s'agit d'une dilution : la masse de glucose prélevée se retrouve dans la solution fille, donc $c_5\,V_5 = c_1\,V_1$.

$$V_5 = \frac{c_1\,V_1}{c_5} = \frac{0{,}20 \times 100{,}0}{1{,}00} = 20\ \text{mL}$$

Protocole :

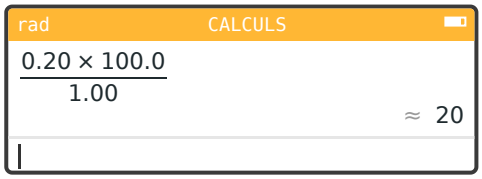
- verser un peu de solution n°5 dans un bécher ;
- prélever 20,0 mL de cette solution avec une pipette jaugée de 20,0 mL munie d'une propipette ;
- les introduire dans une fiole jaugée de 100,0 mL ;
- ajouter de l'eau distillée aux trois quarts, boucher, agiter ;
- compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher et homogénéiser.

$V_5 = 20\ \text{mL}$ de solution n°5 (pipette jaugée), dans une fiole jaugée de 100,0 mL

PIÈGE
Éprouvette graduée ou bécher pour mesurer les volumes : seule la verrerie jaugée (pipette et fiole) est assez précise pour une solution étalon.

MÉTHODE
Facteur de dilution $F = \dfrac{c_5}{c_1} = 5$: le volume de la fiole vaut 5 fois celui de la pipette. Ce contrôle rapide évite d'inverser les deux volumes.

À LA CALCULATRICE



3.2 L'analyse du sang d'un patient diabétique à jeun donne une absorbance de 0,388. Déterminer la concentration en glucose dans son sang et commenter.

Données utiles tableau d'étalonnage (5 solutions) ; $A = 0{,}388$; $M(\text{glucose}) = 180\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; objectif avant le repas : entre 4 et 7 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Étalonnage. On calcule le rapport $\dfrac{A}{c_m}$ pour chaque solution étalon : $0{,}44$; $0{,}42$; $0{,}42$; $0{,}42$; $0{,}42\ \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$.

Ce rapport est pratiquement constant : l'absorbance est proportionnelle à la concentration en masse (loi de Beer-Lambert), $A = k\,c_m$ avec $k = 0{,}42\ \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$, valeur commune à quatre solutions sur cinq.

Sang du patient. Il est traité selon le même protocole que les solutions étalons, donc :

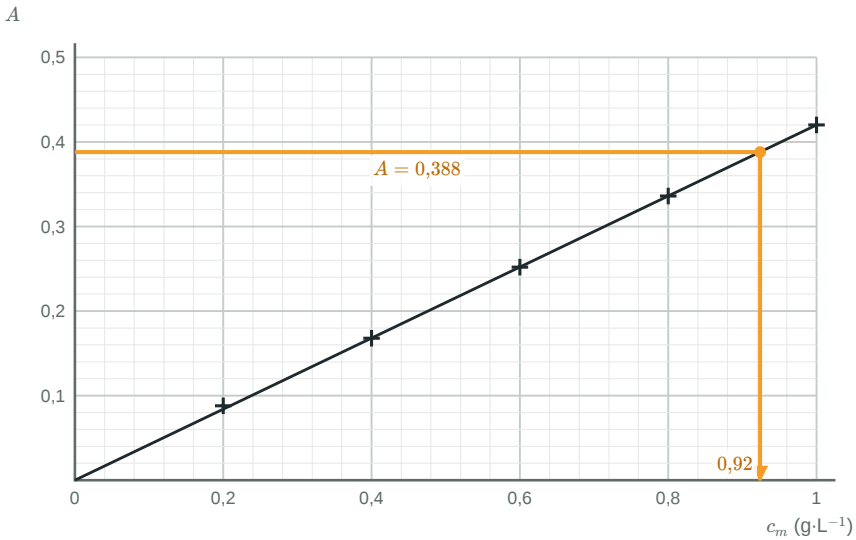
$$c_m = \frac{A}{k} = \frac{0{,}388}{0{,}42} = 0{,}92\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Concentration en quantité de matière.

$$C = \frac{c_m}{M} = \frac{0{,}92}{180} = 5{,}1 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Commentaire. Cette glycémie à jeun est comprise entre 4 et 7 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$: l'objectif glycémique de ce patient diabétique est atteint.

$c_m \approx 0{,}92\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, soit $C \approx 5{,}1\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$: objectif atteint



3.2 · Droite d'étalonnage $A = f(c_m)$ et lecture pour $A = 0{,}388$

PIÈGE

Comparer directement $0{,}92$ aux normes : elles sont en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, le tableau en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. La conversion par la masse molaire est indispensable avant de conclure.

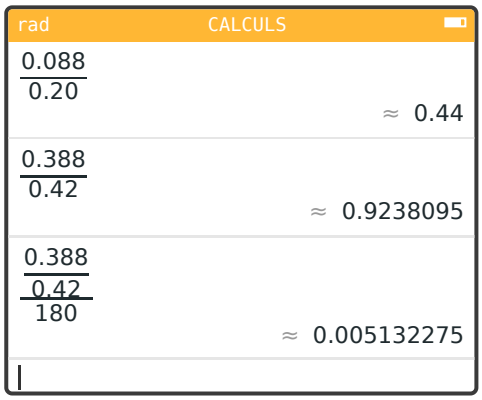
COMPRENDRE

Prendre la moyenne des cinq rapports ($0{,}424\ \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$) donne $5{,}08\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$: la conclusion est identique. La valeur $0{,}388$ se situe bien entre celles des solutions 4 et 5.

MÉTHODE

Sans papier millimétré, deux voies : vérifier que A/c_m est constant puis utiliser ce coefficient, ou tracer la droite d'étalonnage et lire l'abscisse du point d'ordonnée $0{,}388$. Les deux donnent le même résultat.

À LA CALCULATRICE



4 Un diabétique mesure avant un repas une glycémie de 1,07 g/L. En tenant compte de l'incertitude fixée par la norme, peut-il en déduire si les objectifs glycémiques sont atteints ?

Données utiles valeur lue $c_m = 1{,}07\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; norme : $\pm 15\ \%$ si $c_m \geqslant 1\ \text{g/L}$; $M = 180\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; objectif avant le repas : entre 4 et 7 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

La valeur lue est supérieure à 1 g/L : l'incertitude vaut 15 % de la valeur lue.

Conversion : $C = \dfrac{c_m}{M} = \dfrac{1{,}07}{180} = 5{,}94 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5{,}94\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Incertitude : $U(C) = 0{,}15 \times 5{,}94 = 0{,}9\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (un seul chiffre significatif).

Donc $C = (5{,}9 \pm 0{,}9)\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$: la glycémie réelle est comprise entre $5{,}0$ et $6{,}8\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Tout cet intervalle est contenu entre 4 et $7\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Oui : $5{,}0 \leqslant C \leqslant 6{,}8\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'objectif avant le repas est atteint malgré l'incertitude.

PIÈGE

Appliquer $\pm 0{,}15\ \text{g/L}$: cette règle ne vaut que pour une lecture strictement inférieure à 1 g/L.

MÉTHODE

Pour conclure avec une incertitude, comparer tout l'intervalle aux bornes de la norme, et pas seulement la valeur lue. Si l'intervalle dépassait $7\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ne pourrait pas trancher.

À LA CALCULATRICE

