

Les XVI^e Olympiades internationales de chimie (1984)

par C. DUFOUR et A. HEBERT,
I.P.R.

COMPTE RENDU

Nous nous proposons de donner ici le compte rendu du déroulement des XVI^e Olympiades internationales de chimie (O.I.C.) qui ont eu lieu du 1^{er} au 9 juillet 1984 à Francfort, Land de Hesse, R.F.A. ainsi que les textes des épreuves.

Rappelons que les O.I.C. sont nées il y a 16 ans en 1968 en vue de créer des contacts amicaux et internationaux par des activités extrascolaires dans le domaine de la chimie. La France y participe régulièrement depuis 1981. Chaque délégation est composée d'au moins six personnes : quatre lycéens, deux responsables, membres du jury international, et éventuellement quelques observateurs.

Les comptes rendus des précédentes olympiades ont été publiés dans les B.U.P. de novembre 1982 (olympiades de 1982) et de mai 1984 (olympiades de 1983).

Participants.

21 pays participaient à Francfort à cette confrontation amicale : Autriche, Belgique, Bulgarie, Danemark, Finlande, France, Grande-Bretagne, Grèce, Hongrie, Italie, Koweït, Norvège, Pays-Bas, Pologne, République Fédérale d'Allemagne, Roumanie, Suède, Tchécoslovaquie, U.R.S.S., U.S.A., Yougoslavie.

Les U.S.A. et le Koweït étaient là pour la première fois ; le Koweït était hors classement. La Belgique revenait après une absence de plusieurs années. La République Démocratique d'Allemagne (R.D.A.), présente depuis le début aux O.I.C., a renoncé à sa participation en 1984, peu avant le début des XVI^e O.I.C.

N.D.L.R. : Les corrigés des épreuves ne sont pas publiés, faute de place. Les auteurs de l'article peuvent en fournir des photocopies aux personnes intéressées. S'adresser au secrétariat de l'U.d.P. qui transmettra. Prière de joindre une enveloppe avec adresse d'expédition, format 21 × 29,7 timbrée à 5,00 F (100 g).

Deux pays avaient envoyé des observateurs : le Vénézuëla et le Canada.

L'U.N.E.S.C.O. a montré son soutien et son intérêt par la présence d'un de ses responsables.

Le nombre des délégations augmente régulièrement chaque année ; l'organisation des O.I.C. par le pays invitant devient donc plus lourde et plus coûteuse, bien que pour alléger la tâche des organisateurs, un secrétariat permanent ait été créé il y a deux ans à Bratislava (Tchécoslovaquie) dont le responsable est de nationalité tchécoslovaque.

Par ailleurs, un groupe d'études a été constitué en juillet 1984 pour réfléchir plus particulièrement aux objectifs des épreuves, à leur niveau, à leur contenu.

Emploi du temps des lycéens et responsables du 1^{er} au 9 juillet 1984 à Francfort.

L'organisation des olympiades a été prise en charge par le ministère de l'éducation du Land de Hesse pour la partie administrative, par les enseignants de l'université de Kiel et d'Offenbach - Francfort pour la partie pédagogique. Elle est donnée dans le tableau ci-après :

- * *Samedi 30 juin* : accueil des délégations.
- * *Dimanche 1^{er} juillet* :
 - discours inaugural,
 - réunion du jury international pour les chefs des délégations,
 - activités sportives pour les élèves.
- * *Lundi 2 juillet* :
 - matin : épreuves théoriques,
 - après-midi : jeux chimiques pour les élèves et correction des épreuves pour le jury,
 - soir : conférence et débats.
- * *Mardi 3 juillet* :
 - matin : réception du Conseil municipal de la ville de Francfort et visite de la ville,
 - après-midi : loisirs et sports,
 - soir : conférence et débats.
- * *Mercredi 4 juillet* :
 - matin : épreuves (problèmes expérimentaux),

— après-midi : visite de la société Hoechst pour les élèves et correction des épreuves pour le jury.

* *Jeudi 5 juillet :*

— matin : visite d'un lycée d'Offenbach et spectacle,
— après-midi : exposition de livres et de matériaux,
— conférence (la chimie sur les foires du 18^e siècle).

* *Vendredi 6 juillet :*

— matin : excursions à Mayence,
— après-midi : visites de Rüdesheim.

* *Samedi 7 juillet :*

— sports et loisirs pour les élèves,
— comparaison des résultats des corrections du jury international pour les chefs des délégations.

* *Dimanche 8 juillet :*

— excursion à Heidelberg,
— visites et promenades (l'Odenwald, Michelstadt, Erbach),
— réunion du jury international (discussion finale) et conférence pour le jury (tendances de l'évolution du contenu de l'olympiade de chimie).

* *Lundi 9 juillet :*

— cérémonie de clôture le matin, loisirs l'après-midi et festivités en soirée.

* *Mardi 10 juillet :*

— départ des délégations.

On retrouve dans ce programme les grandes lignes de l'organisation des précédentes olympiades (*). Les délégations ont été sensibles à la qualité des excursions qui ont été proposées : descente du Rhin, visite de Heidelberg... La lecture de ce programme montre en outre le rôle joué par l'industrie chimique allemande : le groupe Hoechst AG a prêté ses locaux, son matériel, ses compétences humaines pour la réalisation des cérémonies d'ouverture, de clôture et celle des épreuves.

Les épreuves.

Les textes des épreuves figurent à la fin de cet article. Traditionnellement le jury responsable de la préparation et de la cor-

(*) Voir B.U.P. de novembre 1982 et B.U.P. de mai 1984.

rection des épreuves est un groupe de professeurs (Université et 2d degré) du pays invitant.

L'épreuve théorique : Elle comprenait huit exercices. Sa durée a été de six heures. Les candidats ont disposé des calculatrices distribuées par les organisateurs et qu'ils ont gardés pour eux ensuite. Les exercices des précédentes années se rattachaient aux trois domaines de la chimie générale, de la chimie organique et de la chimie inorganique ; cette année, la biochimie s'est ajoutée (deux exercices sur huit), ce qui n'a d'ailleurs pas constitué de surprise. Les thèmes choisis sont conformes à ceux des exercices de la brochure des problèmes préparatoires, envoyés comme chaque année quelques semaines avant les olympiades par le pays organisateur. Cette brochure fait office, en pratique, de programme.

L'épreuve expérimentale : Elle comprenait deux exercices. Sa durée a été de cinq heures. Les deux exercices construits sur les thèmes de la chimie organique et de la chimie générale sont, plus que les années précédentes, des travaux de synthèse. L'analyse qualitative organique et inorganique a été absente cette année. Les techniques expérimentales demandées aux candidats ont été plus variées, plus élaborées que précédemment : pH métrie (pH mètre individuel fourni avec le mode d'emploi), chromatographie... La lecture du barème de correction de cette épreuve (voir fin de l'article) est très instructive quant aux exigences des correcteurs pour les manipulations d'une part et l'exploitation des résultats d'autre part.

Le jury responsable de la préparation des épreuves a été soucieux de faire apparaître la spécificité de la chimie ; les problèmes théoriques et expérimentaux ont présenté de ce fait, peu de calculs, mais ont privilégié une certaine logique qualitative. Le niveau est tel que des bases solides en chimie mais aussi en biochimie sont de plus en plus nécessaires pour participer à ces Olympiades. Les thèmes des problèmes se sont situés à la pointe du développement de la chimie actuelle : structure des protéines(*), métaux carbonyles, diènes et ont montré la prise en compte des questions liées à l'environnement et à sa sauvegarde (élimination de déchets). Le niveau des Olympiades est supérieur à celui de fin d'études des lycées français, mais également de la plupart des pays. Ceci résulte, entre autres, du fait que les élèves sont sélectionnés et qu'ils bénéficient d'un entraînement spécial.

(*) Les responsables français ont apprécié qu'un des exercices proposés initialement par le jury allemand, mais qui n'a pas été retenu après vote des jurys nationaux, ait été la synthèse des protéines telle qu'elle figure dans les commentaires du programme de la classe terminale D.

Le but reste l'amélioration de l'enseignement de la chimie et les essais d'introduction de nouveaux sujets. Ce terrain d'expérimentation de nouvelles méthodes de travail d'évaluation, de recherches de contenus modernes offre un intérêt incontestable pour l'amélioration de la formation en chimie en direction du plus grand nombre.

Les résultats.

Comme les années précédentes, le principe suivant de la double correction est appliqué : le jury organisateur corrige toutes les copies (un ou deux exercices corrigés par membre du jury) ; chaque jury national constitué par les deux responsables corrige une photocopie des devoirs de ses quatre candidats ; après harmonisation, les notes définitives sont attribuées.

L'organisation des corrections a été très efficace à Francfort. L'harmonisation a cependant été plus difficile pour les épreuves expérimentales car une grande partie des points a été attribuée à des épreuves de laboratoire, surveillées et corrigées par les seuls membres du jury allemand, sans que la double correction n'ait été rendue possible.

Le tableau ci-après donne les résultats des élèves français.

	chimie inorganique/45	chimie organique/45	chimie physique/45	biochimie/36	total écrit total précédent $\times \frac{180}{171}$	épreuves pratiques/120	total général/300
Adjari Armand	29	8	28	14	83	60	143
Bivas Philippe	22	11	37	16	91	50	141
Courty Jean-Michel ..	29,5	9	39	27	110	61	171
Genetay Yann	23,5	4	31	6	68	60	128

Le classement est individuel. Des médailles d'or (8 pour lesquelles $252 \geq \Sigma \geq 203$), des médailles d'argent (16 pour lesquelles $197 \geq \Sigma \geq 171$), des médailles de bronze (26 pour lesquelles $197 \geq \Sigma \geq 171$), des médailles de bronze (26 pour lesquelles $169 \geq \Sigma \geq 138$) ainsi que des prix spéciaux, récompensent les meilleurs.

Les résultats des élèves français sont honorables quoique moins bons que l'an dernier, en raison, sans doute, de l'introduction de la biochimie. Les exercices de chimie organique étaient difficiles pour tous les candidats. Les notes des lycéens français à l'épreuve expérimentale ont, relativement, été inférieures à celles obtenues ces deux dernières années, ce qui s'explique non seulement par le sujet mais aussi, au moins partiellement, par le barème propre aux techniques utilisées, techniques avec lesquelles nos étudiants n'étaient pas familiers (par exemple celui qui n'a fait qu'un seul dépôt en chromatographie a eu 0 en savoir-faire) (voir barème).

Préparation de la sélection française.

Le dispositif de recrutement et de préparation des élèves a été identique à ceux mis en place en 1981-1982 et 1982-1983. Les centres de préparation ont été Grenoble (Lycée J.-Bart), Marseille (Lycée Thiers), Montpellier (Lycée Joffre), Paris (E.N.C.P.B.), Strasbourg (Lycée Kleber). Des lycéens de Grenoble participaient pour la première fois à la préparation aux O.I.C. Le pourcentage d'élèves des classes terminales (C, F6) a été beaucoup plus élevé que les années précédentes (centres de Grenoble, Montpellier, Paris). La préparation s'est déroulée en deux phases :

1. La première phase a eu lieu dans chaque centre de janvier à mai à raison d'environ 2 heures par semaine ; elle a concerné en tout une cinquantaine de lycéens. Le travail a été surtout théorique.

2. La deuxième phase a concerné 14 élèves présélectionnés ; elle a consisté en une semaine d'entraînement essentiellement à des exercices expérimentaux ; elle a lieu à Paris (à l'E.N.C.P.B.).

L'ensemble de la préparation a permis de sélectionner les quatre élèves qui se sont rendus aux O.I.C.

Les objectifs de cette préparation sont dans un premier temps de compléter les savoirs, savoir-faire et méthodes de base en chimie et, dans un deuxième temps d'ajuster la préparation aux exigences du pays invitant en utilisant les problèmes préparatoires qui, comme nous l'avons déjà écrit, font office de programme. Il serait souhaitable de recevoir ces problèmes assez tôt (janvier) afin d'exploiter à fond les thèmes qu'ils présentent ; en fait, ces problèmes arrivent trop tard pour nous (en mai).

Ce dispositif a été rendu possible grâce au budget alloué par la Direction de la coopération et des relations internationales et à l'aide administrative apportée par la Direction des Lycées. Mais rien n'aurait abouti sans l'efficacité et la disponibilité des pro-

fesseurs qui ont participé à cette action et sans la volonté des élèves candidats.

L'union des Industries chimiques a montré l'intérêt qu'elle porte à notre enseignement de la chimie et aux O.I.C. en organisant pour les lycéens présélectionnés une visite d'usine (Rousset U.C.L.A.F. à Romainville) suivie d'une rencontre avec les ingénieurs et cadres.

Pour information et comparaison, nous donnons dans le tableau ci-après l'organisation de la sélection et de la préparation aux O.I.C. en R.F.A. Signalons que les élèves de ce pays ont été régulièrement très bien classés ces dernières années (médaille d'or et d'argent).

**ORGANISATION DE LA SELECTION, EN R.F.A.,
DURANT L'ANNEE SCOLAIRE 1983-1984**

Dates	Epreuves et candidats	Responsabilité de l'organisation
Septembre- Octobre	Tous les élèves intéressés par la chimie, de moins de 20 ans, s'inscrivent pour le 1 ^{er} tour de la compétition, auprès de leur professeur.	— Sujets préparés à l'Université de Kiel. — Chaque ministère de land transmet aux établissements scolaires. — Chaque professeur corrige les épreuves de ses élèves.
Décembre	<i>1^{er} tour</i> Sont sélectionnés pour le 2^e tour, tous ceux qui ont obtenu 75 % de la note maximale théorique.	— Sujets préparés à l'Université de Kiel. — Les sujets sont envoyés directement aux établissements et professeurs dont les élèves sont qualifiés pour le 2^d tour.
Février	<i>2^e tour</i> 40 candidats sont retenus	— Les corrections, effectuées dans chaque land, sont ensuite confrontées à l'Université de Kiel.

Avril	<i>3^e tour</i> 10 candidats sont sélectionnés et regroupés à l'Université de Kiel.	— L'Université de Kiel prépare et organise les épreuves du 3^e tour que les 40 candidats retenus vont subir, après un stage de préparation.
	<i>4^e tour</i> ↓ 4 sélectionnés pour les Olympiades internationales de la chimie.	

CONCLUSION.

Les résultats obtenus à Francfort nous encouragent à reprendre pour 1984-1985 le même dispositif de préparation aux prochaines olympiades [la date et le lieu des olympiades 1985 ne sont pas encore fixés à la date de cet article (*)] ; nous espérons que le nombre d'élèves des classes terminales, intéressés, augmentera encore.

La création des olympiades nationales de chimie dont la première cession aura lieu en 1985, facilitera sans doute notre participation aux olympiades internationales de chimie bien que les olympiades nationales soient complètement indépendantes des olympiades internationales.

Les professeurs intéressés par des renseignements complémentaires, et en particulier par les corrigés, sont invités à s'adresser aux auteurs de cet article par l'intermédiaire de l'U.d.P.

(*) Nous venons d'apprendre que les O.I.C. 1985 se dérouleront à Bratislava.

SUJETS PROPOSES

CHIMIE MINERALE I (18 points).

A) L'élément carbone est composé principalement des deux isotopes stables le ^{12}C (98,9 pour cent d'atomes) et le ^{13}C (1,10 pour cent d'atomes). D'autre part, le carbone contient encore une très petite partie de l'isotope radioactif ^{14}C ($t_{1/2} = 5730$ années), qui est formé continuellement sous forme de CO_2 dans l'atmosphère terrestre par l'effet des radiations cosmiques et qui se mélange par l'intermédiaire du cycle CO_2 de la nature aux isotopes ^{12}C et ^{13}C .

Le taux de désintégration du ^{14}C est décrit par l'équation suivante (N = nombre des atomes ^{14}C ; t = temps; λ = constante de désintégration) :

$$\text{Taux de désintégration} = - \frac{dN}{dt} = \lambda N. \quad (1)$$

L'intégration de (1) mène à la loi (2) bien connue de la désintégration radioactive :

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (2)$$

N_0 étant le nombre d'atomes ^{14}C à l'instant $t = 0$

a) Quelle est la relation mathématique existant entre les deux grandeurs λ et $t_{1/2}$ (temps de demi-vie) ?

b) Pour le taux de désintégration du carbone participant au cycle CO_2 de la nature, on trouve la valeur de 13,6 désintégrations par minute et par gramme de carbone.

Quand une matière végétale (par exemple un arbre) meurt, elle ne participe plus au cycle CO_2 de la nature.

Par conséquent, le taux de décomposition du carbone diminue.

Pour un morceau de bois ayant fait partie d'un navire Viking, on mesure en 1983, 12,0 désintégrations par minute et par gramme de carbone.

En quelle année l'arbre ayant fourni ce bois a été abattu ?

c) On suppose que le nombre de 12,0 désintégrations par minute et par gramme de carbone donné, comporte une erreur de $\pm 0,2$ désintégration par minute et par gramme de carbone. Quelle est l'erreur commise dans le calcul de l'âge du bois à la question b) ?

d) Quelle est la valeur du rapport isotopique $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ du carbone participant au cycle CO_2 de la nature (1 année = 365 jours) ?

B) Les éléments strontium et rubidium ont les compositions isotopiques suivantes :

Strontium :

0,56 % ^{84}Sr ; 9,86 % ^{86}Sr ; 7,00 % ^{87}Sr ; 82,58 % ^{88}Sr
(ces isotopes sont tous stables).

Rubidium :

72,17 % ^{85}Rb (stable) ; 27,83 % ^{87}Rb (radioactif) ;
 $t_{1/2} = 4,7 \cdot 10^{10}$ ans.

La désintégration radioactive du ^{87}Rb donne le ^{87}Sr .

On trouve au Groënland un gneiss (= roche siliceuse) qui contient un peu de strontium et de rubidium.

a) Quelle est l'équation de la loi en fonction du temps décrivant la formation du ^{87}Sr à partir du ^{87}Rb ?

b) Supposons que l'on connaisse les rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ du gneiss déterminés à l'aide de la spectrographie de masse.

Quel est l'énoncé de l'équation mathématique permettant de calculer l'âge t du gneiss ?

CHIMIE MINERALE II (27 points).

Déjà à la fin du siècle dernier, Ludwig Mond trouva que le nickel, réparti en fine poudre, réagit avec le monoxyde de carbone. Au cours de la réaction se forme le tétracarbonyle de nickel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, un liquide incolore légèrement volatil. La composition du $\text{Ni}(\text{CO})_4$ peut être comprise à l'aide de la loi des 18 électrons (loi des gaz rares).

a) Employer la loi des gaz rares pour prévoir l'existence des complexes carbonyles binaires du Fe^0 et du Cr^0 .

b) Quelle est, d'après la loi des gaz rares, la composition du nitrosyle de chrome (0), composé binaire le plus simple ?

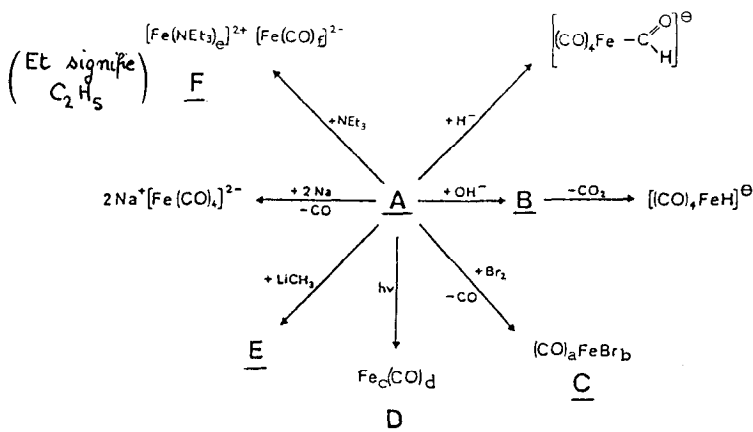
c) Expliquer pourquoi Mn^0 et Co^0 ne forment pas de complexes carbonyles du type $\text{M}(\text{CO})_x$ (M = métal) qui ne contiennent pour ainsi dire qu'un noyau, mais par contre, forment des composés contenant une liaison métal-métal.

d) Proposer des structures pour $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ et $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

e) Le $\text{V}(\text{CO})_6$ et les complexes cités sous a) et d) sont-ils diamagnétiques ou paramagnétiques ?

f) Les ligands, monoxyde de carbone, sont plus fortement liés aux métaux dans les complexes métallo-carbonyliques qu'aux atomes de Bore dans les composés boranes (par exemple R_3B-CO ; $R = \text{alkyle}$). Expliquer pourquoi.

g) Trouver, à partir du schéma de réaction suivant, la composition et la constitution des complexes A à F.



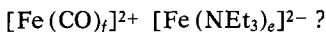
Remarques.

α) L'analyse de C a donné les résultats suivants : C 14,75 % ; Br 48,90 %.

β) D contient 30,70 % Fe. Sa masse molaire est de 363,8 u.

γ) Au cours de la synthèse de F, le triéthylamine est employé en excès. F contient 57,82 % C et 10,11 % N.

h) Pourquoi la réaction de dismutation (question g) donnant F n'aboutit-elle pas au composé isomère ?



i) La loi des gaz rares est également vérifiée par un composé formé à partir de vapeurs de chrome atomique et de benzène.

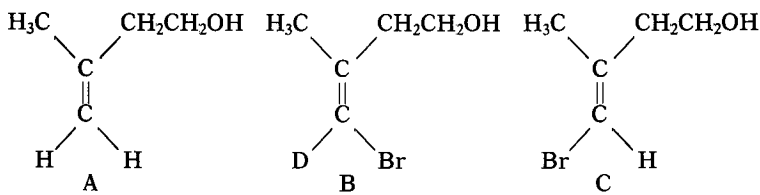
i₁) Donner la structure de ce composé.

i₂) Quel est le complexe (formule ?) qui se forme au cours de la réaction du cyclopentadiène avec de la poudre de fer ?

Enoncer la réaction. Représenter la structure de ce complexe.

CHIMIE ORGANIQUE I (18 points).

L'un des deux protons de méthylène lié à la liaison double de A a été remplacé sélectivement par le deutérium. La bromation suivie de la déshydrobromation donne l'oléfine deutérée B et l'oléfine non-deutérée C.



a) Quelle est la configuration du produit mono-deutééré A qui découle des produits de réaction cités ?

La solution doit comprendre l'énoncé de la réaction ainsi qu'une explication brève justifiant la formation des seuls produits B et C.

b) Énoncer un procédé permettant d'obtenir stéréo-sélectivement à partir de A non-deutééré, un produit A mono-deutééré au niveau du groupe méthylène.

CHIMIE ORGANIQUE II (27 points).

Un carbure d'hydrogène en C_5 , A, techniquement intéressant, est obtenu à partir des fractions préliminaires de la pyrolyse de l'essence. Sa séparation a lieu par dimérisation. À cet effet, la fraction en C_5 est chauffée sous pression à 140-150 °C ou laissée pendant plusieurs heures à 100 °C.

Par la suite, on distille sous vide. Le carbure d'hydrogène A est obtenu par distillation du résidu à des températures supérieures à 200 °C.

Si l'on transforme ce carbure d'hydrogène A, dans le dichlorométhane en le traitant avec du peroxyde d'acide acétique à 20 °C en milieu neutre (acétate de sodium et carbonate de sodium), on obtient un produit B.

B traité avec une solution aqueuse de carbonate de sodium donne deux produits isomères (C et D) de formule $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$.

Le principal produit de réaction, C, contient 3 atomes de carbone liés différemment, tandis que le produit D, qui n'est formé qu'en petites quantités, comprend lui, cinq atomes de carbone liés différemment.

a) Donner les formules des quatre substances A, B, C et D en tenant compte de l'écriture stéréochimique.

b) Quel est le nom de la réaction chimique qui rend possible le procédé de séparation cité précédemment ?

c) Quelles sont les règles stéréochimiques applicables à la réaction de dimérisation ?

d) Quelle est la structure stéréochimique du produit de dimérisation ?

e) Donner le mécanisme de la formation de C et D à partir de B.

f) De quel genre d'isomérisation s'agit-il dans le cas de C et D ?

g) Combien de stéréoisomères de C et de D sont possibles indépendamment des différentes voies de synthèse possibles ? Quelle est la relation stéréochimique les unissant ? Donner les structures.

CHIMIE PHYSIQUE I (18 points).

Un acide faible d'une concentration totale de $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l est dissous dans un tampon de $\text{pH} = 8,80$. L'anion A^- de cet acide est teinté et a un coefficient d'absorption décimale molaire ϵ de $2,1 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Un échantillon de solution d'épaisseur 1,0 cm absorbe 60 % d'une lumière incidente d'intensité I_0 .

a) Ecrire l'équation donnant le rapport existant entre l'absorption α et l'épaisseur l de la solution.

b) Quelle est la concentration de l'anion de l'acide dans le tampon ?

c) Quelle valeur a le pK_a de l'acide ?

CHIMIE PHYSIQUE II (27 points).

15 cm^3 d'un carbure d'hydrogène gazeux sont mélangés avec 120 cm^3 d'oxygène puis enflammés. Après la réaction, les gaz résultants sont traités avec une solution concentrée de KOH. Au cours de ce traitement, une partie des gaz ayant été absorbée entièrement, il en reste 67,5 cm^3 . Le gaz restant est à la même température et la même pression que le mélange initial.

a) Quelle est la composition du gaz restant ? Justifier.

b) Dans le cas de la combustion complète d'un carbure d'hydrogène C_xH_y , quelle est la valeur de la variation de quantité de matière par mole ?

c) Quelle est la formule chimique du carbure d'hydrogène employé au cours de cet essai ? Donner les étapes de la résolution.

BIOCHIMIE I (18 points).

L'acide désoxyribonucléique constitue le programme génétique de tout être vivant. Chez l'homme, ce programme est divisé en 23 chromosomes.

a) Calculer la masse d'une quantité d'ADN, sachant que sa longueur est égale à la distance séparant la terre de la lune (340 000 km). On attribue à 1 000 paires de nucléotide la masse de 10^{-18} g. La longueur d'une paire de nucléotide (paire de base) est de 0,34 nm.

b) Evaluer le nombre de paires de nucléotide contenues dans l'ADN de l'homme pour une moitié de ses chromosomes, après leur division. L'homme peut synthétiser environ 50 000 protéines différentes dont la longueur est en moyenne égale à 300 acides aminés. Environ 2 % de l'ADN se trouvent codés en protéines.

c) L'ADN du bactériophage M 13 a la composition de base suivante :

A : 23, T : 36, G : 21, C : 20 mol %.

Qu'est-ce que cette information permet d'énoncer à propos de la structure de cet ADN ?

BIOCHIMIE II (18 points).

A l'aide d'une combinaison de méthodes enzymatiques et chimiques, on peut déterminer la séquence des acides aminés dans un peptide. Le peptide recherché a dans l'organisme humain un pouvoir naturel d'atténuation de la douleur.

1. L'hydrolyse de ce peptide à 110°C dans une solution 6 M d'HCl suivie d'une détermination des acides aminés a donné les résultats suivants : gly, leu et les amino-acides aromatiques, phe, tyr dans un rapport molaire de 2 : 1 : 1 : 1.

2. Le traitement du peptide avec du 2,4 dinitrofluorobenzène (DNFB), l'hydrolyse et l'analyse chromatographique ont donné le dérivé tyrosine.

3. L'hydrolyse partielle avec le chymotrypsine donne leu, tyr, et un peptide plus petit. L'hydrolyse de ce peptide donne gly et phe dans un rapport de 2 : 1. La protéase chymotrypsine hydrolyse un peptide en donnant des acides aminés aromatiques.

a) Déterminer à partir de ces données la séquence des acides aminés.

b) Ecrire les formules développées des dérivés DNFB et dansyle de la tyrosine.

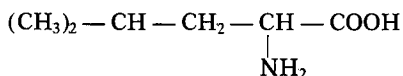
Dansyle signifie chlorure de l'acide NN diméthyl-5 naphthalène sulfonique-1.

Quel avantage a la dansylation par rapport à la méthode DNFB ?

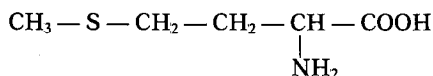
c) Dans un peptide très voisin qui a la même activité biologique, la leucine est remplacée par la méthionine.

Expliquer, à l'aide des structures des deux amino-acides, pourquoi le remplacement de l'un par l'autre est possible sans perte de l'activité biologique.

On rappelle les formules de la leucine :



et de la méthionine :



CHIMIE EXPERIMENTALE I (72 points).

Nitration du phénacétine (4-Ethoxyacétanilide) avec l'acide nitrique en présence d'acide acétique comme solvant.

A respecter absolument.

L'acide acétique (Ethansäure) ainsi que l'acide nitrique à 65 % employés attaquent la peau. Les parties de la peau entrées en contact avec ces deux liquides doivent être immédiatement rincées abondamment avec de l'eau et lavées avec une solution saturée de carbonate de sodium.

Les vapeurs de l'acide nitrique rongent les voies respiratoires et les gaz nitreux libérés au cours de la réaction dans le ballon sont extrêmement toxiques.

Les embouts polis des appareils en verre ne doivent être que graissés légèrement.

Appareillage.

Ballon à quatre tubulures de 250 ml avec agitateur, thermomètre, refroidisseur à reflux avec conduite pour évacuer les gaz, bain-marie, brûleur à gaz.

Réalisation de la réaction.

Introduire 40 ml d'acide acétique (Ethansaüre), à l'aide d'une pipette, dans le ballon à quatre tubulures. Y dissoudre 2,0 g de phénacétine. Sous une hotte aspirante, ajouter à l'aide d'une pipette 2,5 ml d'acide nitrique à 65 % au mélange.

Chauffer ce mélange au bain-marie jusqu'à 90 °C et maintenir cette température constante pendant cinq minutes.

Isolation et purification.

Echanger ensuite le bain d'eau chaude contre de l'eau contenant de la glace, enlever, après environ dix minutes, la conduite d'évacuation des gaz et verser par l'ouverture du refroidisseur à reflux environ 120 ml d'eau déminéralisée afin de diluer la solution se trouvant dans le ballon. En remuant, laisser refroidir jusqu'à environ 5 °C.

Filtrer le précipité avec un filtre à aspiration, puis le laver avec 100 ml d'eau froide, et enfin, le sécher pendant 2,5 h dans une étuve à 60 °C.

Evaluation de l'essai.**a) Points de fusion.**

Déterminer les points de fusion du phénacétine (ce point de fusion est supérieur à 120 °C), et de son produit de réaction (supérieur à 80 °C), et les donner dans le compte rendu.

(Le mode d'emploi des appareils de détermination des points de fusion sera expliqué sur demande.)

b) Chromatogramme à couches minces.

Déterminer la position relative des taches correspondantes au produit initial, ainsi qu'au produit de réaction : pour cela, dissoudre séparément des petites portions des deux échantillons dans 1 à 2 ml d'acétone (diméthylketon).

On appliquera les solutions à l'aide des petits bâtonnets capillaires.

Pour développer le chromatogramme, on utilisera l'éluant constitué d'un mélange de 90 ml de toluène (methylbenzol), 25 ml d'acétone, et 5 ml d'acide acétique.

On examinera après séchage la plaque CCM (Chromatographie à Couches Minces) développée, en conditions normales, et sous une source de lumière UV. Entourer les taches observées au crayon à papier. Donner les valeurs R_f (valeurs de rétention).

c) Réactif à vaporiser.

Sous la hotte aspirante, vaporiser sur la plaque CCM développée la solution de réactifs mise à votre disposition, qui

contient du chlorure (III) de fer et de l'hexacyanoferrate (III) de potassium.

Interprétation des résultats de l'essai.

1. Quel est (quels sont) le ou les produits de nitration formé(s) ?

Expliquez les conclusions auxquelles vous aboutissez, en vous basant sur les positions relatives des taches dans le chromatogramme.

2. La réaction de nitration a été effectuée dans des « conditions douces ».

Pourquoi peut-on les qualifier de douces ?

Pourquoi ces conditions sont-elles ici suffisantes pour réaliser la nitration ?

3. Expliquer le changement de couleur lors de la réaction du phénacétine avec le réactif qui a été vaporisé dessus.

4. Proposer brièvement une méthode de traitement du filtrat (liquide) qui évite les dommages à l'environnement en cas de rejets.

PRODUITS CHIMIQUES

* Acide acétique p. a. (Ethansäure).

* Acide nitrique, $w(\text{HNO}_3) = 65 \%$ pourcentage massique ;
 $\rho = 1,4 \text{ g.cm}^{-3}$.

* Phénacétine p. a.

* Toluène p. a. Méthylbenzol  CH_3

* Acétone p. a. Diméthylketon CH_3COCH_3 .

* Réactif à vaporiser :

100 ml de solution $w(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 5,0 \%$ (pourcentage massique)

200 ml de solution $w(\text{FeCl}_3) = 10 \%$ (pourc. massique),

700 ml de solution d'eau déminéralisée.

CHIMIE EXPERIMENTALE II (48 points).

Détermination de la quantité d'acide phosphorique contenue dans une boisson à base de Cola.

Appareillage.

Un ballon rond de 500 ml avec agitateur, refroidisseur à reflux, gaine chauffante, agitateur à système magnétique, bain d'eau.

Préparation de l'échantillon.

Verser le contenu d'une boîte de boisson à base de Cola dans un ballon rond et l'agiter pendant deux à trois minutes. Ajouter ensuite 6,0 g de charbon actif pulvérisé. Porter le tout avec précaution jusqu'à ébullition et laisser bouillir pendant dix minutes.

Ne pas graisser l'embout poli du refroidisseur à reflux !

Echanger ensuite la gaine chauffante contre un bain d'eau mélangée à de la glace. Quand la température de l'échantillon aura atteint 20 °C, faire passer le tout à travers deux filtres superposés. Refaire plusieurs fois cette opération de filtrage.

Réglage du pH-mètre.

Faire le réglage du système pH-mètre-électrode à l'aide de deux solutions tampons.

(L'emploi du pH-mètre sera expliqué sur demande).

Titrage.

Titrer 150 ml de la solution échantillon avec une solution titrée d'hydroxyde de sodium $c(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ mol} \times \text{l}^{-1}$ en relevant le pH.

Le premier point d'équivalence de l'acide phosphorique sera atteint après une consommation d'environ 6 ml de solution titrée. Continuer le titrage jusqu'à ce que plus de 12 ml environ de solution d'hydroxyde de sodium soient consommés.

Résultats.

a) Tracer la courbe de titrage et déterminer le premier point d'équivalence de la courbe.

b) Indiquer le pH de la boisson après l'ébullition ainsi que le pH du premier point d'équivalence.

c) Calculer la concentration d'acide phosphorique de la boisson à base de Cola. Les calculs et les résultats doivent figurer sur le compte rendu de l'essai.

Interprétation.

1. Décrivez et expliquez les observations faites lors du titrage.

2. Est-il possible que le charbon actif ait influencé le résultat de votre titrage ?

Justifiez vos suppositions.

PRODUITS CHIMIQUES

- * 6,0 g charbon actif pulvérisé.
 - * Solution d'hydroxyde de sodium titrée $c(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ mol} \times \text{l}^{-1}$.
 - * Solutions tampons.
-