

Exercices du chapitre 2

Exercice 1 — Le Schweppes® : un bon antipaludique sans risque pour la santé?

★★★

La quinine a été extraite pour la première fois des écorces du quinquina jaune le 26 juin 1820 par Pelletier et Caventou.

Elle reste un médicament majeur pour le traitement du paludisme qui touche 249 millions de personnes dans le monde en 2022.

Source : d'après *Médiachimie* et *who.int*

Sur le site du Collège National de Pharmacologie Médicale, on peut lire :

« La quinine s'utilise par voie orale pour le traitement du paludisme à raison de 3 prises de $8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de masse corporelle, espacées de 8 heures, pendant 7 jours ».

Source : *pharmacomedicale.org*

Sur l'étiquette d'une canette de Schweppes®, on peut lire que cette boisson contient de la quinine :

Composition du Schweppes®

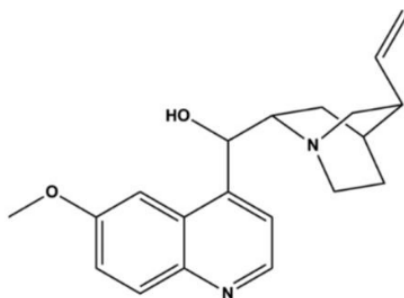
Ingrédients : eau gazéifiée avec du dioxyde de carbone, sucre, acidifiants (E330, E331), arôme, quinine, conservateur (E211).



Dans la première partie de cet exercice, pour savoir si cette boisson peut être utilisée comme antipaludique, on dose par étalonnage la quantité de quinine contenue dans le Schweppes® par fluorescence.

Données :

- La quinine est une molécule organique dont le nom officiel est : 6-méthoxyquinolin-4-yl(5-vinylquinuclidin-2-yl)-méthanol.



Représentation de la molécule de quinine

- Sa masse molaire est : $M(\text{quinine}) = 324 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Cette molécule est une dibase notée Q dont les pK_A valent 4,4 et 9,0 à 25 °C. Les formes acides de la quinine peuvent être symbolisées par QH_2^{2+} et QH^+ .

Étude de la molécule de quinine

Exercices du chapitre 2

Q.1. Justifier le suffixe « -ol » dans le nom officiel de la quinine.

✓ **Correction**

Le suffixe « -ol » est celui de la fonction alcool : la quinine possède un groupe caractéristique hydroxyle –OH. Sur la représentation, l'atome d'oxygène de ce groupe est porté par le carbone central, celui du « méthanol » du nom officiel.

Q.2. Justifier le terme dibase en observant la composition de la molécule de quinine représentée ci-dessus. Seuls les hétéro-atomes sont représentés sur cette molécule (on ne représente pas les carbones et les hydrogènes, pour davantage de clarté).

✓ **Correction**

La molécule comporte deux atomes d'azote, un dans chaque cycle. Chaque atome d'azote porte un doublet non liant et peut donc capter un proton H^+ : la quinine peut fixer au maximum deux protons, ce qui correspond aux formes QH^+ puis QH_2^{2+} des données. C'est une dibase.

Dosage par étalonnage de la quinine contenue dans le Schweppes®

Pour déterminer la teneur en quinine du Schweppes®, il est possible de réaliser un dosage par spectrophotométrie de fluorescence.

Le dosage par fluorescence exploite le fait que l'intensité lumineuse provoquée par fluorescence I_f est proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique fluorescente selon l'expression simplifiée suivante : $I_f = K \times I_0 \times C$, avec I_f l'intensité de fluorescence (en unité arbitraire notée u.a), K une constante (en $L \cdot mol^{-1}$), I_0 l'intensité de la source lumineuse incidente (en u.a), et C la concentration en quantité de matière de l'espèce chimique fluorescente (en $mol \cdot L^{-1}$).

Protocole expérimental :

Étape 1 : À partir d'une solution mère acidifiée de quinine S_0 de concentration $C_0 = 1,30 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$, on prépare un volume $V_f = 10,0 mL$ de solutions étalons de différentes concentrations C_f :

	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
C_f (en $mol \cdot L^{-1}$)	$5,20 \times 10^{-6}$	$3,25 \times 10^{-6}$	$1,68 \times 10^{-6}$	$1,30 \times 10^{-6}$	$0,65 \times 10^{-6}$
I_f (unité arbitraire, u.a)	728	480	253	219	116

Étape 2 : On mesure l'intensité de fluorescence à 450 nm de chaque solution étalon et on trace la courbe donnant l'intensité de fluorescence en fonction de la concentration. La courbe obtenue est la suivante :

Exercices du chapitre 2



Étape 3 : L'intensité de fluorescence mesurée pour une solution de Schweppes® diluée 100 fois est égale à 319 u.a.

Q.3. Justifier l'étape de dilution lors du dosage par étalonnage.

✓ **Correction**

Non diluée, la boisson conduirait à une intensité de fluorescence environ 100 fois plus élevée : $I_f \approx 100 \times 319 \approx 3,2 \times 10^4 \text{ u.a.}$, valeur très supérieure à celles de la gamme d'étalons (de 116 à 728 u.a.). La dilution permet donc d'obtenir une intensité mesurée située dans la gamme de la courbe d'étalonnage, où la proportionnalité entre I_f et C est vérifiée.

Q.4. Calculer la valeur du volume de solution mère S_0 à prélever pour préparer la solution S_4 .

✓ **Correction**

Au cours d'une dilution, la quantité de matière prélevée est conservée : $C_0 \times V_0 = C_f \times V_f$.

$$V_0 = \frac{C_f \times V_f}{C_0} = \frac{1,30 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10,0 \text{ mL}}{1,30 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1,0 \text{ mL}$$

Q.5. Indiquer le protocole à suivre pour préparer cette solution, en précisant la verrerie utilisée.

✓ **Correction**

À l'aide d'une pipette jaugée de 1,0 mL, prélever 1,0 mL de solution mère S_0 et le verser dans une fiole jaugée de 10,0 mL. Ajouter de l'eau distillée aux deux tiers de la fiole, homogénéiser, puis compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Boucher et homogénéiser à nouveau.

Exercices du chapitre 2

Q.6. Justifier l'allure de la courbe obtenue lorsque l'on trace $I_f = f(C_f)$.

✓ **Correction**

D'après la relation $I_f = K \times I_0 \times C_f$, dans laquelle K et I_0 sont des constantes, I_f est proportionnelle à C_f : la courbe $I_f = f(C_f)$ est donc une droite croissante passant par l'origine, ce que confirme le tracé obtenu.

Q.7. Déterminer la valeur de la concentration en quantité de matière en quinine dans le Schweppes®.

✓ **Correction**

La construction de lecture tracée en rouge sur la courbe donne, pour $I_f = 319$ u.a, une concentration $C_{\text{dil}} \approx 2,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour la solution diluée.

La boisson ayant été diluée 100 fois :

$$C = 100 \times C_{\text{dil}} \approx 100 \times 2,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 2,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Les boissons « tonic » peuvent contenir jusqu'à $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de quinine sans inconvénient pour la santé.

Q.8. Indiquer si le Schweppes® respecte ce critère.

✓ **Correction**

Concentration en masse de quinine dans le Schweppes :

$$C_m = C \times M = 2,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 324 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 7,1 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \approx 71 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$71 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$: le Schweppes respecte le critère.

Q.9. Expliquer si une personne de 50 kg peut utiliser le Schweppes® pour le traitement du paludisme.

✓ **Correction**

Une prise doit apporter une masse de quinine :

$$m_1 = 8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \times 50 \text{ kg} = 400 \text{ mg}$$

soit 1200 mg par jour (3 prises espacées de 8 heures).

Volume de Schweppes correspondant à une prise :

$$V = \frac{m_1}{C_m} = \frac{400 \text{ mg}}{71 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}} \approx 5,6 \text{ L}$$

Il faudrait boire environ $3 \times 5,6 \approx 17 \text{ L}$ de Schweppes par jour pendant 7 jours, ce qui est irréaliste : le Schweppes ne peut pas être utilisé pour traiter le paludisme.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter sa démarche. Toute démarche pertinente, même non aboutie, sera valorisée.

Exercice 2 — Étude d'un vernis à ongles

★★★

Exercices du chapitre 2

Détermination du pourcentage massique du pigment dans un vernis

Parmi les pigments couramment utilisés pour colorer les vernis à ongles, on trouve l'oxyde de fer (III), de formule Fe_2O_3 . Ce composé minéral de couleur rouge doit être présent avec un pourcentage massique de 5 % pour avoir un pouvoir couvrant optimal.

L'étude quantitative permettant de déterminer le pourcentage massique d'oxyde de fer (III) dans un vernis à ongles est réalisée à l'aide d'un dosage spectrophotométrique. Dans les conditions de l'expérience, on transforme les ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ en ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ que l'on dose.

Le dosage se déroule en trois étapes :

Étape 1 : préparation de la gamme d'étalonnage ;

Étape 2 : réalisation de la courbe d'étalonnage à l'aide de mesures spectrophotométriques ;

Étape 3 : préparation de l'échantillon et mesure de son absorbance.

Étape 1 : préparation de la gamme d'étalonnage des solutions en ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

La gamme d'étalonnage est réalisée à partir d'une solution mère S_0 , de concentration en quantité de matière en ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$: $C_0 = 3,58 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour obtenir une gamme d'étalonnage colorée, une solution d'orthophénantroline a été ajoutée aux solutions d'ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

Pour préparer chaque solution étalon S_i , un volume V_i est prélevé de la solution mère S_0 auquel sont ajoutés une solution d'orthophénantroline et de l'eau distillée jusqu'à atteindre un volume total de 50,0 mL.

Solution étalon S_i	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
V_i en mL de solution S_0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0

Q.1. Indiquer la verrerie nécessaire à la préparation de la solution étalon S_5 à partir de la solution mère S_0 , puis calculer la valeur de sa concentration en quantité de matière C_5 .

✓ Correction

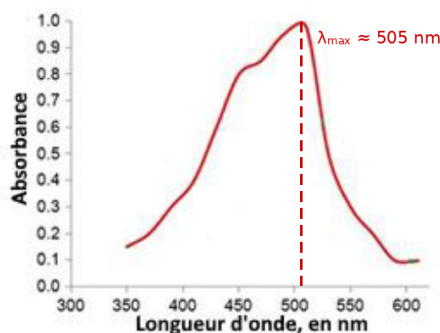
Verrerie : pipette jaugée de 10,0 mL et fiole jaugée de 50,0 mL.

$$C_5 = \frac{C_0 \times V_0}{V_f} = \frac{3,58 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10,0 \text{ mL}}{50,0 \text{ mL}} = 7,16 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Étape 2 : réalisation de la courbe d'étalonnage.

Données :

– Spectre d'absorption d'une solution d'ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ en présence d'orthophénantroline :



Source : d'après Vakh, C., et al. (2015). *Simultaneous determination of iron (II) and ascorbic acid in pharmaceuticals. Journal of Pharmacological and Toxicological Methods*, 73(1), 56–62.

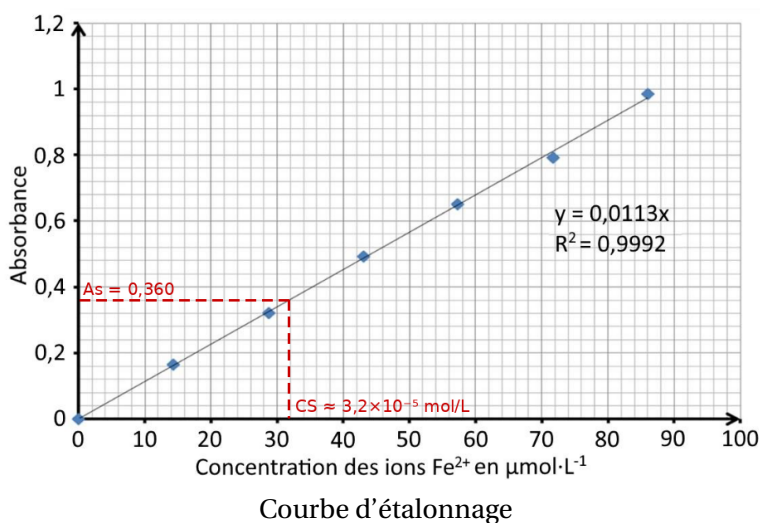
Exercices du chapitre 2

Q.2. Indiquer, en justifiant la réponse, la valeur de la longueur d'onde à laquelle il faut régler le spectrophotomètre pour réaliser les mesures d'absorbance.

✓ Correction

D'après le spectre, l'absorbance de la solution est maximale pour $\lambda_{\max} \approx 505 \text{ nm}$ (repéré en rouge sur le spectre). Pour bénéficier de la meilleure sensibilité, il faut donc régler le spectrophotomètre à $\lambda_{\max}$: l'absorbance y est maximale, donc les variations de concentration se traduisent par les variations d'absorbance les plus grandes.

On mesure l'absorbance des solutions S_i à l'aide d'un spectrophotomètre réglé sur la longueur d'onde choisie précédemment. La courbe d'étalonnage ci-dessous représente l'absorbance des solutions étalons en fonction de la concentration en quantité de matière des ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.



Q.3. Justifier que la courbe d'étalonnage ci-dessus vérifie la loi de Beer-Lambert.

✓ Correction

La courbe d'étalonnage est une droite croissante passant par l'origine : l'absorbance est donc proportionnelle à la concentration en quantité de matière des ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, ce qui est conforme à la loi de Beer-Lambert.

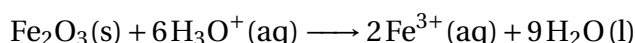
Étape 3 : préparation de l'échantillon de vernis et mesure de son absorbance.

Données :

– Masse molaire : $M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Un échantillon de vernis de masse $m = 0,0103 \text{ g}$ est introduit dans une fiole jaugée de $50,0 \text{ mL}$. Il subit les étapes suivantes :

– Quelques millilitres d'acide chlorhydrique en excès sont ajoutés. La transformation chimique entre l'acide chlorhydrique et l'oxyde de fer Fe_2O_3 est modélisée par la réaction représentée par l'équation suivante :



– Une solution d'ions hydroxylammonium est ajoutée. Les ions hydroxylammonium réduisent ensuite une mole d'ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ en une mole d'ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

– Quelques gouttes d'orthophénantroline sont ajoutés. L'orthophénantroline réagit avec les ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, permettant d'obtenir une solution colorée comparable à celles de la gamme d'étalonnage.

Le tout est complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On obtient la solution S. L'absorbance mesurée de la solution S est $A_s = 0,360$.

Exercices du chapitre 2

Q.4. À partir de l'absorbance mesurée de la solution S, de la courbe d'étalonnage et des données fournies, montrer que la valeur de la quantité de matière de Fe_2O_3 dans l'échantillon de vernis vaut $0,80 \times 10^{-6} \text{ mol}$.

✓ Correction

La construction de lecture tracée en rouge sur la courbe donne, pour $A_S = 0,360$, une concentration $C_S \approx 3,2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Quantité de matière d'ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ dans les 50,0 mL de solution S :

$$n(\text{Fe}^{2+}) = C_S \times V = 3,2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 50,0 \times 10^{-3} \text{ L} = 1,6 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

Il faut ensuite relier la quantité d'ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ dosée à celle de Fe_2O_3 contenue dans le vernis :

- d'après l'équation de la réaction avec l'acide chlorhydrique, une mole de Fe_2O_3 produit deux moles d'ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$: $n(\text{Fe}^{3+}) = 2 \times n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$;
- les ions hydroxylammonium réduisent ensuite une mole d'ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ en une mole d'ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$: $n(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{Fe}^{3+})$.

On en déduit :

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{2} = \frac{1,6 \times 10^{-6} \text{ mol}}{2} = 0,80 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

Q.5. En déduire si le vernis étudié possède un pouvoir couvrant optimal.

✓ Correction

Masse d'oxyde de fer (III) dans l'échantillon :

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = n \times M = 0,80 \times 10^{-6} \text{ mol} \times 159,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 1,3 \times 10^{-4} \text{ g}$$

Pourcentage massique (titre massique) en Fe_2O_3 du vernis :

$$t_m = \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{m} \times 100 = \frac{1,3 \times 10^{-4} \text{ g}}{0,0103 \text{ g}} \times 100 \approx 1,2 \%$$

Le pourcentage massique d'oxyde de fer (III) du vernis ($\approx 1,2 \%$) est inférieur à 5% : ce vernis ne possède donc pas un pouvoir couvrant optimal.