

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®

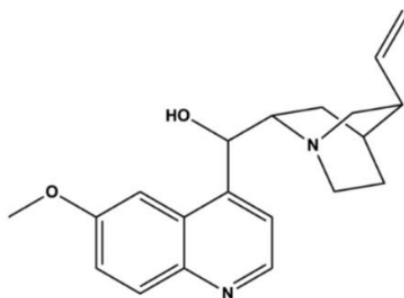
Ingrédients : eau gazéifiée avec du dioxyde de carbone, sucre, acidifiants (E330, E331), arôme, quinine, conservateur (E211).



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^+ .

Exercices du chapitre 2

Étude de la molécule de quinine

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

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.

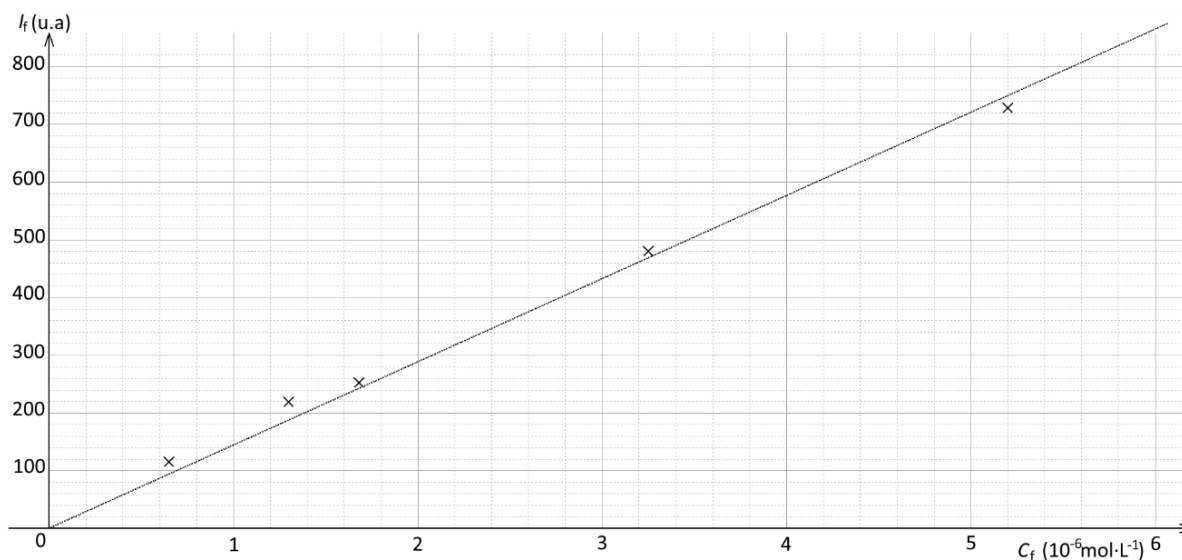
Le dosage par fluorescence exploite le fait que l'intensité lumineuse provoquée par fluorescence I_f est proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique fluorescente selon l'expression simplifiée suivante : $I_f = K \times I_0 \times C$, avec I_f l'intensité de fluorescence (en unité arbitraire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

Protocole expérimental :

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

	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
C_f (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$5,20 \times 10^{-6}$	$3,25 \times 10^{-6}$	$1,68 \times 10^{-6}$	$1,30 \times 10^{-6}$	$0,65 \times 10^{-6}$
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 :



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.
- Q.4.** Calculer la valeur du volume de solution mère S_0 à prélever pour préparer la solution S_4 .
- Q.5.** Indiquer le protocole à suivre pour préparer cette solution, en précisant la verrerie utilisée.
- Q.6.** Justifier l'allure de la courbe obtenue lorsque l'on trace $I_f = f(C_f)$.

Exercices du chapitre 2

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

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.

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

★★★

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.

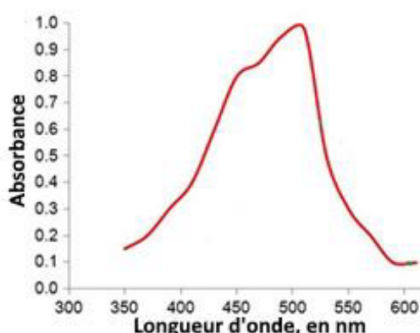
Solution étalon S_i	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
V_i en mL de solution S_0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0

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 .

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 :

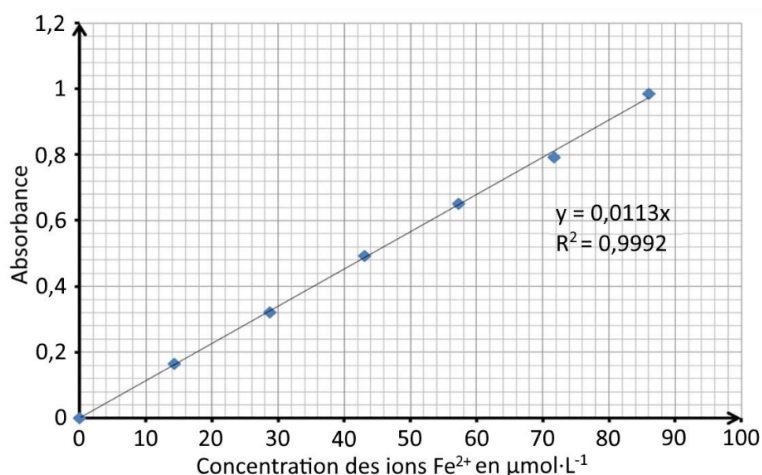


Exercices du chapitre 2

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.

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.

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 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.



Courbe d'étalonnage

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

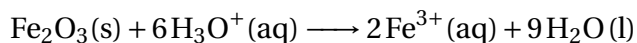
Étape 3 : préparation de l'échantillon de vernis et mesure de son absorbance.

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 $A_S = 0,360$.

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 $0,80 \times 10^{-6} \text{ mol}$.

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