

I. étude d'un médicament (France 2003)

1. La demi-équation de réaction de l'ion Fe^{3+} en ion Fe^{2+} est : $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$

2. Préparation de l'échelle de teintes :

- La verrerie à utiliser pour préparer le mélange n°1 est :
 - × une burette graduée de 25,0 mL (pour la solution S) ;
 - × une pipette jaugée de 2,00 mL (pour la solution d'o-phénanthroline) ;
 - × une pipette jaugée de 1,00 mL (pour la solution d'hydroquinone) ;
 - × une fiole jaugée de 50,0 mL (pour réaliser le mélange n°1).
- Pour préparer le mélange n°1, on réalise une dilution. Or, au cours d'une dilution, la quantité de matière ne varie pas. Le facteur de dilution (volume total / volume solution) $S = 2$ d'où $t_1 = 0,5 * t = 0,01$ g/L.
- La solution incolore d'o-phénanthroline doit réagir avec les ions Fe^{2+} pour faire apparaître la coloration rouge. Elle ne doit donc pas être en défaut pour réaliser correctement l'échelle de teintes.
- Le graphe $A = f(t)$ est une droite passant par l'origine (en effet, une solution de concentration nulle n'absorberait pas du tout) donc les grandeurs A et t sont proportionnelles. On a donc : $A = k.t$ où k est la pente (ou coefficient directeur) de la droite. Pour déterminer k, on prend deux points (sur la droite) éloignés : $k = (1,8 - 0,9) / (10 - 5) = 0,9 / 5 = 0,18$ L mg⁻¹.

3. Détermination expérimentale de la teneur en élément fer :

- Le colorant rose absorberait dans le même domaine de longueur d'onde que les mélanges : l'échelle de teintes ne serait plus valable.
- D'après la relation établie à la question ci-dessus : $A'_0 = 0,18 t'_0$ d'où $t'_0 = 1,35 / 0,18 = 7,5$ mg /L (concentration massique en Fe^{2+} dans le mélange) or les 50 mL de mélange résultent de la dilution par 10 de S_0 (prélèvement de 5 mL) d'où $t_0 = 10 t'_0$; $t_0 = 75$ mg.L⁻¹.
- D'après la définition de la concentration massique : $m(\text{Fe}^{2+}) = t_0 * V_{s0} = 75 * 10^{-3} * 1 = 75$ mg
Ecart relatif = $(80 - 75) / 75 = 6,25 * 10^{-2}$ soit 6,3%
- Calculons la quantité de matière d'ions fer II : $n(\text{Fe}^{2+}) = 0,08 / 55,8 = 1,433 * 10^{-3}$ mol. La masse molaire du **sulfate ferreux sesquihydraté est** $M(\text{FeSO}_4, x\text{H}_2\text{O}) = M = 55,8 + 32 + 64 + 18x = 151,8 + 18x$ g/mol (1) et donc puisque $n = m / M$, on peut écrire $1,433 * 10^{-3} = 0,2536 / M$ soit $M = 0,2536 / 1,433 * 10^{-3} = 179$ g/mol (2). En comparant (1) et (2), on obtient $179 = 151,8 + 18x$ d'où $x = 1,51$.

II. Dosage de l'étain dans un fer blanc (Polynésie 2003)

1. Electrolyse :

1. Au niveau de la plaque de fer blanc, se produit d'abord l'oxydation de l'étain en ion Sn^{2+} puis celle du fer en ion Fe^{2+} , c'est donc l'anode positive reliée à la borne + du générateur.
2. Dès que la coloration rouge apparaît, le fer commence à s'oxyder; l'étain s'est entièrement oxydé.
3. Puisque la réaction d'oxydo-réduction est $\text{Sn}(s) = \text{Sn}^{2+} + 2e^-$, évidemment la quantité de matière d'étain solide est égale à celle d'ion étain Sn^{2+} : $n_{\text{Sn}} = n_{\text{Sn}^{2+}}$.

2. Dosage direct de l'étain électrolysé :

1. Les demi-équations électroniques correspondant aux couples mis en jeu au cours de la transformation sont $\text{Sn}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + 2e^-$ (oxydation) et $\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$ (réduction).

2. Le calcul de la quantité de matière de diiode est aisé :

$$n_{\text{I}_2} = \text{concentration (en mol/L)} * \text{volume solution (en L)} = 0,01 * 0,01 = 10^{-4} \text{ mol.}$$

- Dosage du diiode en excès :

Puisque $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ et qu'à l'équivalence, la quantité de matière d'ions thiosulfate vaut $C' V' = 5 * 10^{-3} * 9,7 * 10^{-3} = 4,85 * 10^{-5}$ mol, la quantité de matière de diiode ayant réagi avec les ions thiosulfate est : $\frac{1}{2} * 4,85 * 10^{-5} = 2,42 * 10^{-5}$ mol.

- La quantité de matière de diiode ayant réagi avec les ions étain est obtenue par soustraction : $10^{-4} - 2,42 * 10^{-5} = 7,58 * 10^{-5}$ mol.

- Puisque $n_{\text{Sn}} = n_{\text{Sn}^{2+}} = 7,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = m_{\text{Sn}} / M_{\text{Sn}}$, la masse d'étain sur la plaque de fer blanc est donc $m_{\text{Sn}} = M_{\text{Sn}} \cdot n_{\text{Sn}} = 7,58 \cdot 10^{-5} \cdot 118,7 = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ g}$.

III. Le paracétamol

- Contre la fièvre : antipyrétique (de puretos, la fièvre en grec) et contre la douleur : analgésique (de algos, la douleur en grec).
- Puisqu'on peut écrire éthanoïque à la place d'acétique, le groupe acétyle est : $\text{CH}_3\text{-CO-}$.
- On observe un groupe « amine » -NH- et un groupe -OH en position para sur le cycle ; le groupe -OH justifie l'appellation « phénol ». le groupe « amine » est substitué par le groupe « acétyle », d'où le nom de la molécule.
- L'anhydride acétique (ou éthanoïque) a pour formule semi-développée : $\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3$, la molécule paraaminophénol doit porter un groupe -OH et un groupe amine en position para. Le groupe amine doit donc être NH_2 . On vérifie alors la conservation des atomes (voir figure 1).

- La demi-vie $t_{1/2}$ d'un médicament est le temps au bout duquel sa concentration dans le sang est égale à la moitié de la concentration maximale atteinte.
 - Si on augmente la dose, la concentration maximale va, elle aussi, croître et elle risque de franchir le seuil S_2 de toxicité. Inversement, diminuer la dose peut faire passer la concentration au-dessous du seuil S_1 d'activité. Les délais conduisent également aux mêmes problèmes : avec des intervalles trop long entre deux prises, on peut se trouver pendant un certain temps sans traitement efficace.

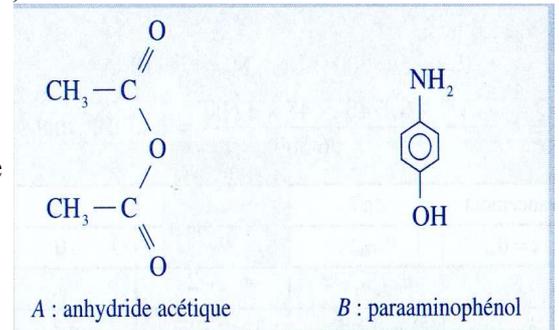


Figure 1

- La voie orale est simple à mettre en oeuvre, mais certains médicaments peuvent causer des troubles gastriques. Pour la présentation sous forme de gélules, le principe actif du médicament est libéré dans l'intestin et passe rapidement dans le sang. Les injections permettent une efficacité rapide du médicament qui peut être très locale. La voie transmuqueuse garantit une action rapide, car les muqueuses sont généralement très vascularisées. La voie cutanée est réservée à des traitements locaux ou utilisées sur des zones assez perméables qui permettront une diffusion des produits actifs.

- Chaque laboratoire conditionne son médicament sous une forme particulière : dosage, forme galénique (poudre, gélule, etc;), excipient ... Il donne alors un nom propre à son produit. En revanche, toutes ces formes contiennent le même produit actif.
 - Un excipient est une substance à laquelle est incorporée le principe actif, ce qui rend celui-ci absorbable.
 - q.s.p. = quantité suffisante pour.
 - En présence d'eau, l'acide citrique réagit avec le carbonate de calcium. Il se produit un dégagement de dioxyde de carbone et, par conséquent, une effervescence qu'il convient d'éviter. C'est pour cela qu'on les choisit anhydres.

- D'après la réaction présentée en introduction, il y a consommation d'une mole d'anhydride acétique pour une mole de paraaminophénol. Le paraaminophénol est donc le réactif limitant puisque c'est le moins abondant.

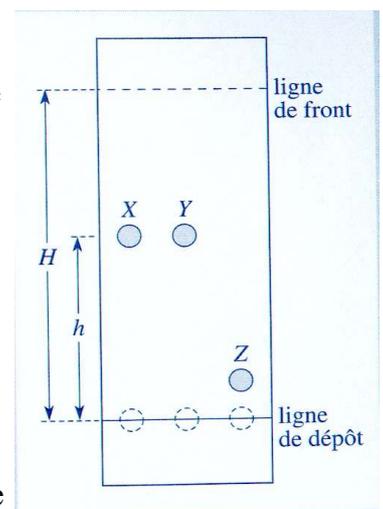


Figure 2

Calculons la quantité de paracétamol avec la relation $n = m / M$. Puisque

la formule du paracétamol peut s'écrire : $\text{CH}_3\text{-CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$, $M =$

$8 \cdot 12 + 9 \cdot 1 + 2 \cdot 16 + 14 = 151 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. D'où $n = 2,40 / 151 = 0,0159$

mol. Le rendement est donc $r = n_{\text{exp}} / n_{\text{theo}} = 0,0159 / 0,025 = 0,636$; $r = 64 \%$.

- Description de la chromatographie (voir Belin p 219).

Le produit de (X) de synthèse est bien du paracétamol puisqu'il migre de la même façon que la paracétamol de référence (Y), et on peut affirmer qu'il est pur puisqu'il n'y a pas de tache secondaire.