

Remarque

Nota bene : vous avez de

Correction des exercices du chapitre 16 (début)

16.1 N° 3 p. 272 – Estimer une durée par CCM

La réaction semble terminée lors du dépôt n° 5, pour 20 minutes. En effet, la tache correspondant au paraaminophénol, réactif de la réaction, a disparu à cette date. Et une tache non identifiée est apparue progressivement : il s'agit très certainement du paracétamol.

16.2 N° 7 p. 273 – Type de catalyse

- Le catalyseur est l'ion fer (II), en solution aqueuse, tout comme le réactif, l'eau oxygénée (symbole (aq) pour les deux). Il s'agit donc d'une catalyse homogène.
- Les réactifs sont gazeux, le catalyseur est solide : il s'agit d'une catalyse hétérogène.
- Catalyse homogène, car réactifs et catalyseurs sont en solution, donc dans la même phase ($H_2O_{(l)}$ est le solvant de cette phase, il s'agit d'une solution).
- Petit rappel d'SVT :

Définition

L'anhydrase carbonique est une enzyme présente à la surface plasmique intracellulaire des globules rouges (ou hématies ou encore érythrocytes) qui transforme le CO_2 en H_2CO_3 et inversement.

https://fr.wikipedia.org/wiki/Anhydrase_carbonique

Il s'agit d'une catalyse enzymatique.

- Le catalyseur est solide, les réactifs sont liquides ou gazeux : catalyse hétérogène.

16.3 N° 18 p. 277 – Temps de demi-réaction

- Par définition, le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé.
L'exemple étudié à ceci de simple qu'il est inutile de dresser un tableau d'avancement pour trouver le réactif limitant, puisqu'il n'y a qu'un seul réactif (il s'agit de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène).

Les courbes (a) et (b) ont une ordonnée à l'origine $t = 0$ min (indice i comme « initial ») :

$$[H_2O_2]_i = 180 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Pour les courbes (c) et (d), cette ordonnée à l'origine est :

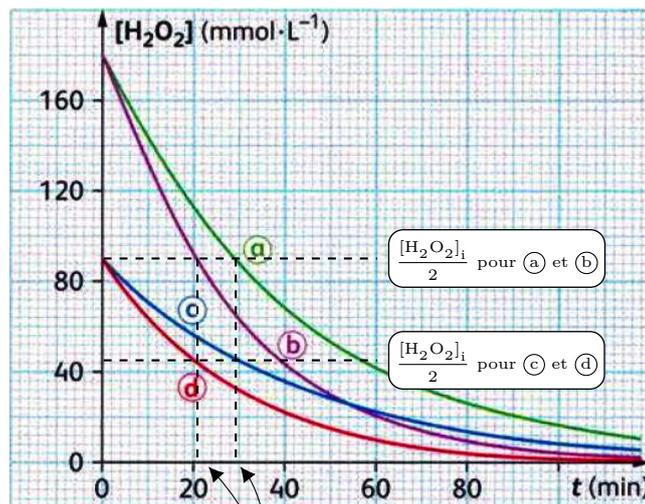
$$[H_2O_2]_i = 90 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La concentration restante lors de la demi-réaction est alors respectivement, pour (a) et (b) :

$$\frac{[H_2O_2]_i}{2} = \frac{180}{2} = 90 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

et pour (c) et (d) :

$$\frac{[H_2O_2]_i}{2} = \frac{90}{2} = 45 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$



$$t_{1/2} = 20,5 \text{ min} \quad t_{1/2} = 29,5 \text{ min}$$

Les temps de demi-réactions sont égaux pour les courbes (a) et (c) (29,5 min), et de même ils sont aussi égaux pour les courbes (b) et (d) (29,5 min).

- Les courbes (a) et (b) ont la même concentration initiale ($[H_2O_2]_i = 180 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) mais des temps de demi-réaction différents :

$$t_{1/2, \textcircled{a}} \simeq 30 \text{ min} \quad \text{et} \quad t_{1/2, \textcircled{b}} \simeq 20 \text{ min}$$

Les expériences 2 et 4 correspondent à cette concentration initiale, et se distinguent par des températures différentes :

$$\theta_2 = 24 \text{ }^\circ\text{C} \quad \text{et} \quad \theta_4 = 28 \text{ }^\circ\text{C}$$

Or la température est un facteur cinétique, c'est-à-dire que l'expérience menée à plus haute température doit être plus rapide.

Donc la courbe \textcircled{a} , de $t_{1/2}$ plus élevé, donc moins rapide, correspond à l'expérience 2, et la courbe \textcircled{b} à l'expérience 4.

De même, les courbes \textcircled{c} et \textcircled{d} ont la même concentration initiale ($[\text{H}_2\text{O}_2]_i = 90 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) mais des temps de demi-réaction différents :

$$t_{1/2, \textcircled{c}} \simeq 30 \text{ min} \quad \text{et} \quad t_{1/2, \textcircled{d}} \simeq 20 \text{ min}$$

Les expériences 1 et 3 correspondent à cette concentration initiale, et se distinguent par des températures différentes :

$$\theta_1 = 24 \text{ }^\circ\text{C} \quad \text{et} \quad \theta_3 = 28 \text{ }^\circ\text{C}$$

Or comme précédemment la température est un facteur cinétique, c'est-à-dire que l'expérience menée à plus haute température doit être plus rapide.

Donc la courbe \textcircled{c} , de $t_{1/2}$ plus élevé, donc moins rapide, correspond à l'expérience 1, et la courbe \textcircled{d} à l'expérience 3.

- c. Pour juger de l'influence de la concentration initiale en réactif, il faut comparer deux expériences ayant lieu à une même température, mais avec une concentration initiale différente, par exemple les expériences 1 et 2.

Comme vu précédemment, les courbes correspondantes sont les courbes \textcircled{c} pour 1 et \textcircled{a} pour 2. Les temps de demi-réaction sont :

$$t_{1/2, \textcircled{c}} \simeq 30 \text{ min} \quad \text{et} \quad t_{1/2, \textcircled{a}} \simeq 30 \text{ min}$$

Les temps de demi-réaction sont identiques, donc les deux réactions ont des vitesses égales. La concentration initiale n'a pas d'influence sur la cinétique

de cette réaction. Dans cette expérience, la concentration n'est pas un facteur cinétique, contrairement à ce que l'on constate en général.

Remarque

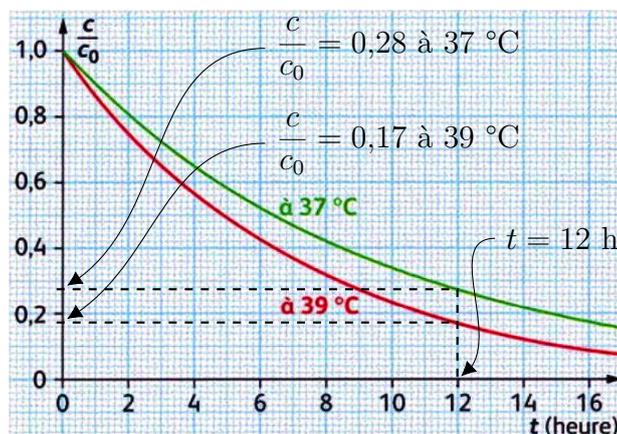
L'eau oxygénée se dismutant, elle n'a pas « besoin » de « trouver » un autre réactif pour réagir, raison pour laquelle la concentration est ici sans effet sur la vitesse de réaction.

16.4 N° 21 p. 278 – Posologie d'un traitement

- a. Tout d'abord, on fait les hypothèses simplificatrices suivantes :

- les prises du patient sont absorbées à 100 % (il n'en reste pas la moitié dans le verre d'eau...);
- le principe actif est immédiatement absorbé et disponible dans l'organisme (certains médicaments ont un effet « retard », pour délivrer la molécule progressivement, on suppose que ce n'est pas le cas ici);
- on va proposer au patient deux prises dans la journée, une le matin, une le soir, donc toutes les douze heures. Il s'agit d'un souci de simplicité, les posologies plus contraignantes peuvent nécessiter une hospitalisation.

Mesurons la fraction initiale de principe actif restant pour un patient à $37 \text{ }^\circ\text{C}$, au bout de douze heures :



La posologie impose que la concentration en principe actif soit toujours supérieure à 2 mg par kg de masse corporelle, donc en tenant compte de l'évolution de la concentration, il faut prévoir une prise initiale de :

$$\frac{2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}}{0,28} = 7,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$$

pour douze heures. Pour un patient de 70 kg , il faut donc prévoir, à chaque prise :

$$7,1 \times 70 = 497 \text{ mg}$$

Or l'antibiotique est formulé en comprimés de 400 mg. Deux comprimés matin et soir avec un grand verre d'eau vont convenir.

b. Pour un patient fébrile, l'élimination est plus ra-

pide. Recalculons la posologie :

$$\frac{2}{0,17} \times 70 = 824 \text{ mg}$$

Trois comprimés matin et soir pour notre patient fébrile.

Exercices du chapitre 16 (suite)

Remarque

L'exercice 16.7 est un bon sujet de DS, faites-le en temps limité (50 min).

16.5 N° 27 p. 280 – Spectrophotométrie

Consultez ci-besoin l'exercice résolu n° 11 p. 274, sur le même thème.

16.6 N° 26 p. 279 – Recueillir un gaz

16.7 La catalyse enzymatique

L'uréase est une enzyme découverte par J.-B. SUMMER en 1926. Elle joue un rôle important au sein des organismes vivants dans la décomposition d'une molécule organique, l'urée. On trouve l'uréase dans des organismes végétaux (comme le haricot sabre) mais également dans des bactéries pathogènes (telles que *Helicobacter pylori*).



FIG. 1 – Haricots sabre.

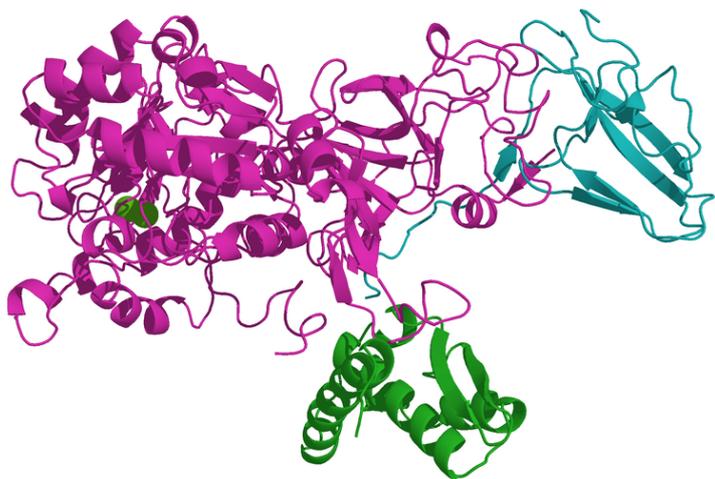


FIG. 2 – Structure 3D de l'uréase.

Une enzyme est une macromolécule. Les différentes parties de cette molécule sont liées entre elles notamment par des liaisons hydrogène qui se forment plus ou

moins facilement suivant la température. Ces liaisons conduisent à la formation d'une structure tridimensionnelle présentant de nombreux replis (voir figure 3). La réaction, que catalyse l'enzyme, se produit au sein de l'un de ces replis appelé alors site actif.

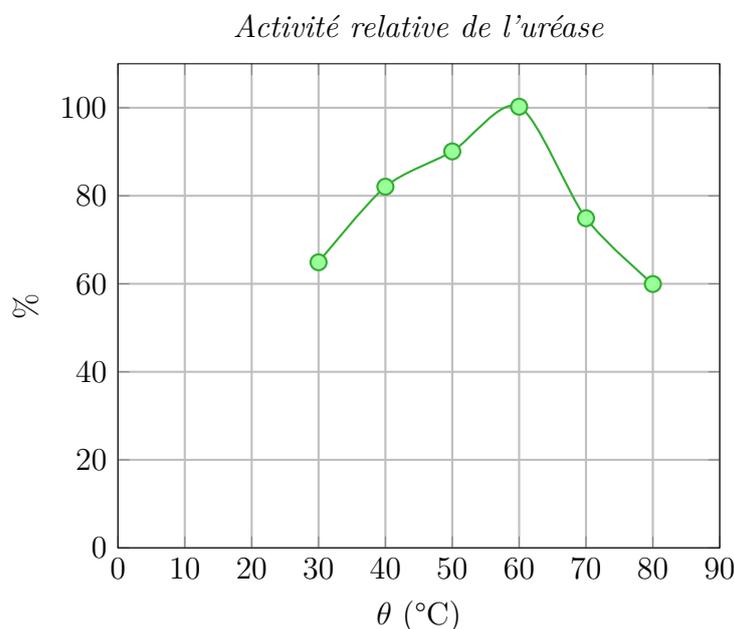
L'objectif de cet exercice est l'étude du rôle de l'uréase et de l'influence de certains paramètres sur son activité.

Donnée : pK_A du couple (NH_4^+/NH_3) : $pK_A = 9,2$.

Document 1 – Influence de la température sur l'activité enzymatique

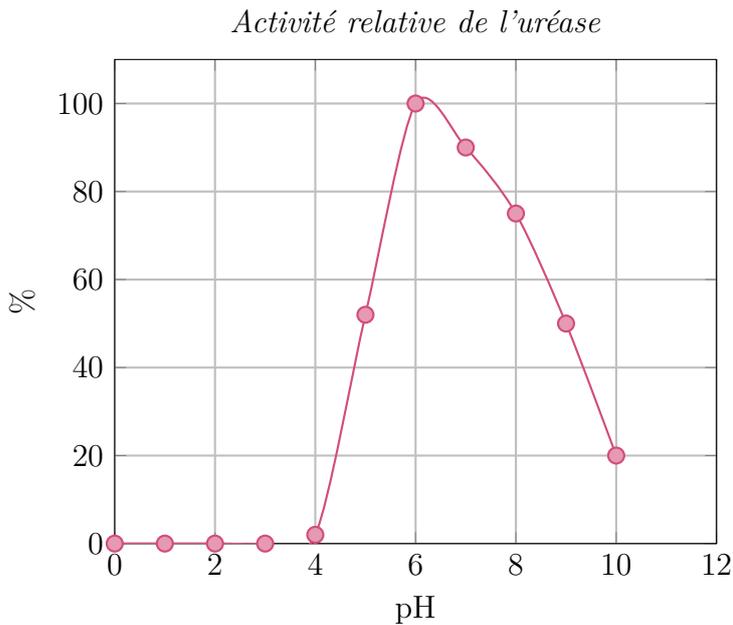
La cinétique de la réaction catalysée est directement liée à l'activité de l'uréase : plus l'activité est grande, plus la réaction est rapide. L'activité relative, représentée sur le graphe ci-dessous, est le rapport de l'activité de l'enzyme sur son activité maximale, dans des conditions fixées de température, de pH et pour une quantité d'enzyme donnée.

Condition expérimentale : pH = 7,0 (solution tampon au phosphate de concentration $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$).



Document 2 – Influence du pH sur l'activité enzymatique

Condition expérimentale : température $\theta = 30\text{ }^\circ\text{C}$.



1. Activité enzymatique de l'uréase

L'urée $\text{NH}_2\text{—CO—CH}_2$ réagit avec l'eau pour former de l'ammoniac NH_3 et du dioxyde de carbone CO_2 .

Au laboratoire, on réalise deux expériences :

- On dissout de l'urée dans de l'eau. Aucune réaction ne semble avoir lieu. Le temps de demi-réaction est estimé à 60 ans.
- On dissout de l'urée dans de l'eau en présence d'uréase. Il se forme quasi immédiatement les produits attendus. Le temps de demi-réaction vaut 2×10^{-5} s.

1.1. L'uréase, un catalyseur

1.1.1. Écrire l'équation de la réaction chimique entre l'urée et l'eau.

1.1.2. Rappeler la définition du temps de demi-réaction.

1.1.3. En quoi les résultats des expériences permettent-ils de considérer l'uréase comme un catalyseur ?

1.2. Effet de la température sur l'activité enzymatique

1.2.1. Quelle est en général l'influence de la température sur la cinétique d'une réaction chimique ?

1.2.2. En utilisant le document 1, décrire l'influence de la température sur la cinétique de la réaction catalysée.

1.2.3. À l'aide du texte introductif, comment peut-on expliquer la différence entre le cas général (question 1.2.1) et celui décrit à la question 1.2.2 ?

2. L'uréase dans le milieu stomacal

La bactérie *Helicobacter pylori* (*H. pylori*) est responsable de la plupart des ulcères de l'estomac chez l'Homme.

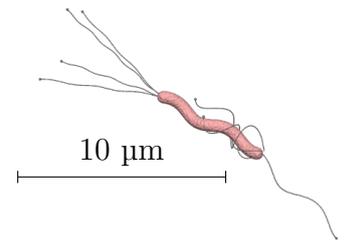


FIG. 3 – *Helicobacter pylori*.

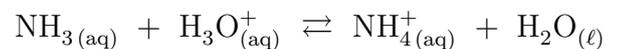
On souhaite savoir comment elle réussit à survivre dans un milieu très acide, comme l'estomac, en attendant de rejoindre la muqueuse stomacale où elle pourra se développer.

Dans la *H. pylori*, la réaction de production de l'ammoniac à partir de l'urée se fait selon le processus présenté dans la première partie « Activité enzymatique de l'uréase ».

2.1. Le contenu de l'estomac est un milieu très acide qui peut être considéré comme une solution d'acide chlorhydrique de concentration $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Sachant que l'acide chlorhydrique est un acide fort, calculer le pH de ce milieu.

2.2. À ce pH, quelle espèce chimique du couple $(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)$ prédomine ? Justifier la réponse.

2.3. La bactérie utilise son uréase pour catalyser la réaction de l'urée avec l'eau, ainsi elle sécrète de l'ammoniac dans son environnement proche. Dans l'estomac, l'ammoniac réagit avec les ions H_3O^+ selon l'équation chimique :



Quelle est la conséquence de la sécrétion d'ammoniac par la bactérie sur le pH de la solution autour d'elle ?

2.4. L'enzyme sécrétée par la bactérie *H. pylori* n'est pas l'uréase seule mais une association de l'uréase avec d'autres entités chimiques. En quoi le document 2 illustre-t-il le fait que l'uréase seule ne peut pas agir dans l'estomac ?