

BCPST 1 - Devoir Surveillé n°7 - CHIMIE

Mercredi 08 avril 2026 – 1h45

Usage de la calculatrice : interdit

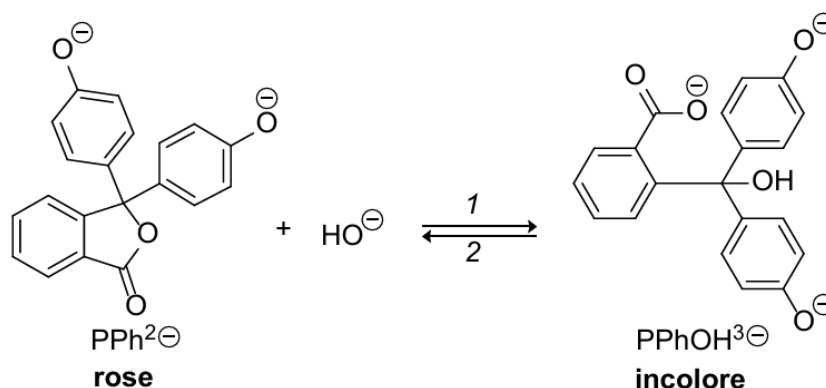
Toute réponse doit être justifiée. Tout résultat final doit être mis en valeur.

On attend un résultat littéral préalablement à toute application numérique, ainsi que des réponses concises mais précises.

Constante des gaz parfaits : $R \approx 8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; Aide au calcul : $\ln(2) \approx 0,69$

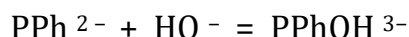
EXERCICE 1 : ETUDE CINÉTIQUE D'UN INDICATEUR COLORE (60 MINUTES)

La phénolphtaléine est un indicateur coloré dont la forme PPh^{2-} rose se décolore en milieu très basique ($\text{pH} > 12$) selon l'équation-bilan :



Cet exercice traite de l'étude cinétique de cette réaction chimique. Elle a pour but la détermination des ordres partiels, de la constante de vitesse et de l'énergie d'activation de cette réaction.

La durée de l'expérience est supposée suffisamment courte pour pouvoir négliger la réaction inverse. La seule réaction 1 prise en compte peut s'écrire :



L'espèce PPh^{2-} est la seule espèce colorée, l'étude se fait par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 550 nm et à une température de 25 °C.

La loi de vitesse pour cette réaction s'écrit $v = k [\text{PPh}^{2-}]^\alpha [\text{HO}^-]^\beta$ avec k la constante de vitesse et α et β les ordres partiels par rapport aux réactifs.

1. Énoncer la loi de BEER-LAMBERT dans le cas de cette réaction en précisant la signification et l'unité de chaque grandeur introduite. Préciser également comment la longueur d'onde de travail a été choisie.

Une première expérience est réalisée à 25 °C avec les concentrations initiales suivantes :

$$[\text{PPh}^{2-}]_0 = 3,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } [\text{HO}^-]_0 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

2. Justifier l'écriture simplifiée de la loi de vitesse : $v = k_{\text{app}}[\text{PPh}^{2-}]^\alpha$ et exprimer k_{app} . Préciser le nom de la méthode utilisée.

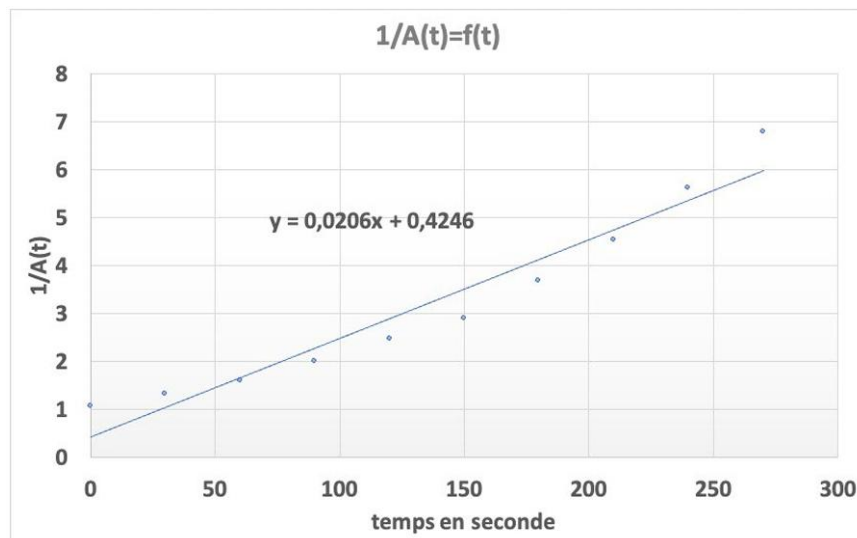
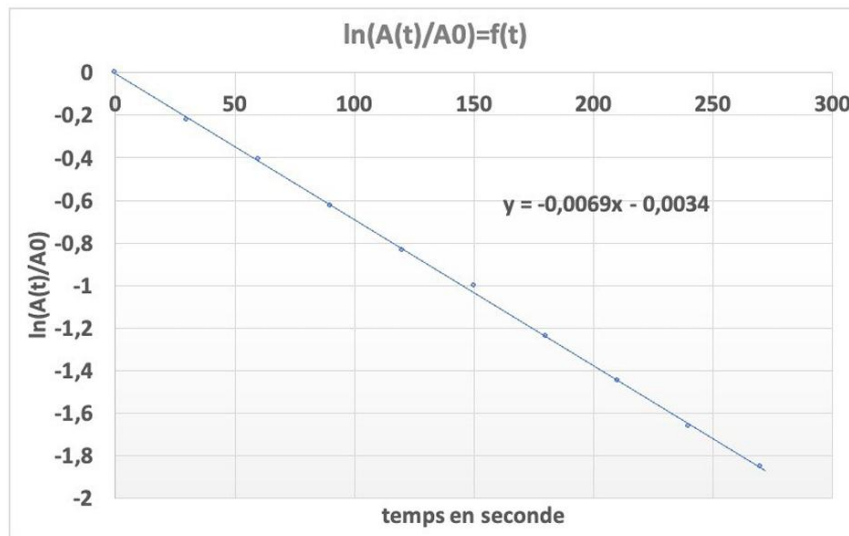
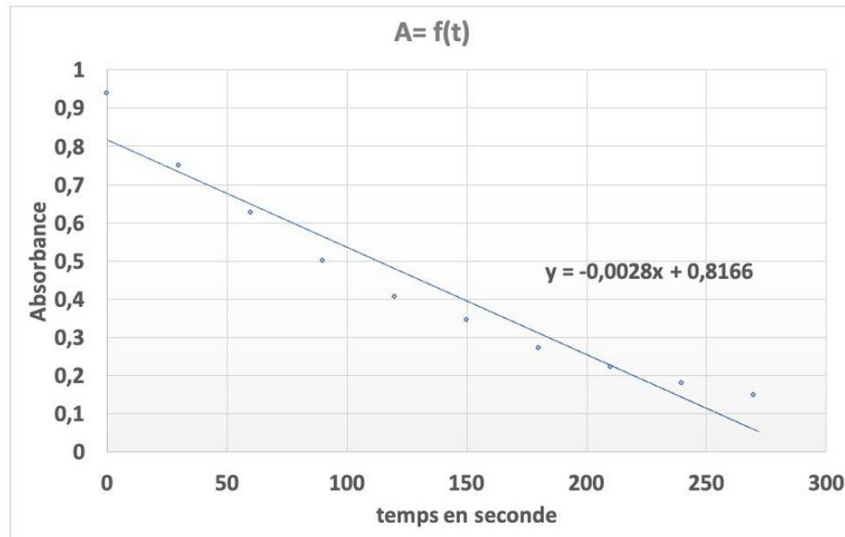
Pour différentes valeurs de α , les expressions de l'absorbance en fonction du temps pour cette réaction dans le cas de la première expérience ont pour expression :

$$\ln\left(\frac{A(t)}{A_0}\right) = -k_{app} \times t \quad ; \quad A(t) = A_0 - k'_{app} \times t \quad ; \quad \frac{1}{A(t)} - \frac{1}{A_0} = k''_{app} \times t$$

avec $A(t)$ l'absorbance de la solution à un instant t et A_0 l'absorbance initiale de la solution.

3. Associer à chacune de ces expressions une valeur de α (une démonstration est attendue pour chaque valeur de α) et donner les expressions de k'_{app} et k''_{app} en fonction de k_{app} .

Plusieurs régressions linéaires sont tracées.



4. Déterminer l'ordre partiel α par rapport à PPh^{2-} ainsi que la valeur numérique de k_{app} avec l'unité appropriée, en justifiant.
5. Établir l'expression du temps de demi-réaction $t_{1/2}$ en fonction de k_{app} .
6. Faire l'application numérique puis comparer à la valeur expérimentale obtenue par lecture graphique.

Deux expériences sont réalisées, à température fixée, avec des concentrations initiales différentes en ions hydroxyde HO^- . Pour chaque concentration, la valeur de k_{app} est déterminée. Les résultats sont reportés dans le tableau suivant.

| | | |
|--|-------|-------|
| $[\text{HO}^-] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 0,15 | 0,30 |
| $k_{\text{app}} / \text{unité à préciser}$ | 0,010 | 0,020 |

7. En justifiant la méthode utilisée, déterminer la valeur de l'ordre partiel β par rapport à HO^- et la valeur de la constante de vitesse k en précisant son unité.

De manière similaire à l'étude précédente, on détermine la valeur de la constante de vitesse k à différentes températures T . Les résultats sont reportés dans le tableau suivant.

| | | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $T / ^\circ\text{C}$ | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
| $k / \text{unité à préciser}$ | 0,095 | 0,127 | 0,169 | 0,221 | 0,288 |

On utilise le programme Python ci-dessous pour exploiter ces données expérimentales et en déduire l'énergie d'activation E_a de la réaction étudiée.

```

(1) import numpy as np
(2) import matplotlib.pyplot as plt

(3) T = .....
(4) k = .....

(5) x = .....
(6) y = .....

(7) p = np.polyfit(x,y,1)
(8) y_reg = p[0]*x+p[1]

(9) plt.plot(x,y,'r+')
(10) plt.plot(x,y_reg,'g:')
(11) plt.xlabel('.....')
(12) plt.ylabel('.....')
(13) plt.title(".....")
(14) plt.grid()
(15) plt.show()

(16) print('p[0] : ', p[0])
(17) print('p[1] : ', p[1])

```

Données :

`polyfit` est une fonction de la bibliothèque `numpy` qui permet d'obtenir des paramètres de modélisations polynomiales. On utilise `polyfit` comme indiqué ci-dessous si on souhaite une modélisation par une fonction polynomiale de degré n :

`p = np.polyfit(X, Y, n)` donne un tableau des coefficients du polynôme du plus grand degré au plus faible.

8. Rappeler la relation qui existe entre la constante de vitesse k d'une réaction et son énergie d'activation E_a . Nommer la loi utilisée et préciser la signification et l'unité de chaque grandeur introduite.
9. Si les mesures réalisées sont conformes à la loi précédente, quelle courbe peut-on tracer qui soit telle que les points s'alignent sur une droite ? Compléter alors les lignes de code 3, 4, 5, 6, 11, 12 et 13 du programme Python ci-dessus afin qu'il trace cette courbe (écrire ces lignes de code sur votre copie et pas sur le sujet !).
10. On admet que les mesures sont conformes à la loi citée en question 8.. Quel coefficient permettra d'accéder à la valeur de l'énergie d'activation E_a de la réaction étudiée : $p[0]$ ou $p[1]$? Préciser la valeur attendue pour ce coefficient sachant que l'énergie d'activation est de l'ordre de $45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

EXERCICE 2 : COMPOSES ORGANOPHOSPHORES

(45 MINUTES)

Le phosphore est utilisé pour l'obtention de composés organophosphorés (composé organique comportant au moins un atome de phosphore). Certains de ces composés sont très toxiques et sont utilisés en tant qu'herbicides, pesticides ou armes de guerre. Le chlorpyrifos, dont la structure est présentée en **figure 1**, est un exemple d'insecticide commercialisé par la société Dow Chemical depuis 1966, et dont l'utilisation est interdite en Europe depuis 2020.

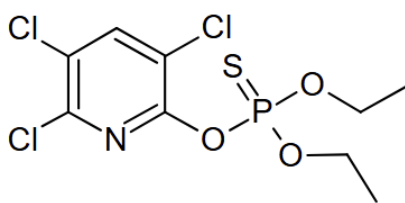


Figure 1 - Structure du chlorpyrifos

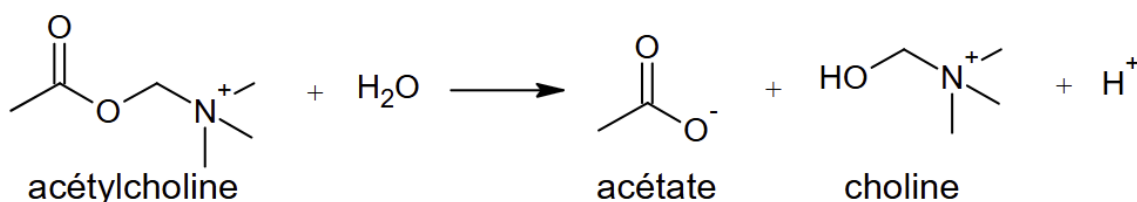
La présence de ces composés dans l'environnement ou l'alimentation est particulièrement dangereuse car ils sont neurotoxiques. Des techniques fines de détection ont été développées afin d'assurer le respect de la législation.

L'une de ces méthodes est l'utilisation d'un biocapteur ampérométrique sélectif pour la détection de composés organophosphorés. À la surface du biocapteur sont greffées deux enzymes, l'acétylcholinestérase, dont le chlorpyrifos est un inhibiteur, et la choline oxydase.

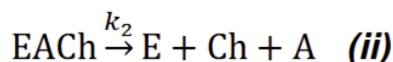
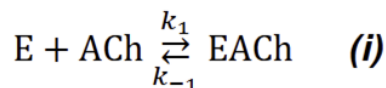
Partie 1 - Action de l'acétylcholinestérase

L'acétylcholinestérase intervient dans la transcription chimique des impulsions nerveuses au niveau des synapses. Le passage des signaux nerveux est rapide, l'enzyme est très efficace et les complexes enzyme-substrat (ECh) ont une très courte durée de vie.

L'acétylcholinestérase (notée E) catalyse l'hydrolyse de l'acétylcholine (ACh) en acétate (A) et choline (Ch) selon la réaction suivante :



L'eau intervient au cours du mécanisme uniquement dans des étapes qui n'influencent pas la vitesse globale de la transformation. Le mécanisme global peut être assimilé à un mécanisme simplifié de type Michaelis-Menten :



1. Rappeler les approximations cinétiques classiques relatives aux deux étapes (i) et (ii) dans le modèle de Michaelis-Menten.
2. Écrire la relation traduisant la conservation de la matière en enzyme, en notant $[E]_0$ la concentration initiale en enzyme.
3. Montrer que la vitesse volumique de formation de chaque produit s'exprime par : $v = \frac{v_{max}[ACh]}{K_M + [ACh]}$ avec K_M et v_{max} deux constantes à exprimer en fonction des données de l'énoncé.
4. En déduire l'expression de la vitesse volumique initiale v_0 de la réaction en fonction de K_M , v_{max} et de $[ACh]_0$. En déduire la relation entre $[ACh]_0$ et K_M lorsque la vitesse volumique initiale v_0 de la réaction est égale à $\frac{v_{max}}{2}$.

C. R. Dias Assis *et al.*¹ ont étudié en particulier l'acétylcholinestérase issue du cerveau de poissons amazoniens (*C. macropomum*) en 2010. L'étude de l'influence de la concentration initiale en substrat $[ACh]_0$ sur la vitesse volumique initiale v_0 d'hydrolyse de l'acétylcholine par l'acétylcholinestérase a donné les résultats rapportés sur la **figure 2**.

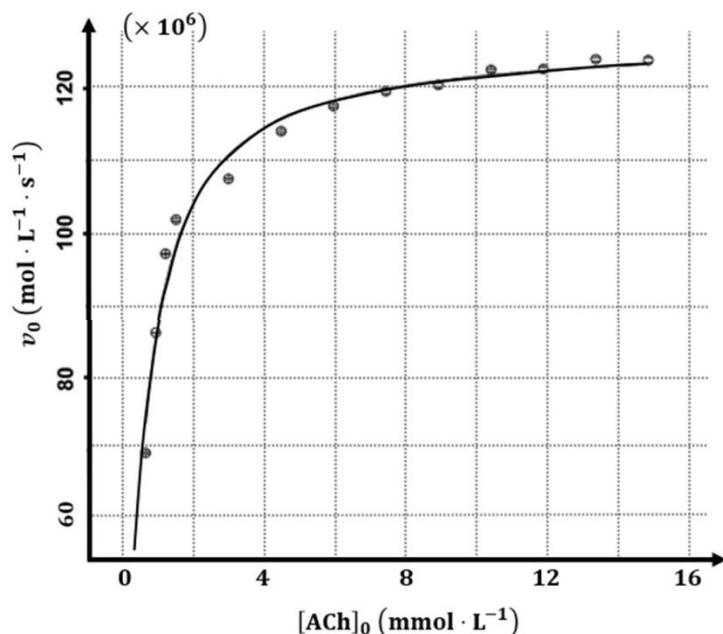


Figure 2 - Évolution de la vitesse volumique initiale d'hydrolyse de l'acétylcholine par l'acétylcholinestérase de *C. macropomum* en fonction de la concentration initiale en acétylcholine

5. Déterminer graphiquement les valeurs de v_{max} et de K_M pour cette enzyme.

¹ C. R. Dias Assis, P. Fernandes Castro, I. Porto Gurgel Amaral, V. Matoso Matiel Carvalho, L. Bezerra Carvalho Jr. and R. Souza Bezerra, «Characterization of Acetylcholinesterase from the Brain of the Amazonian Tambaqui (*Colossoma Macropomum*) and in vitro effect of Organophosphorus and Carbamate Pesticides», Environ. Toxicol. Chem., 29, 2010, 2243-2248.

Partie 2 - Inhibition par les composés organophosphorés

Le chlorpyriphos, comme de nombreux composés organophosphorés, est un inhibiteur de l'acétylcholinestérase. Lorsque l'acétylcholine n'est plus hydrolysée au niveau des synapses, les signaux nerveux sont plus intenses, ce qui peut provoquer une paralysie, des spasmes et jusqu'au décès.

Il existe différentes classes d'inhibiteurs enzymatiques I, caractérisés par une constante de dissociation K_M qui modélise l'affinité de l'inhibiteur pour l'enzyme :

- *Inhibiteur compétitif* : peut se lier à l'enzyme E pour former un complexe enzyme- inhibiteur EI

non réactif. La vitesse volumique initiale de la réaction est : $v_0 = \frac{v_{max}[ACh]_0}{[ACh]_0 + K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right)}$

- *Inhibiteur incompétitif* : l'inhibiteur peut se lier au complexe enzyme-substrat pour former un

complexe EACHI inactif. La vitesse volumique initiale de réaction est : $v_0 = \frac{v_{max}[ACh]_0}{[ACh]_0 + \frac{K_M}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}}$

Par analogie avec la situation sans inhibiteur, une vitesse maximale apparente v'_{max} et une constante de Michaelis apparente K'_M sont définies de manière à ce que la vitesse volumique initiale en présence

d'inhibiteur s'exprime sous la forme : $v_0 = \frac{v'_{max}[ACh]_0}{K'_M + [ACh]_0}$.

6. Préciser pour chaque classe d'inhibiteur comment sont modifiées la vitesse maximale apparente et la constante de Michaelis apparente par rapport au cas sans inhibiteur.

La même équipe de chercheurs a étudié l'influence de la présence de chlorpyriphos sur l'activité catalytique de l'acétylcholinestérase de poissons *C. macropomum*. Les résultats de l'étude sont présentés à la **figure 3**.

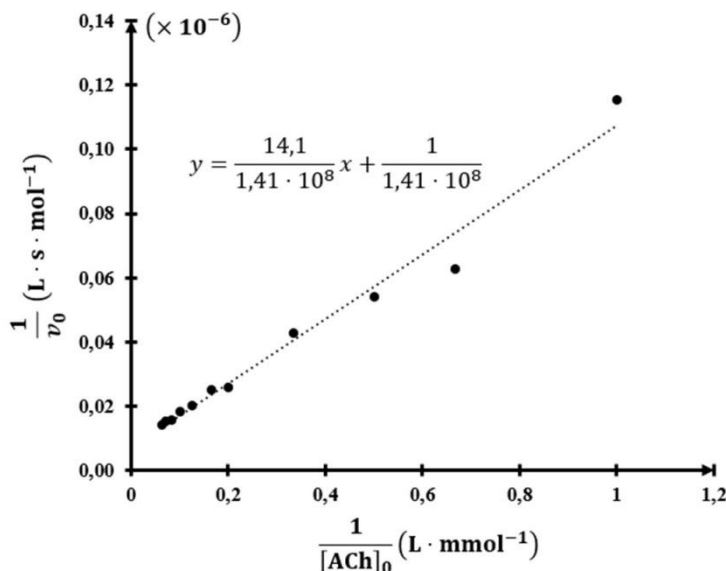


Figure 3 - Évolution de l'inverse de la vitesse volumique initiale d'hydrolyse par l'acétylcholinestérase de *C. macropomum* en présence d'inhibiteur en fonction de l'inverse de la concentration initiale en acétylcholine pour une concentration en chlorpyriphos constante

7. À l'aide de la courbe représentée à la **figure 3**, déterminer la vitesse maximale apparente v'_{max} et la constante de Michaelis apparente K'_M pour l'inhibiteur étudié.
8. En déduire la classe d'inhibiteurs à laquelle appartient le chlorpyriphos. Justifier.

Fin du sujet