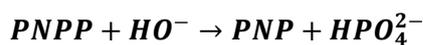


Les phosphatases alcalines - Cinétique

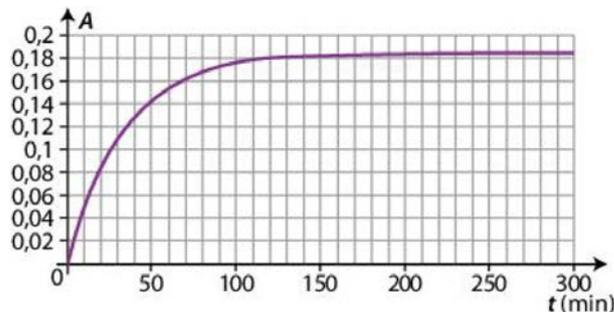
Exercice 19 : Les phosphatases alcalines (PAL) sont des enzymes présentes dans le sang et éliminées par la bile, liquide sécrété par le foie. En cas de maladie du foie, un bilan hépatique peut être prescrit par un médecin pour évaluer la concentration en PAL dans le sang.

Lors de cette analyse, on étudie l'hydrolyse basique du paranitrophénylphosphate (noté PNPP). En présence des enzymes PAL, la vitesse de disparition du PNPP est augmentée. Le paranitrophénolate (noté PNP) issu de cette hydrolyse basique est la seule espèce colorée. La réaction a pour équation :



On réalise une hydrolyse du PNPP avec une concentration initiale en PNPP égale à $[\text{PNPP}]_0 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

On mesure l'évolution de l'absorbance au cours du temps. La courbe obtenue est donnée ci-dessus :



1. Justifier l'utilisation d'un spectrophotomètre pour suivre l'évolution de la concentration en PNP de la solution.

- **PNP** est une espèce colorée : $\text{PNPP} + \text{HO}^- \rightarrow \text{PNP} + \text{HPO}_4^{2-}$
- On utilise un spectrophotomètre pour suivre l'évolution de la concentration en **PNP** de la solution.

2. Pourquoi l'étude de l'absorbance du PNP au cours du temps permet-elle d'accéder à la concentration en PNPP dans le sang ?

On donne : $A = k \times [\text{PNP}]$ avec $k = 1,85 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}$.

Pour les solutions suffisamment diluées, l'absorbance **A** est proportionnelle à la concentration $[\text{PNP}]$ de l'espèce colorée (Loi de Beer-Lambert)

On donne $A = k \times [\text{PNP}]$.

Connaissant la valeur de l'absorbance **A**, on en déduit la valeur de la concentration en $[\text{PNP}]$: $[\text{PNP}] = \frac{A}{k}$



$$[\text{PNPP}]_t = [\text{PNPP}]_0 - [\text{PNP}]_t = [\text{PNPP}]_0 - \frac{A}{k}$$

À partir de l'absorbance de l'espèce colorée **PNP**, on peut en déduire la concentration $[\text{PNPP}]$.

3. a) Qu'est-ce qu'un catalyseur ? Substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans paraître participer à cette réaction.

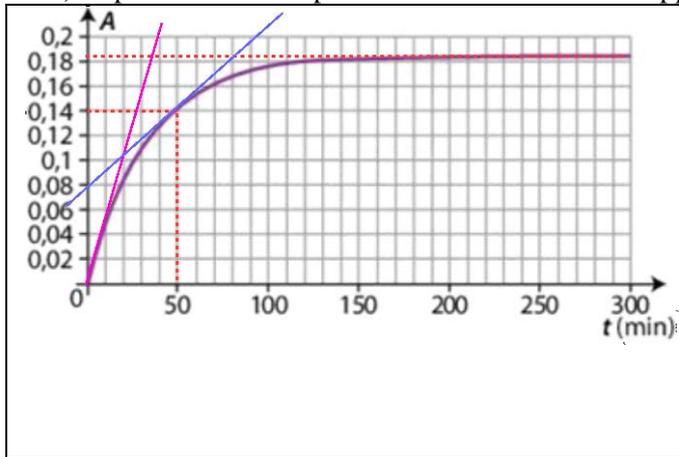
b) Qu'est-ce qui permet d'affirmer que l'enzyme PAL est un catalyseur de réaction ?

Texte : « En présence des enzymes PAL, la vitesse de disparition du PNPP est augmentée »

- L'enzyme **PAL** est un catalyseur car il augmente la vitesse de la réaction d'hydrolyse basique du **PNPP**.
- Il n'apparaît pas dans le bilan de la réaction.

c) Comment nomme-t-on ce type de catalyse ? **Catalyse enzymatique**

4. a) Exploiter la courbe pour en déduire la vitesse d'apparition du PNP, à $t = 0$ et à $t = 50$ min.



$$A(t) = k \times [\text{PNP}]_t \text{ et } k = 1,85 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$v_{\text{PNP}}(t) = \frac{[\text{PNP}]_t}{t} = \frac{A(t)}{k \times t} = \frac{v_A(t)}{k}$$

$$v_A(0) = \frac{0,2}{40} = 5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

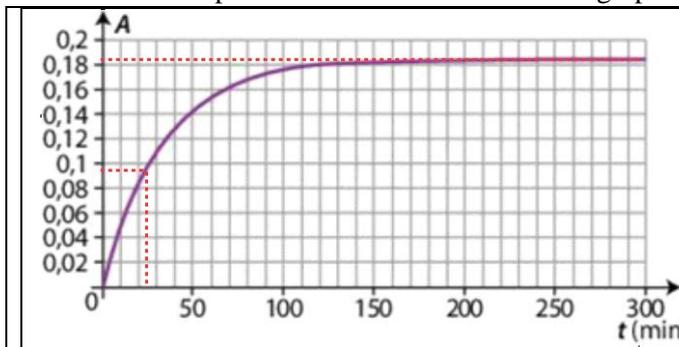
$$v_{\text{PNP}}(0) = \frac{5 \times 10^{-3}}{1,85 \times 10^4} = 2,7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v_A(50) = \frac{0,2 - 0,08}{95} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$v_{\text{PNP}}(50) = \frac{1,3 \times 10^{-3}}{1,85 \times 10^4} = \frac{1,3}{1,85} \times 10^{-7} = 7,0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

b) Comment la vitesse évolue-t-elle au cours du temps ? Pour quelle raison ? La vitesse d'apparition de PNP diminue au cours du temps car la concentration des réactifs diminue au cours de l'avancement de la réaction.

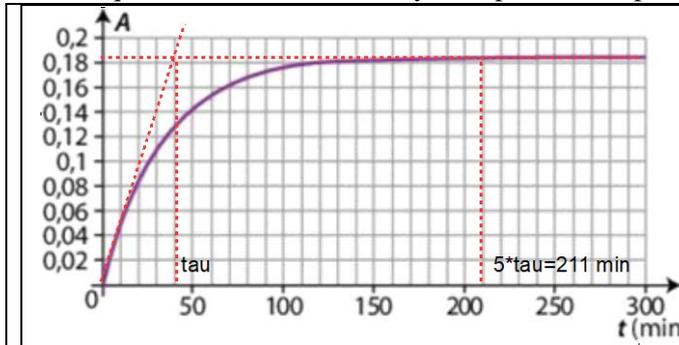
5. Définir le temps de demi-réaction et l'évaluer graphiquement.



Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ d'un système chimique est la durée au bout de laquelle la moitié du réactif limitant a été consommée.

Quand $A_{1/2} = \frac{A_{\text{max}}}{2}$ on a graphiquement $t_{1/2} = 25 \text{ min}$

6. Pourquoi les résultats de l'analyse ne peuvent-ils pas être obtenus immédiatement ?



A 5τ on atteint 99% de la valeur finale.

Soit 211 min

Soit environ 3h30

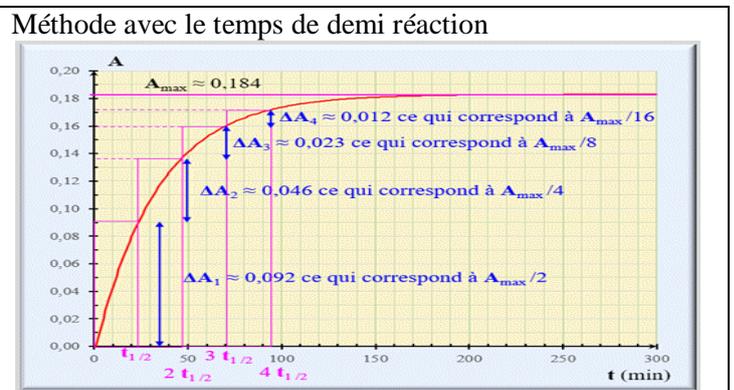
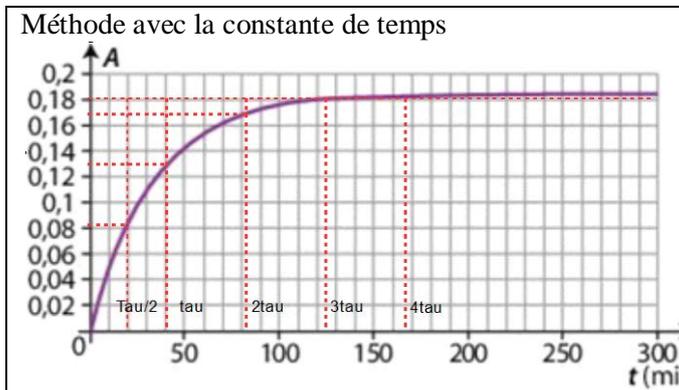
A τ on a 63% de A_{max}

A 3τ on a 99%

A 5τ on a 99,9%

...

7. Montrer de manière simple que cette réaction est d'ordre 1 par rapport au PNPP.



- Entre 0 et $1 t_{1/2}$, la concentration de l'espèce PNP a augmenté de $[\text{PNP}]_{\text{max}} / 2^1$.
- Entre $1 t_{1/2}$ et $2 t_{1/2}$, la concentration de l'espèce PNP a augmenté de $[\text{PNP}]_{\text{max}} / 2^2$.
- Entre $2 t_{1/2}$ et $3 t_{1/2}$, la concentration de l'espèce PNP a augmenté de $[\text{PNP}]_{\text{max}} / 2^3$.