



## Biochimie

### Chapitre 2 : Notions de thermodynamique pour la biochimie

Énergie	
<b>Besoin</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>organismes doivent extraire de l'énergie à partir de la matière environnante</li> <li>convertit l'énergie en d'autres formes propres à leur existence</li> </ul> → pour synthétiser un grand nombre de molécules et les organiser dans des compartiments cellulaires
<b>Métabolisme</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>jeu très complexe de réactions</li> <li>concerne protéines, glucides, lipides et autres métabolites</li> <li>assure les échanges d'énergie entre le milieu environnant, l'organisme vivant, et son intérieur</li> </ul>
<b>Échanges</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>pas de production</b> d'énergie par les organismes vivants <b>pour vivre</b>, que des échanges ou des transferts d'énergie</li> <li>déterminent l'équilibre des réactions et le sens dans lequel elles se font</li> </ul>

Thermodynamique		
<b>Concerne</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>le sens de réalisation des réactions, leur état d'équilibre et l'énergie qui pourra être échangée avec les autres molécules dans la cellule</li> <li>ne s'intéresse pas aux paramètres microscopiques</li> </ul>	
<b>Réaction biochimique</b>	fait passer le système d'un état initial à un état final: lent ou très rapide → étudie des variations d'énergie, du système entre ces deux états → échanges d'énergie mesurés en Joule	
<b>Deux principes fondamentaux</b>	<b>Premier</b>	l'énergie de l'univers se <b>conserve</b>
	<b>Deuxième</b>	son <b>entropie</b> ne peut qu' <b>augmenter</b>

Transformation d'un système	
<b>Réaction biochimique</b>	→ état énergétique du système se modifie
<b>Exemple : combustion complète glucose</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>partielle ou complète</li> <li>l'énergie libérée par l'oxydation n'est pas dissipée dans le milieu sous forme de chaleur</li> <li>→ captée et transférée pour faire d'autres réactions qui nécessitent de l'énergie</li> <li>→ sert en particulier en grande partie pour synthétiser de l'ATP (Adénosine Tri Phosphate) qui servira ultérieurement pour d'autres réactions</li> </ul>

Enthalpie libre de Gibbs	
<b>= énergie libre</b>	$G_{\text{système}} = H_{\text{système}} - T.S_{\text{système}}$ <p>L'Enthalpie H = énergie totale en Joule            S = l'Entropie : mesure du niveau d'ordre d'un système            → <b>plus un système est ordonné, plus son entropie est basse</b></p> <p>T.S = Énergie liée au degré d'ordre ou de désordre du système</p> <p>→ Pour une réaction chimique, l'enthalpie c'est l'énergie contenue dans les liaisons entre atomes</p>



<b>Etat A à état B</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>enthalpie et entropie changent et donc l'enthalpie libre change également</li> <li>variation de l'enthalpie libre de Gibbs (notée <math>\Delta G</math>) mesure la partie de la variation d'énergie d'un système qui est utile</li> <li>transformations dans l'univers sont permanentes : variation d'enthalpie libre de Gibbs mesure la partie d'énergie qui <b>n'est pas perdue</b> dans la création d'ordre ou de désordre</li> <li>L'entropie d'un système isolé ne cesse d'augmenter</li> </ul>
<b>Sens des réactions</b>	
<b>Inversibles</b>	<p>toutes les réactions chimiques du vivant sont inversibles : peuvent se dérouler soit dans un sens, soit dans l'autre</p> <p>→ selon les conditions du système (de la cellule) qui vont dicter la valeur de la variation d'enthalpie libre standard</p>
<b>Exergonique</b>	<p>= spontanée (= naturel et pas immédiat) un système évolue spontanément <b>vers un état de plus faible énergie libre ou enthalpie libre</b></p> <p>→ une réaction se déroulera dans le sens A vers B si <math>\Delta G</math> est <b>négative</b></p>
<b>Équilibre</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>le système n'évolue plus : la réaction s'arrête, <b><math>\Delta G</math> est nul</b></li> <li>le système ne peut pas évoluer sur le plan macroscopique: → autant de A transformé en B que de B transformés en A dans un temps donné</li> <li>→ d'un point de vue macroscopique, le système n'évolue pas</li> </ul>
<b>Endergonique</b>	<p>une réaction dans le sens A donne B a un <b><math>\Delta G</math> positif</b></p> <p>→ ne peut pas se faire spontanément dans ce sens</p>
<b>irréversibles</b>	<p>réactions pour lesquelles le système cellule est dans une <b>position très éloignée</b> de son état d'équilibre → transformation spontanée, avec une variation d'enthalpie libre fortement négative</p>
<b>Réversibles</b>	<p>réactions pour lesquelles de <b>petites variations</b> de concentration des réactifs peuvent influencer le sens de la réaction car elles ont lieu au voisinage de l'état d'équilibre</p> <p>→ <math>\Delta G</math> est une mesure de l'éloignement du système de son état d'équilibre</p>

<b>Conditions d'état standard</b>	
<b>État de référence</b>	<p>en chimie :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>pression de 1 atmosphère</li> <li>température de 25°C (=298 degrés Kelvin)</li> <li>une concentration des solutés de 1 M (=molaire) et donc en un pH égal à 0</li> <li>l'enthalpie libre de Gibbs, dans son état standard est <math>\Delta G^\circ</math></li> </ul>
<b>En biochimie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>réactions en milieu aqueux, très dilué, à pH7 (concentration en protons de <math>10^{-7}</math> molaires)</li> <li>concentration de l'eau considérée constante : le terme n'apparaît pas dans l'expression des constantes d'équilibre</li> <li>enthalpie libre de Gibbs dans un système biologique ou biochimique est désignée par le sigle <math>\Delta G^\circ</math></li> </ul>



<p><b>Exemple : combustion complète du glucose</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>-\Delta H^{\circ} = -2808.10^3 \text{ J/mol}</math> : <b>exothermique</b></li> <li>• variation d'entropie : <math>+259 \text{ J/mol/K}</math>, crée donc du <b>désordre</b></li> <li>• variation d'enthalpie libre standard : <math>-2885.10^3 \text{ J/mol}</math></li> </ul> <p>→ variation d'enthalpie libre standard de la combustion du glucose dominée par partie enthalpique à 97,5%; contribution entropique 2,5%</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• quand formes organisées de matière et d'énergie ( de son environnement), il va les transformer en une forme moins ordonnée</li> </ul> <p>→ animal consomme amidon : dégradé en molécules simples (<math>\text{CO}_2</math>, <math>\text{H}_2\text{O}</math>) qui ont moins d'énergie, et laisse le système dans un état moins ordonné</p>
--	---

**Constante d'équilibre**

<p><b>Issue de la loi d'action de masse</b></p>	<p>réaction simple A donne B :</p> <div style="border: 1px solid red; padding: 5px; display: inline-block;"> <math display="block">\Delta G = \Delta G^{\circ} + R.T \ln \left[ \frac{[B]}{[A]} \right]</math> </div> <p>R = constante des gaz parfait T = température en Kelvin</p>
---	--

<p><b>À l'équilibre</b></p>	<p><math>\Delta G</math> est nul, et donc <math>\Delta G^{\circ}</math> est égal à:</p> $\Delta G^{\circ} = - R.T \ln \left[ \frac{[B]^{eq}}{[A]^{eq}} \right]$ <p>→ Ce rapport de concentrations s'appelle la constante d'équilibre</p> <div style="border: 1px solid red; padding: 5px; display: inline-block;"> <math display="block">\frac{[B]^{eq}}{[A]^{eq}} = e^{(-\Delta G^{\circ} / RT)}</math> </div> <p><math>K_{eq}</math> = constante d'équilibre</p> <p>→ uniquement dépendante de la température, lorsqu'on connaît la variation d'enthalpie libre standard <math>\Delta G^{\circ}</math></p>
-----------------------------	--

<p><b>intérêt de connaître <math>\Delta G^{\circ}</math></b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• quelques soient concentrations en A et en B, si la réaction évolue, elle le fera vers la position d'équilibre déterminée par <math>\Delta G^{\circ}</math></li> <li>• constantes d'équilibre évoluent entre des valeurs les plus faibles (abondance de A),: signifie que la réaction est spontanément dans le sens B vers A</li> </ul>
--	---

**Régulation du métabolisme**

<p><b>Voie métabolique typique</b></p>	<div style="text-align: center;"> <math display="block">A \xrightarrow[\Delta G' \ll 0]{1} B \rightleftharpoons[\Delta G' = 0]{} C \rightleftharpoons[\Delta G' = 0]{} D \rightleftharpoons[\Delta G' = 0]{} E \rightleftharpoons[\Delta G' = 0]{} F</math> </div> <ul style="list-style-type: none"> <li>• A donne B donne C donne E donne F</li> <li>• première étape A → B souvent fortement exergonique =spontanée</li> <li>• les autres sont souvent plus réversibles et proche de l'état d'équilibre</li> </ul> <p>→ les réactions irréversibles comme l'étape 1 dans cet exemple : réactions qui <b>régulent les voies métaboliques</b></p>
--	--

**Définition thermodynamique du vivant**

<p><b>Deuxième principe</b></p>	<p>"l'univers comme tout système isolé évolue forcément <b>vers toujours plus de désordre</b>"</p>
---------------------------------	--



<b>Le vivant</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ordonné</li> <li>• cherche en permanence à créer de l'ordre dans un univers qui tend de plus en plus de désordre</li> </ul>
------------------	--

### Couplage énergétique

<b>Utilité</b>	→ nombreuses réactions: $\Delta G$ défavorable (positif) permet pas spontanément la synthèse des composés complexes dont l'organisme a besoin et leur organisation de ces molécules et composés complexes dans des compartiments
<b>Principe</b>	associe : <ul style="list-style-type: none"> <li>• une <b>réaction endergonique</b> (non spontanée) avec un <math>\Delta G</math> positif</li> <li>• une <b>réaction exergonique</b> (qui libère de l'énergie libre) avec un <math>\Delta G</math> négatif</li> </ul>
<b>Conditions</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• réaction avec <math>\Delta G_1</math> positif peut se produire si couplée à une réaction <math>\Delta G_2</math> négatif tel que la somme des deux <math>\Delta G</math> soit négative</li> </ul> → il faut que la <b>somme des variations d'enthalpie libre</b> des réactions partielles soit <b>négative</b> → nécessite un <b>intermédiaire</b> commun : rend les réactions solidaires
<b>intermédiaire commun</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• molécule dont la structure chimique lui confère une <b>forte énergie libre de Gibbs</b></li> <li>• molécule universelle, pour fournir une forte énergie libre de Gibbs : l'Adénosine triphosphate ou <b>ATP</b></li> </ul> → vivant cherche à <b>maintenir</b> en permanence une <b>concentration élevée en ATP</b> dans les cellules (le maintient loin de sa position d'équilibre)

### ATP

<b>Structure</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• adénosine composée: <ul style="list-style-type: none"> <li>- une base adénine liée à un ribose (sucre) reliés à 3 groupements phosphate en position alpha, bêta et gamma</li> </ul> </li> <li>• atomes d'oxygène, très électronégatifs, crée des répulsions fortes entre les groupements phosphates, ce qui les rend instables</li> </ul> <div style="text-align: center;"> <p style="text-align: center;">NH<sub>2</sub> Adénine Ribose α β γ</p> </div>
------------------	--

<b>Énergie libre</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• rupture des <b>liaisons ester-phosphate</b> fortement exergonique, avec un <math>\Delta G^\circ</math> fortement négatif</li> </ul> → stock d'énergie libre disponible rapidement → sert à éloigner le vivant de son état d'équilibre et donc de permettre la création d'ordre dans le vivant → si concentration en ATP diminue dans l'organisme vivant : le rapproche de son état d'équilibre et donc de la mort
----------------------	--



### Message Essentiel

- Connaître les notions d'enthalpie, entropie, enthalpie libre
- Le sens des réactions est guidé par la valeur du  $\Delta G$ 
  - Irréversibilité/réversibilité
  - Endergonique/exergonique
  - Spontanée
- La position d'équilibre est guidée par la valeur du  $\Delta G^\circ$
- Le vivant crée de l'ordre en son sein grâce au couplage énergétique
- L'ATP est indispensable pour le couplage énergétique et la réalisation de réactions endergoniques