



Biochimie

Chapitre 2 : Notions de thermodynamique pour la biochimie

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

Thermodynamique	
Concerne	<ul style="list-style-type: none"> le sens de réalisation des réactions, leur état d'équilibre et l'énergie qui pourra être échangée avec les autres molécules dans la cellule ne s'intéresse pas aux paramètres microscopiques
Réaction biochimique	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
Deux principes fondamentaux	Premier l'énergie de l'univers se conserve
	Deuxième son entropie ne peut qu' augmenter

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

Enthalpie libre de Gibbs	
= énergie libre	$G_{\text{système}} = H_{\text{système}} - T.S_{\text{système}}$ <p>L'Enthalpie H = énergie totale en Joule S = l'Entropie : mesure du niveau d'ordre d'un système → plus un système est ordonné, plus son entropie est basse</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>



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

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



<p>Exemple : combustion complète du glucose</p>	<ul style="list-style-type: none"> • $-\Delta H^{\circ} = -2808.10^3 \text{ J/mol}$: exothermique • variation d'entropie : $+259 \text{ J/mol/k}$, crée donc du désordre • variation d'enthalpie libre standard : -2885.10^3 J/mol <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"> • quand formes organisées de matière et d'énergie (de son environnement), il va les transformer en une forme moins ordonnée <p>→ animal consomme amidon : dégradé en molécules simples (CO_2, H_2O) qui ont moins d'énergie, et laisse le système dans un état moins ordonné</p>
--	---

Constante d'équilibre

<p>Issue de la loi d'action de masse</p>	<p>réaction simple A donne B :</p> <div style="border: 1px solid red; padding: 5px; width: fit-content; margin: 10px auto;"> $\Delta G = \Delta G^{\circ} + R.T \ln \left[\frac{[B]}{[A]} \right]$ </div> <p>R = constante des gaz parfait T = température en Kelvin</p>
---	--

<p>À l'équilibre</p>	<p>ΔG est nul, et donc ΔG° 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; width: fit-content; margin: 10px auto;"> $\frac{[B]^{eq}}{[A]^{eq}} = e^{(-\Delta G^{\circ} / RT)}$ </div> <p>K_{eq} = constante d'équilibre</p> <p>→ uniquement dépendante de la température, lorsqu'on connaît la variation d'enthalpie libre standard ΔG°</p>
-----------------------------	--

<p>intérêt de connaître ΔG°</p>	<ul style="list-style-type: none"> • quelques soient concentrations en A et en B, si la réaction évolue, elle le fera vers la position d'équilibre déterminée par ΔG° • 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
--	---

Régulation du métabolisme

<p>Voie métabolique typique</p>	<div style="text-align: center; margin-bottom: 10px;"> $A \xrightarrow[\Delta G' \ll 0]{1} B \rightleftharpoons[\Delta G' = 0]{} C \rightleftharpoons[\Delta G' = 0]{} D \rightleftharpoons[\Delta G' = 0]{} E \rightleftharpoons[\Delta G' = 0]{} F$ </div> <ul style="list-style-type: none"> • A donne B donne C donne E donne F • première étape A → B souvent fortement exergonique =spontanée • les autres sont souvent plus réversibles et proche de l'état d'équilibre <p>→ les réactions irréversibles comme l'étape 1 dans cet exemple : réactions qui régulent les voies métaboliques</p>
--	---

Définition thermodynamique du vivant

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



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

Couplage énergétique

Utilité	→ nombreuses réactions: ΔG 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
Principe	associe : <ul style="list-style-type: none"> • une réaction endergonique (non spontanée) avec un ΔG positif • une réaction exergonique (qui libère de l'énergie libre) avec un ΔG négatif
Conditions	<ul style="list-style-type: none"> • réaction avec ΔG_1 positif peut se produire si couplée à une réaction ΔG_2 négatif tel que la somme des deux ΔG soit négative → il faut que la somme des variations d'enthalpie libre des réactions partielles soit négative → nécessite un intermédiaire commun : rend les réactions solidaires
intermédiaire commun	<ul style="list-style-type: none"> • molécule dont la structure chimique lui confère une forte énergie libre de Gibbs • molécule universelle, pour fournir une forte énergie libre de Gibbs : l'Adénosine triphosphate ou ATP → vivant cherche à maintenir en permanence une concentration élevée en ATP dans les cellules (le maintient loin de sa position d'équilibre)

ATP

Structure	<ul style="list-style-type: none"> • adénosine composée: <ul style="list-style-type: none"> - une base adénine liée à un ribose (sucre) reliés à 3 groupements phosphate en position alpha, bêta et gamma • atomes d'oxygène, très électronégatifs, crée des répulsions fortes entre les groupements phosphates, ce qui les rend instables <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> </div>
Énergie libre	<ul style="list-style-type: none"> • rupture des liaisons ester-phosphate fortement exergonique, avec un ΔG° fortement négatif → 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 ΔG
 - Irréversibilité/réversibilité
 - Endergonique/exergonique
 - Spontanée
- La position d'équilibre est guidée par la valeur du ΔG°
- 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