



Faculté de médecine d'Alger
Département de médecine dentaire
Année universitaire 2022/2023



Bioénergétique

Dr Kemache.A

Cours de 1 ère année médecine dentaire

Plan

Introduction

- I. Concepts généraux de thermodynamique et de bioénergétique.
- II. Le potentiel d'oxydoréduction
- III. L' ATP et les composés riches en énergie.
- IV. La chaîne respiratoire et les phosphorylations oxydatives.
- V. Conclusion

Introduction

Introduction

- Tous les organismes vivants ont besoin d'énergie afin d'accomplir les différentes fonctions indispensables à leur survie (croissance, reproduction, mouvement....).
- Cette énergie peut être qualifiée de :
 - * **Chimique** : celle qui permet de réaliser une réaction chimique dans diverses voies métaboliques.
 - * **Mécanique** : celle qui permet de réaliser un mouvement au cours de la contraction musculaire.

Introduction

- * **Calorifique** : lorsqu'il y a production de chaleur.
- * **Osmotique** : celle qui permet de réaliser des transferts de molécules grâce à un gradient de concentration dans les divers compartiments cellulaires.
- * **Electrique** : celle qui permet de réaliser des transferts de molécules grâce à un gradient ionique gérés par des potentiels membranaires.

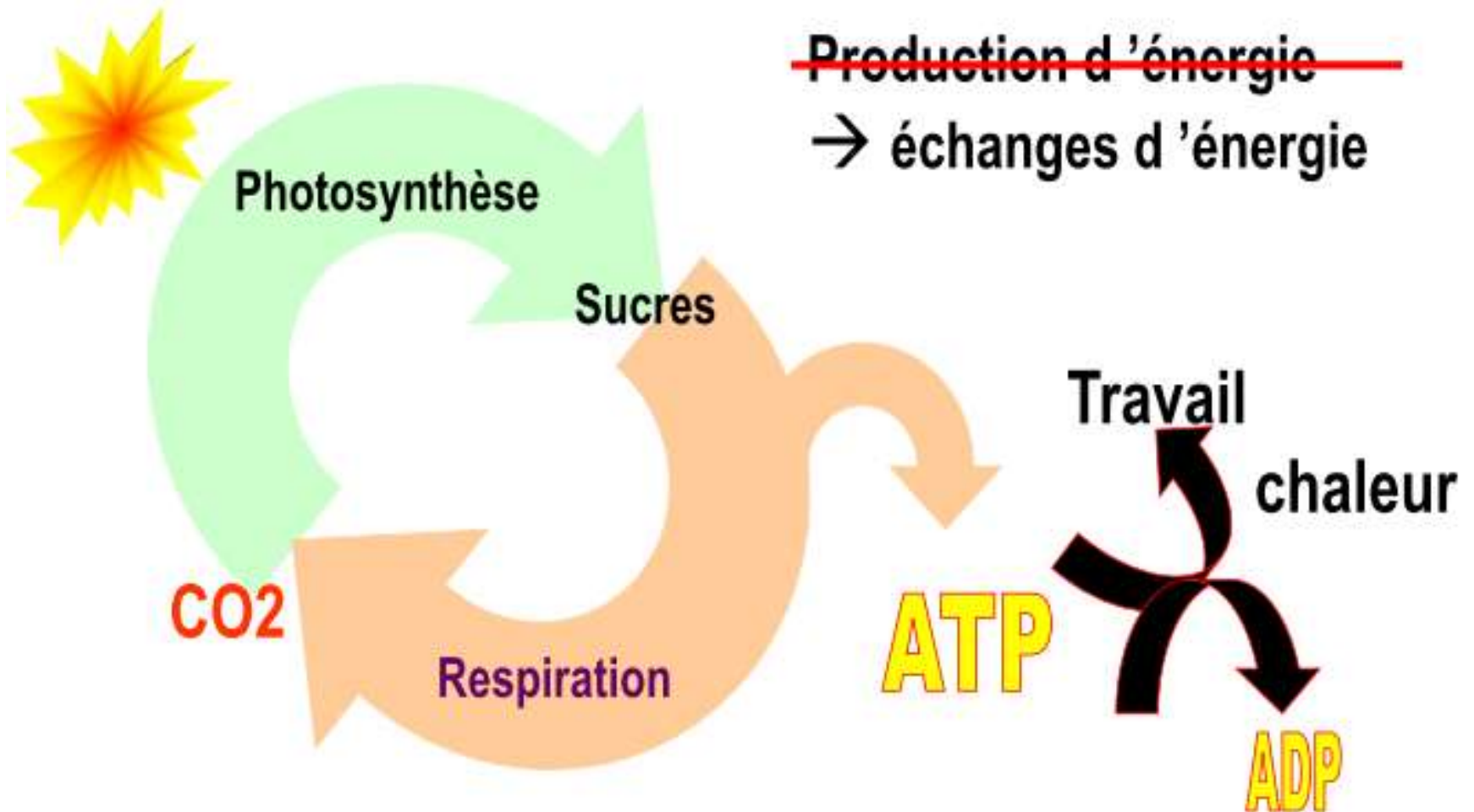
Introduction

Ces organismes peuvent divisés en deux classes:

Les autotrophes=phototrophes: reçoivent l'énergie lumineuse du soleil et la convertissent en une énergie chimique sous forme de molécules organiques complexes.

Les hétérotrophes=chimiotrophes: qui vont oxyder, grâce aux réactions du métabolisme; ces molécules organiques pour en extraire de l'énergie.

Voies de transformation de l'énergie



Introduction

- La science qui étudie le transfert d'énergie dans l'univers est la **thermodynamique**.
- De cette dernière découle une filière qui s'intéresse aux flux d'énergie chez les organismes vivants c'est la **bioénergétique**.
- Elle se définit comme étant **l'étude quantitative des échanges énergétiques** se produisant dans les cellules vivantes.

I. Concepts généraux de thermodynamique et bioénergétique

1. Notion de « système »

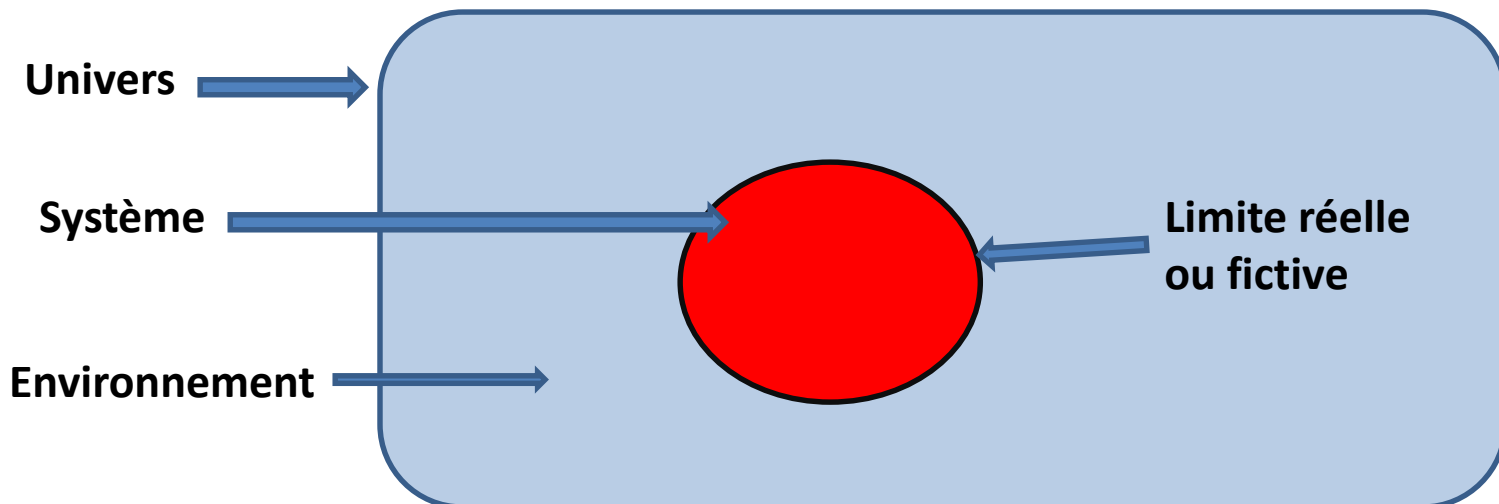
1.1. Définition :

Un système est **une portion de l'univers** que l'on peut séparer du reste de l'univers par une **paroi** réelle ou virtuelle, il contient un ensemble de matière qui va subir un changement chimique ou physique particulier.

Tout ce qui entoure ce système constitue son **environnement**.

Ex: micro-organismes, cellule, tube à essai.

Univers = Système + environnement

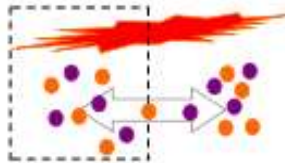


1. Notion de « système »

1.2. Types de systèmes:

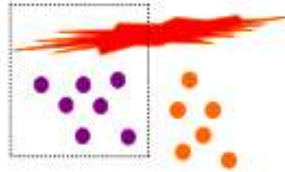
La nature des échanges entre le système et son environnement permet de distinguer 3 types de systèmes :

Système ouvert



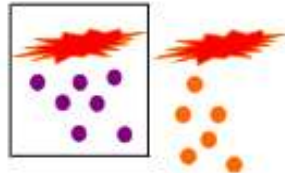
Peut échanger de la matière et de l'énergie

Système fermé



Peut échanger de l'énergie mais pas de matière

Système isolé



Ne réalise aucun échange avec l'extérieur

Cellule ?

Les systèmes biologiques (la cellule, organismes vivants) appartiennent au système ouvert.

1. Notion de « système »

1.3. Les caractéristiques de l'état d'un système :

a. Variables d'état:

- **Variables extensives: proportionnelles à la quantité de matière** (Volume (V), Masse (M), nombre de molécules (n)).
- **Variables intensives: non proportionnelles à la quantité de matière** (Pression (P), Température (T°)).

b. Fonctions d'état:

Elles caractérisent l'évolution des variables d'état lorsque le système passe d'un état initial à un état final: Energie interne (U), Enthalpie (H), Entropie (S), Enthalpie libre (G).

1. Notion de « système »

1.3. Définition de l'énergie:

L'énergie est la capacité à fournir un travail; qui peut être mécanique, électrique, chimique, osmotique...

Une autre forme d'énergie : la chaleur.

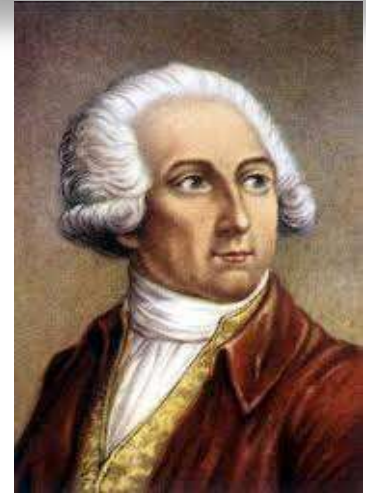
$$\text{Energie} = \text{travail} + \text{chaleur}$$

L'unité de mesure = **joule ou calorie** (1Cal=4,18J)

2.1. Premier principe de la thermodynamique

Principe de conservation de l'énergie (*Lavoisier*)

il n'y a ni création ni perte d'énergie, mais uniquement des **transformations** de l'énergie → le contenu total de l'énergie de l'univers est **constant**.



Enoncé du premier principe:

« Rien ne se perd, rien ne se forme, tout se transforme » Antoine Lavoisier.

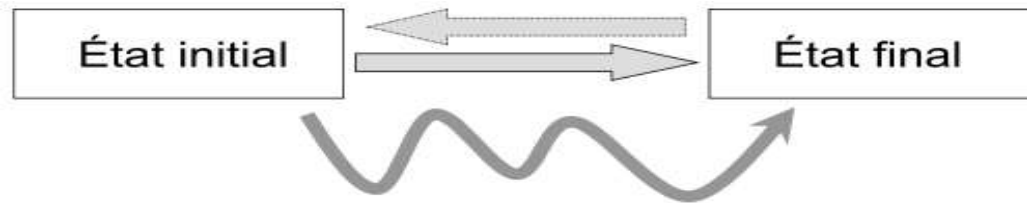
Exemple : l'hydrolyse de l'ATP (énergie chimique) est nécessaire à la contraction musculaire (énergie mécanique) => transformation d'une forme d'énergie à une autre.

2.1. Premier principe de la thermodynamique

Notion de l'énergie interne U et l'enthalpie H

On considère la Fonction d'état extensive U « **énergie interne** » j/mol, elle est indépendante de la manière dont on passe de 1 vers 2.

U : l'énergie totale contenue dans un système, pour une molécule donnée c'est l'énergie de liaisons, de vibration et de rotation.



Au cours d'un processus biochimique, le système ouvert « cellule » va passer d'un état **initial** à un état **final**.

Les variations de U sont associées à des **échanges d'énergie** sous forme de travail W et/ou de transfert de chaleur Q .

2.1. Premier principe de la thermodynamique

Notion de l'énergie interne U et l'enthalpie H

$$\Delta U = U_{final} - U_{initial} = Q + W$$

ΔU : variation de l'énergie interne, c'est la variation d'énergie entre l'état final et initial, dans notre système ;

Q : est la quantité de **chaleur** échangée avec le système ;

W : est le **travail** effectué par le système sur le milieu extérieur ou inversement.

$$W = V \times \Delta P \quad (V : \text{volume}, P : \text{pression})$$

Dans la cellule la pression est constante $\rightarrow \Delta P = 0$ donc $W = 0$

Donc : **$\Delta U = Q = \Delta H$** \rightarrow c'est **l'enthalpie**

2.1. Premier principe de la thermodynamique

Notion de l'énergie interne U et l'enthalpie H

Enthalpie = la quantité totale de l'énergie. Elle constitue la quantité de chaleur échangée par le système au cours d'une transformation réalisée à pression constante .

$$\Delta H = Q.P$$

ΔH : est la chaleur dissipée ou absorbée par une réaction:

❖ Si $\Delta H > 0$ la réaction absorbe de la chaleur = réaction **endothermique**.

Ex: $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \gg \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = +3.8 \text{ KJ/mole}$.

❖ Si $\Delta H < 0$ la réaction produit de la chaleur = réaction **exothermique**.

Ex: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \gg \text{2H}_2\text{O}$ $\Delta H = -287 \text{ KJ/mole}$.

2.1. Premier principe de la thermodynamique

Conséquences et limites du premier principe

- ❖ Il nous informe sur le sens des échanges d'énergie associés à une réaction.
- ❖ Il ne permet pas de dire si cette réaction peut se produire **spontanément** ou pas, car :
 - Une réaction exothermique ne sera pas forcément spontanée.
 - Certaines réactions endothermiques sont spontanées.

2.2. Le Second principe de la thermodynamique

Enoncé du second principe : Principe de la dégradation

« l'univers tend vers un désordre maximum »

« le désordre est plus probable que l'ordre » Carnot



Tout processus spontané s'effectue dans la direction qui accroît le **désordre total de l'univers**, pour atteindre l'état d'équilibre.

L'Entropie « S » : est une forme d'énergie incapable de fournir du travail, elle mesure le degré du désordre d'un système.

Elle augmente au cours de toute transformation spontanée.



Plus l'étudiant travaille, plus la chambre doit être désordonnée !!!
On peut dire qu'en mettant de l'ordre dans ses idées, il met du désordre dans son entourage.

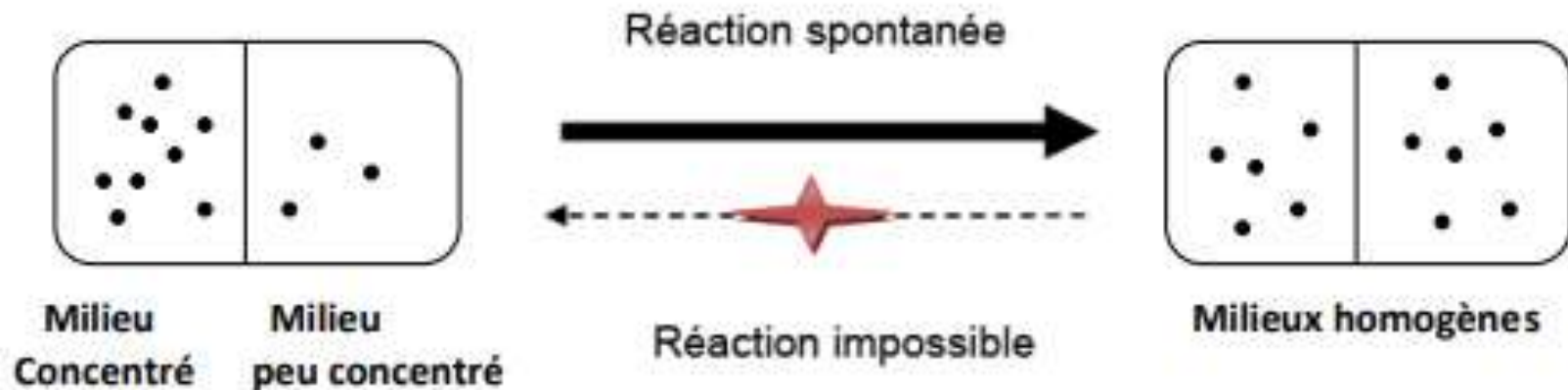
2.2. Le Second principe de la thermodynamique

Notion d'irréversibilité :

Les transformations naturelles se font **spontanément** au cours du temps dans **un sens donné** mais le retour à l'état initial (**sens inverse**) est **impossible** sans apport d'énergie externe = processus **irréversible**

Ex :

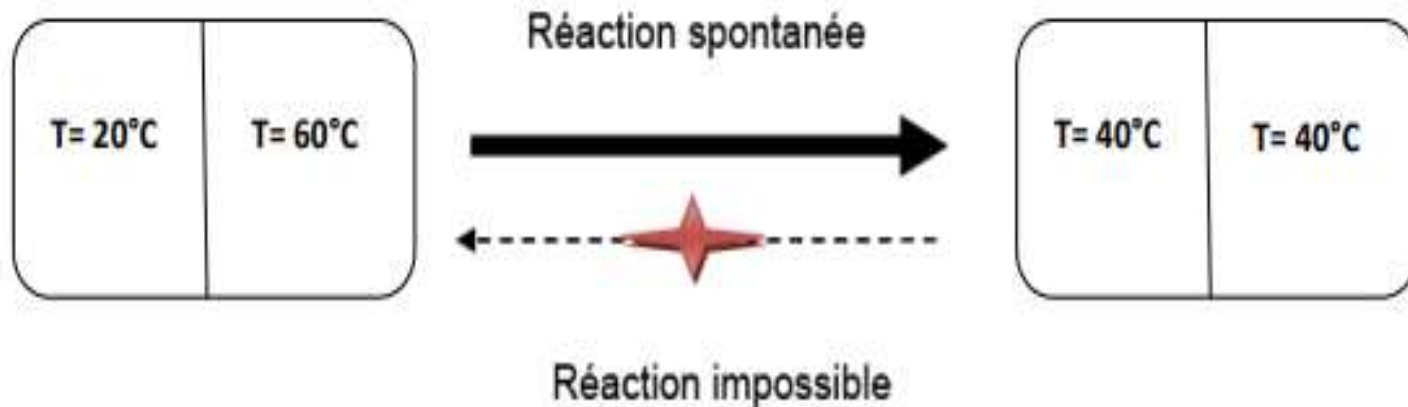
- Différence de concentrations ioniques entre deux compartiments



2.2. Le Second principe de la thermodynamique

Notion d'irréversibilité :

- Différence de température



2.2. Le Second principe de la thermodynamique

Conséquence et limite du second principe

En pratique, l'utilisation de S comme critère de spontanéité pose un problème puisque cette propriété n'est pas facilement mesurable.

Pour pallier à ces difficultés, on utilise une nouvelle propriété thermodynamique : l'énergie libre ou énergie de **GIBBS**

2.2. Le Second principe de la thermodynamique

Notion de l'énergie libre de Gibbs « G »

L'enthalpie (H) n'est pas entièrement utilisée pour fournir un travail. La part non utilisable correspond à l'entropie (S) ; celle utilisée correspond à l'enthalpie libre de Gibbs (G).

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

L'énergie libre de Gibbs « G » est l'énergie d'un système qui produit un travail utile dans des conditions de température et de pression constantes.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

2.2. Le Second principe de la thermodynamique

Notion de l'énergie libre de Gibbs « G »

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔG : variation d'énergie libre KJ/mole ou calorie/mole.

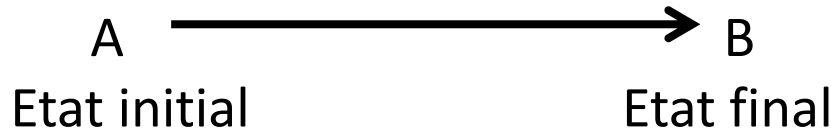
ΔH : variation d'enthalpie (énergie totale) KJ/mole.

T: température (°K).

ΔS : variation d'entropie (désordre).

2.2. Le Second principe de la thermodynamique

Notion de l'énergie libre de Gibbs « G »



ΔG permet de prévoir **le sens** d'une réaction chimique :

Si $\Delta G < 0$: la réaction se fait spontanément de A vers B. C'est une réaction **exergonique**.

Si $\Delta G > 0$: la réaction ne se fait que s'il y a un apport extérieur en énergie. Elle est dite **endergonique**.

Si $\Delta G = 0$: la réaction est en **équilibre** énergétique.

2.2. Le Second principe de la thermodynamique

Définition d'état standard ou conditions standards

En chimie:

- Une pression (**P**) de 1 atmosphère
- Une température (**T**) de 25°C, soit 298°K.
- Une **concentration** de chaque réactant à 1 M (1 mole/l).
- Un **pH**= 0.

Dans ces conditions l'énergie libre standard de Gibbs est notée : G° / ΔG°

En biochimie:

Le **pH**= 7 (le pH cellulaire)

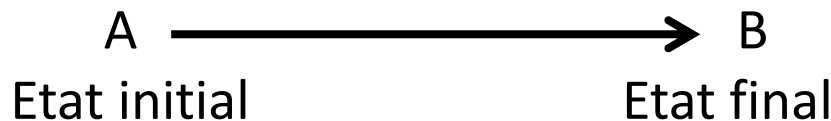
Dans ces conditions l'énergie libre standard de Gibbs est notée: G'' / $\Delta G''$

$\Delta G''$: est une constante caractéristique de chaque réaction.

2.2. Le Second principe de la thermodynamique

Calcul de la variation de l'énergie libre de Gibbs d'une réaction :

Soit comme système la réaction biochimique :



$$\Delta G = \Delta G^{0'} + R T \ln ([B]/[A])$$

ΔG : variation de l'énergie libre de Gibbs d'une réaction

$\Delta G^{0'}$: variation de l'énergie libre de Gibbs à l'état standard biochimique.
(Joul/Mol)

R : constante des gaz parfaits : 8,31 J/mol/K

T : température absolue en degrés Kelvin ($^{\circ}\text{C} + 273$) $^{\circ}\text{K}$

$[B]/[A]$: rapport des concentrations produits / réactifs.

2.2. Le Second principe de la thermodynamique

ΔG° :

- ✓ Est une constante caractéristique de chaque réaction.
- ✓ A une valeur invariable.
- ✓ Indique dans quel sens et avec quelle amplitude la réaction va se produire dans les conditions standards.

ΔG :

- ✓ Est fonction des concentrations des produits et réactifs et de la température à laquelle la réaction est confrontée.

2.2. Le Second principe de la thermodynamique

La relation entre $\Delta G^0'$ et K_{eq}

A l'équilibre la variation de l'énergie libre de la réaction est nulle :

$$\Delta G = 0 \rightarrow \Delta G^0' + RT \ln ([B]_{\text{eq}} / [A]_{\text{eq}}) = 0$$

$$([B]_{\text{eq}} / [A]_{\text{eq}}) = K_{\text{eq}}$$

$$\Delta G^0' = - RT \ln K_{\text{eq}}$$

On peut ainsi déterminer $\Delta G^0'$ d'une réaction à partir de la constante d'équilibre et inversement la constante d'équilibre à partir de $\Delta G^0'$.

2.2. Le Second principe de la thermodynamique

La relation entre $\Delta G^0'$ et K_{eq}

Exemple d'application

La *phosphoglucoisomérase* catalyse la réaction :



Avec $K_e = 2$ On en déduit que :

$$\Delta G^0' = - 8,314 \cdot 298 \cdot \ln 2 = -1.7 \text{ kJ/mol.}$$

$\Delta G^0'$ est une constante caractéristique pour chaque réaction, elle a une valeur invariable.

Exemples de ΔG° de certaines réactions

Standard Free-Energy Changes of Some Chemical Reactions
at pH 7.0 and 25 °C (298 K)

Reaction type	ΔG°	
	(kJ/mol)	(kcal/mol)
Hydrolysis reactions		
Acid anhydrides		
Acetic anhydride + H ₂ O \longrightarrow 2 acetate	-91.1	-21.8
ATP + H ₂ O \longrightarrow ADP + P _i	-30.5	-7.3
ATP + H ₂ O \longrightarrow AMP + PP _i	-45.6	-10.9
PP _i + H ₂ O \longrightarrow 2P _i	-19.2	-4.6
UDP-glucose + H ₂ O \longrightarrow UMP + glucose 1-phosphate	-43.0	-10.3
Esters		
Ethyl acetate + H ₂ O \longrightarrow ethanol + acetate	-19.6	-4.7
Glucose 6-phosphate + H ₂ O \longrightarrow glucose + P _i	-13.8	-3.3
Amides and peptides		
Glutamine + H ₂ O \longrightarrow glutamate + NH ₄ ⁺	-14.2	-3.4
Glycylglycine + H ₂ O \longrightarrow 2 glycine	-9.2	-2.2
Glycosides		
Maltose + H ₂ O \longrightarrow 2 glucose	-15.5	-3.7
Lactose + H ₂ O \longrightarrow glucose + galactose	-15.9	-3.8
Rearrangements		
Glucose 1-phosphate \longrightarrow glucose 6-phosphate	-7.3	-1.7
Fructose 6-phosphate \longrightarrow glucose 6-phosphate	-1.7	-0.4
Elimination of water		
Malate \longrightarrow fumarate + H ₂ O	3.1	0.8
Oxidations with molecular oxygen		
Glucose + 6O ₂ \longrightarrow 6CO ₂ + 6H ₂ O	-2,840	-686
Palmitate + 23O ₂ \longrightarrow 16CO ₂ + 16H ₂ O	-9,770	-2,338

2.2. Le Second principe de la thermodynamique

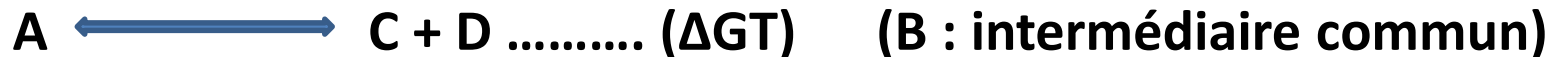
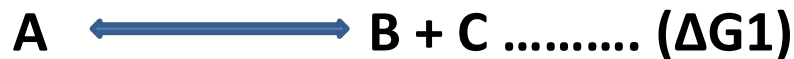
Nature additive des ΔG et couplage réactionnel

Les variations de l'énergie libre de deux réactions sont **additives**.

Ainsi, une réaction endergonique, thermodynamiquement défavorable peut être couplée à une réaction exergonique, thermodynamiquement favorable.

Conditions: *la somme de leurs ΔG doit être négative.

*présence d'un intermédiaire commun.



$$\Delta G_T = \Delta G_1 + \Delta G_2$$

$$\Delta G_T < 0$$

2.2. Le Second principe de la thermodynamique

Nature additive des ΔG et couplage réactionnel

Exemple de la première réaction de la glycolyse :



$\Delta G^{0'} 1 = + 3 \text{ kcal/mol}$ (endergonique)



$\Delta G^{0'} 2 = -7 \text{ kcal/mol}$ (exergonique)



$\Delta G^{0'} = - 4 \text{ kcal/mol}$



Réaction possible

II. Le potentiel d'oxydoréduction

II. Le potentiel d'oxydoréduction

- L'organisme est en équilibre dynamique constant. Plusieurs voies métaboliques sont empruntées sous forme de séries de réactions enzymatiques successives.
- La plupart des réactions biologiques sont des réactions d'oxydoréduction impliquant un échange d'électrons (catabolisme = oxydations, anabolisme = réductions), en faisant intervenir des enzymes qui catalysent des réactions d'oxydoréduction appelées des oxydoréductases.

1/ Les réactions d'oxydoréduction

Définition : Réaction dans laquelle deux composés chimiques **s'échangent des électrons**.

- le donneur d'électrons (riche en électrons) est appelé : **Réducteur**.
- l'accepteur d'électrons (pauvre en électrons) est appelé : **Oxydant**.
- Donc le 1^{er} subit une oxydation et le 2nd une réduction.

1/ Les réactions d'oxydoréduction

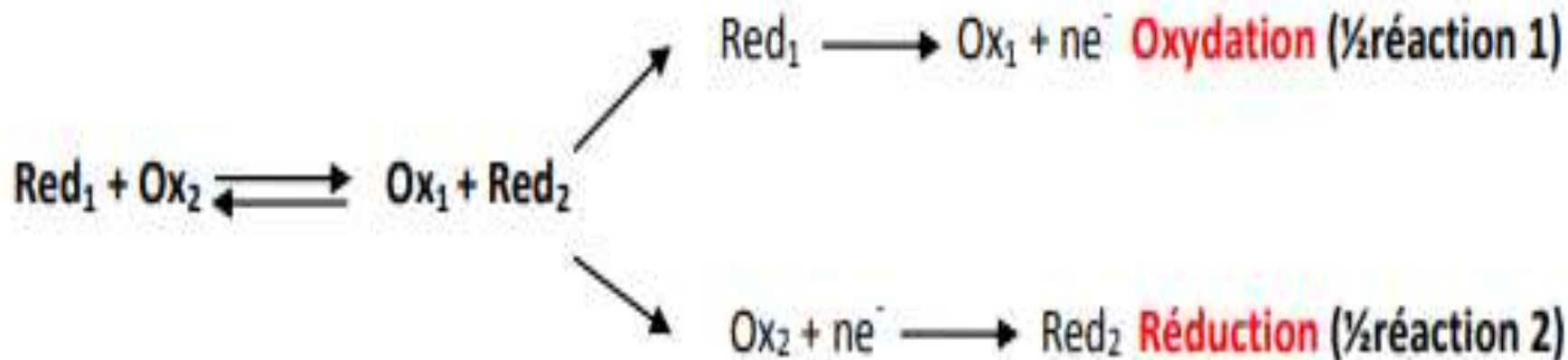
➤ Oxydation :

- C'est la perte d'électrons
- Un atome s'oxyde quand il perd un ou plusieurs électrons.
- Le réducteur subit une oxydation.

➤ Réduction :

- C'est le gain d'électrons.
- Un atome se réduit quand il gagne un ou plusieurs électrons.
- L'oxydant subit une réduction.

1/ Les réactions d'oxydoréduction

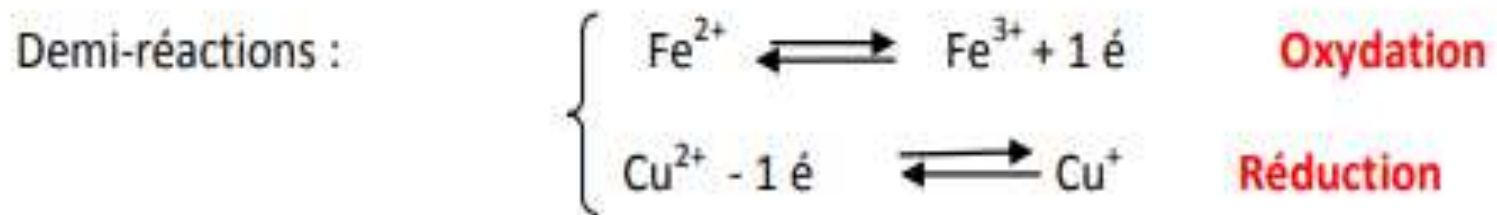
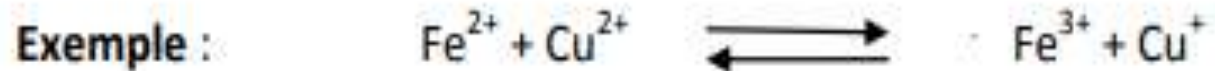


Le réducteur et l'oxydant de chaque demi réaction forment un couple redox :

1. Couple redox 1 : $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$
2. Couple redox 2 : $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$

Les électrons sont transférés spontanément d'un couple à l'autre, du réducteur le plus fort (red1) qui sera oxydé à l'oxydant le plus fort (ox2), qui sera réduit.

1/ Les réactions d'oxydoréduction



Couple redox 1 : $(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$ (Fe^{3+} est oxydant / Fe^{2+} est réducteur)

Couple redox 2 : $(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+)$ (Cu^{2+} est oxydant / Cu^+ est réducteur)

1/ Les réactions d'oxydoréduction

❖ Les différents types de transfert des électrons :

Les électrons sont transférés d'une molécule à une autre par quatre moyens :

1. Par transfert direct:



2. Sous forme d'atome d'hydrogène: (proton + électron)



3. Sous forme d'ion d'hydrure : ($\text{H}^- = 2\text{é}$, H^+).



4. Liaison avec un atome plus électronégatif : (très souvent l'oxygène).



2/Potentiel d'oxydoréduction (E)

1. Définition :

Le potentiel d'oxydoréduction (E) est défini pour chaque couple redox. Il permet de mesurer l'affinité pour les électrons. Il renseigne sur **l'aptitude** de l'oxydant à **gagner** des **électrons**, ou du réducteur à en **perdre**.

- **NB** : Potentiel d'oxydoréduction = énergie de transfert des électrons = **force électromotrice**. Exprimé en **volt** et notée E.
- Plus un système est **oxydant**, plus il est apte à capter des électrons → Plus **le potentiel redox est élevé**.
- Plus il est **réducteur** plus il a tendance à céder des électrons → plus son **potentiel redox est bas**.

2/Potentiel de réduction (E)

2. Potentiel d'oxydoréduction dans les conditions standards E_0 :

- Cette **force réductrice** est évaluée par **le potentiel redox standard** E_0 du couple par rapport à celui de l'hydrogène considéré comme potentiel de référence.
- Par convention le couple ($\frac{1}{2} \text{H}_2/\text{H}^+$) possède un **$E_0 = 0 \text{ V}$** (couple standard).
- En milieu cellulaire, le $\text{pH} = 7$, le E_0 est remplacé par **$E_0' = -0.42 \text{ V}$**
- Quand E_0' d'un couple est **inférieur (-)** à celui de l'hydrogène : le couple est **plus réducteur**.
- Lorsque E_0' d'un couple est **supérieur (+)** à celui de l'hydrogène : le couple est **plus oxydant**.

2/Potentiel de réduction (E)

En résumé :

Dans une réaction d'oxydoréduction :

- Le couple qui aura le **plus petit potentiel** redox va **s'oxyder** (donne les électrons)
- Celui qui a le **plus grand potentiel** redox **se réduit** (capte les électrons).

*Les composés **les plus réducteurs** ont le potentiel redox **(E) le plus petit** (faible affinité pour les électrons).

Exemple : $(\text{NAD}^+/\text{NADH}) = - 0.32\text{volts}$.

*Les composés **les plus oxydants** ont le potentiel redox **(E) le plus grand** (grande affinité pour les électrons).

Exemple: $(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0.816 \text{ volts}$.

TABLE 18.1 Standard reduction potentials of some reactions

Oxidant	Reductant	n	E'_0 (V)
Succinate + CO ₂	α -Ketoglutarate	2	-0.67
Acetate	Acetaldehyde	2	-0.60
Ferredoxin (oxidized)	Ferredoxin (reduced)	1	-0.43
2 H ⁺	H ₂	2	-0.42
NAD ⁺	NADH + H ⁺	2	-0.32
NADP ⁺	NADPH + H ⁺	2	-0.32
Lipoate (oxidized)	Lipoate (reduced)	2	-0.29
Glutathione (oxidized)	Glutathione (reduced)	2	-0.23
FAD	FADH ₂	2	-0.22
Acetaldehyde	Ethanol	2	-0.20
Pyruvate	Lactate	2	-0.19
Fumarate	Succinate	2	0.03
Cytochrome b (+3)	Cytochrome b (+2)	1	0.07
Dehydroascorbate	Ascorbate	2	0.08
Ubiquinone (oxidized)	Ubiquinone (reduced)	2	0.10
Cytochrome c (+3)	Cytochrome c (+2)	1	0.22
Fe (+3)	Fe (+2)	1	0.77
$\frac{1}{2}$ O ₂ + 2 H ⁺	H ₂ O	2	0.82

Plus réducteur**Plus oxydant**

Note: E'_0 is the standard oxidation–reduction potential (pH 7, 25°C) and n is the number of electrons transferred. E'_n refers to the partial reaction written as

Equation de Nernst

- Hors toutes conditions standards, le potentiel de réduction (E) d'un couple redox est donné par la formule de **NERNST** :

$$E = E'_0 + \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{[Ox]}{[réd]}$$

E'₀ : potentiel redox du couple dans les conditions standards

R : constante des gaz parfaits : 8,314 J/mol/K.

T : température absolue en degrés Kelvin (°K).

n : nombre d'électron transférés.

F : constante de Faraday : 96500 coulombs.

[Ox], [réd] : concentrations respectives de l'oxydant et du réducteur d'un couple.

3/ Relation entre potentiel d'oxydoréduction et variation d'énergie libre :

- Connaissant le E ou le E0' de deux couples redox participant à une réaction d'oxydoréduction, on peut calculer le ΔG ou $\Delta G0'$ de cette dernière.

$$\Delta G = - nF \Delta E \quad \text{ou} \quad (\Delta G0' = - nF \Delta E0')$$

Avec :

$$\Delta E = E (\text{accepteur des } e^-) - E (\text{donneur des } e^-) \text{ \{différence entre les potentiels des deux demi-réactions\}}$$

- On peut donc prévoir le sens de la réaction et sa spontanéité

3/ Relation entre potentiel d'oxydoréduction et variation d'énergie libre :

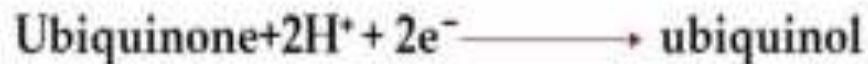
- Une réaction d'oxydoréduction est favorisée dans le sens des potentiels redox croissants, les électrons passent du couple redox ayant le potentiel redox le plus faible (le plus fort réducteur) vers celui dont le potentiel redox est le plus élevé (le plus fort oxydant).
- Si : $\Delta E^0' < 0$, alors $\Delta G^0' > 0$: la réaction **n'est pas spontanément possible** (il faut un apport énergétique).
- Si : $\Delta E^0' > 0$, alors $\Delta G^0' < 0$: la réaction est **spontanément possible**.
- Une réaction **spontanée** présente une variation de l'énergie libre négative ($\Delta G < 0$) et de ce fait une variation de potentiel positive ($\Delta E > 0$).

Exemple de calcul de $\Delta G_0'$ d'une réaction d'oxydoréduction

$\text{NAD}^+/\text{NADH}, \text{H}^+$ (1) $E_0' = -0,32 \text{ V}$ (1) « plus réducteur ».

Ubiquinone/ubiquinol (2) $E_0' = +0,1 \text{ V}$ (2)

❑ Les demi-réactions



❑ La réaction d'oxydoréduction :



$$\Delta E_0' = E_0'(2) - E_0'(1) = +0,1 - (-0,32) = 0,42 \text{ V}$$

$$\Delta G_0' = -n F \Delta E_0' = -2 \times 96500 \times 0,42 = -81060 \text{ joules/mol}$$

4. Les enzymes d'oxydoréduction

Les réactions d'oxydoréduction sont catalysées par des enzymes : oxydoréductases.

1. Oxydases :

Catalysent des réactions où l'oxygène est l'accepteur final d'électrons.



Ex : Glutathion oxydase.

2. Peroxydases :

Sont des oxydoréductases qui catalysent l'oxydation d'un substrat en présence du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). La réaction globale est de type:



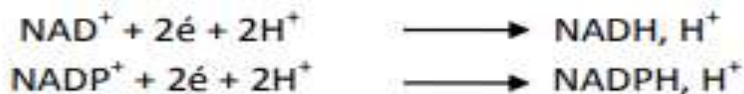
- Dans l'organisme, les peroxydases décomposent, en particulier, les composés peroxydes toxiques.

4. Les enzymes d'oxydoréduction

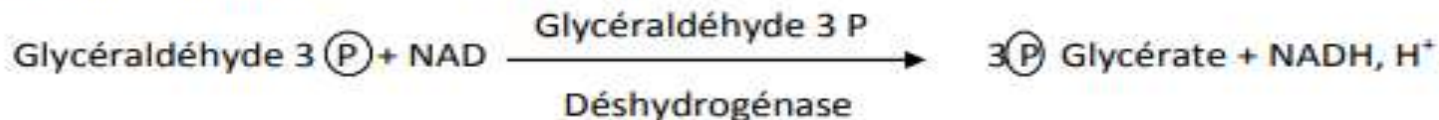
3. Déshydrogénases :

- catalysent des réactions d'oxydoréduction où l'accepteur final n'est pas l'oxygène.
- Utilisent des coenzymes qui sont des transporteurs d'électrons.
- On trouve :

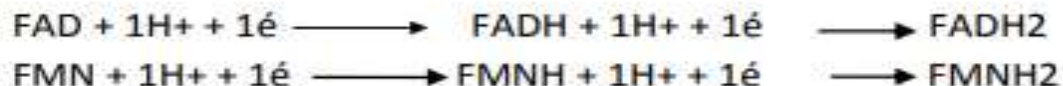
a) **Les déshydrogénases à NAD ou NADP** : transfère un ion hydrure H^- (H^+ , 2e^-)



Exemple : (glycolyse \longrightarrow cytoplasme)



b) **Les déshydrogénases à FAD ou FMN** :



Exemple : β oxydation



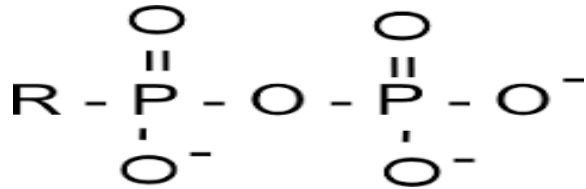
III. L' ATP et les composés riches en énergie.

III. ATP et les composés riches en énergie

- les composés riches en énergie ou les **molécules a haut potentiel énergétique** sont des molécules qui ont **des liaisons** dont l'hydrolyse libère beaucoup d'énergie. ($\Delta G'^0 < 0$)
- Ils possèdent une liaison très facilement hydrolysable appelée **liaison riche en énergie** représentée par le signe ~
- Ce sont des substrats de **réactions couplées** au cours desquelles l'énergie libre reçue au cours de la rupture d'une liaison spécifique, est utilisée pour la synthèse d'un autre substrat. (**Réaction de couplage**)

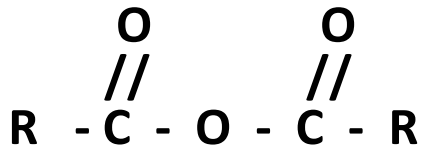
1. Les différents types de liaisons riches en énergie :

1. Liaison anhydride phosphorique



- **Exemple :** ATP adénosine triphosphate

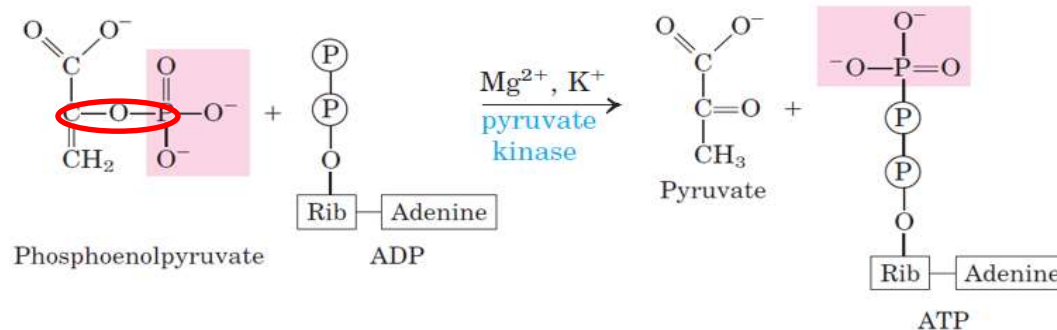
2. Liaison anhydride d'acide



- **Ex :** 1,3.bisphosphoglycérate $\Delta G0' = - 49 \text{ kJ/mol}$

1. Les différents types de liaisons riches en énergie :

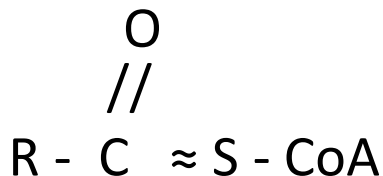
3. Liaison éno! phosphate



- **Ex : Phosphoénolpyruvate**

$$\Delta G0' = - 62 \text{ kJ/mol}$$

4. Liaison thioester



- **Ex : acéty! CoA $\Delta G0' = - 31 \text{ kJ/mol}$**

Principaux composés riches en énergie

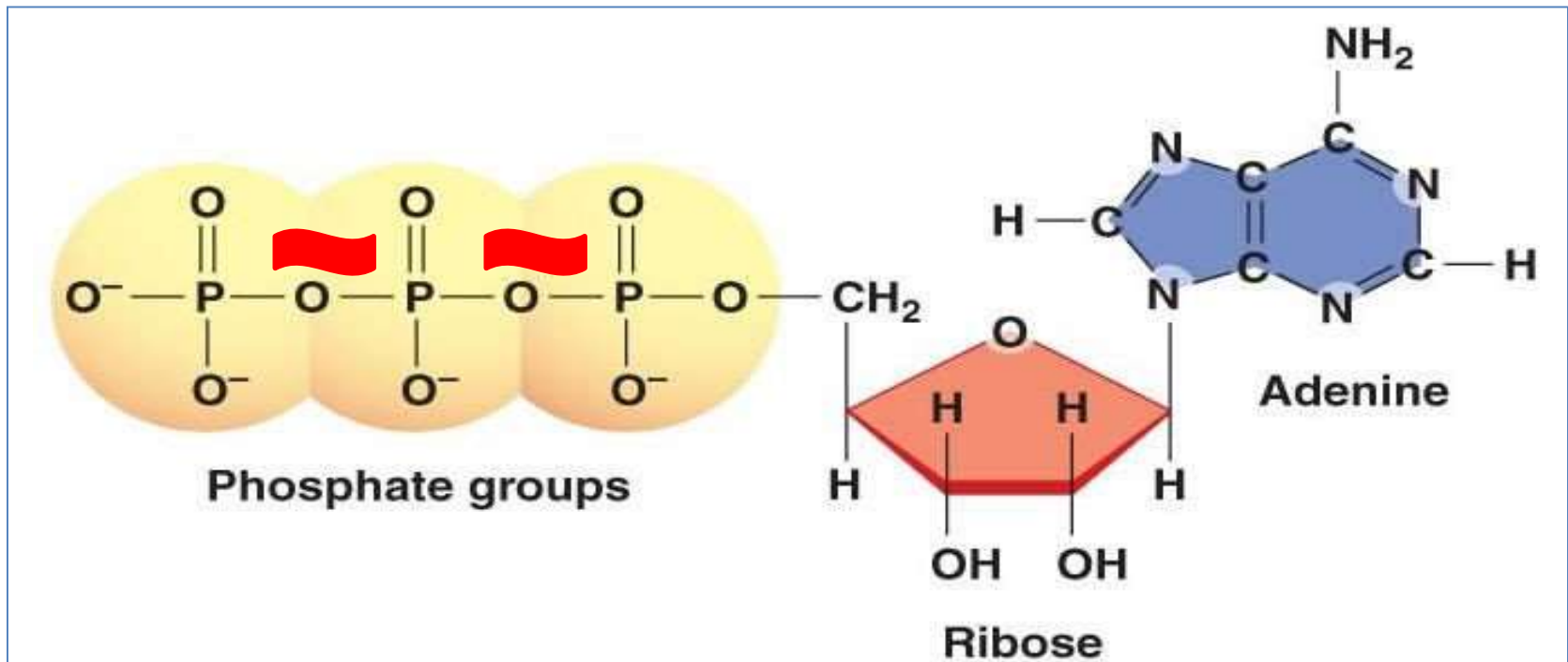
COMPOSES	$\Delta G^{\circ'}$ kJ /mol	$\Delta G^{\circ'}$ kcal / mol
Phosphoénolpyruvate	- 61.9	- 14.8
Carbamoyl phosphate	- 51.4	- 12.3
1, 3-bisphosphoglycérate	- 49.3	- 11.8
Créatine phosphate	- 43.1	- 10.3
ATP → ADP+ Pi	- 30.5	- 7.3
ADP → AMP+Pi	- 27.6	- 6.6
Pyrophosphate	- 27.6	- 6.6
Glucose 1phosphate	- 20.9	- 5.0
Fructose 6phosphate	- 15.9	- 3.8
Glycérol 3-phosphate	- 9.2	- 2.2

2. L'adénosine triphosphate : ATP

2.1. Structure:

L'ATP est un nucléotide constitué de :

- Base azotée purique : **Adénine**.
- β .D ribose.
- 3 Groupements phosphates (α , β , γ)
- 2 Liaisons riches en énergie (liaisons anhydrides phosphoriques).

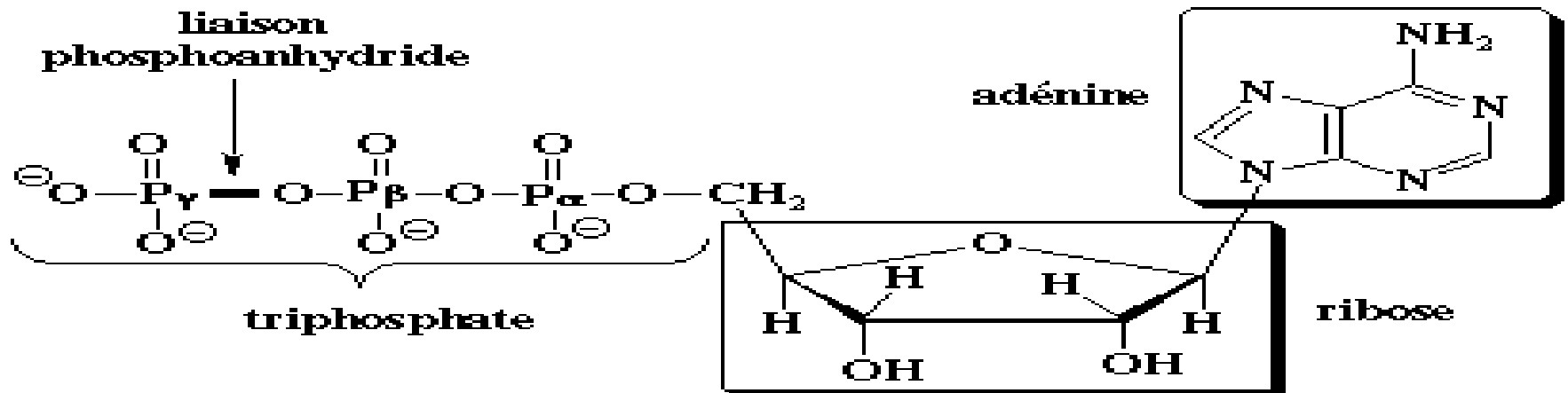


2. L'adénosine triphosphate : ATP

2.1. Structure:

- **L'adénine** est liée au **ribose** par une **liaison N glycosidique** pour donner l'adénosine.
- Les **3 groupements phosphates** sont liés à l'adénosine par une **liaison ester**.
- Les fonctions **(OH)** des acides phosphoriques sont fortement **ionisées** au PH **physiologique**.

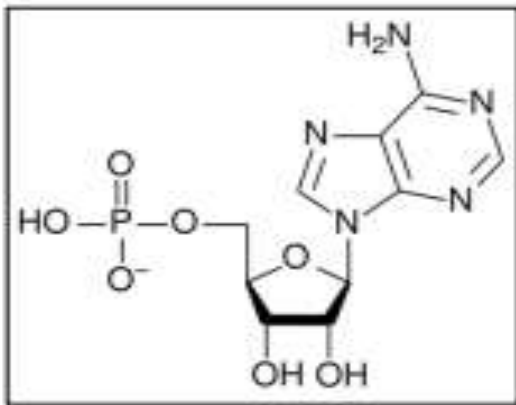
ATP : adénosine 5'-triphosphate



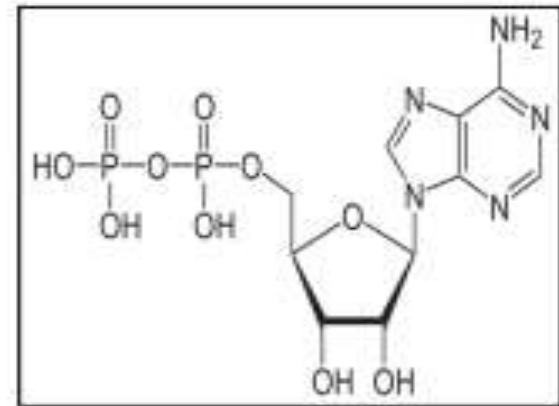
2. L'adénosine triphosphate : ATP

2.1. Structure:

- NB** : Il existe des formes **mono phosphoriques** et **di phosphoriques** de l'adénosine.

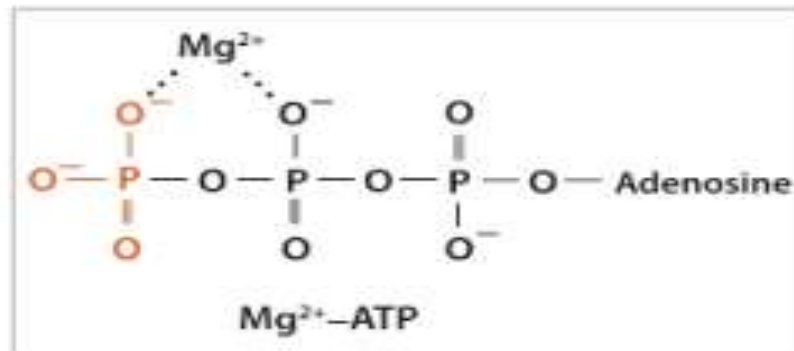


Adénosine monophosphate (AMP)



Adénosine di phosphate (ADP)

Remarque : La forme active de l'ATP est un complexe **ATP- Mg²⁺**



2. L'adénosine triphosphate : ATP

2.2. Rôles de l'ATP:

- Son rôle principal est de donner **l'énergie nécessaire** aux réactions métaboliques endergoniques par hydrolyse de ses liaisons riches en énergie.
- Donneur de **groupements phosphates**.
- Il représente l'un des matériaux de construction nécessaire pour la synthèse des **acides nucléiques**.

2. L'adénosine triphosphate : ATP

2.3. Hydrolyse de l'ATP:

L'ATP est doublement riche en énergie:

- Dans certaines réactions, elle perd un phosphore et devient ADP.
- Dans d'autres, deux phosphores et devient AMP.

- $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ADP} + \text{Pi} + \text{H}^+ \quad \Delta G^{\circ'} = - 30.5 \text{ KJ/mole } (-7.3\text{Kcal/mole}).$
- $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{AMP} + \text{PPi} + \text{H}^+ \quad \Delta G^{\circ'} = - 32.2 \text{ KJ/mole } (-7.7\text{Kcal/mole}).$

2. L'adénosine triphosphate : ATP

Exemple : réaction catalysée par l'hexokinase

- $\text{Glu} + \text{Pi} \rightarrow \text{GLU 6 P} + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta G^{\circ'1} = 13.8 \text{ KJ/mole}$
(réaction **endergonique**)
- $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ADP} + \text{Pi} + \text{H}^+$ $\Delta G^{\circ'2} = - 30,5 \text{ KJ/mole}$
(réaction **exergonique**)
- **Couplage entre les 2 réactions :**
 $\text{Glu} + \text{ATP} \longrightarrow \text{Glu 6 P} + \text{ADP}$
 $\Delta G^{\circ'} = \Delta G^{\circ'1} + \Delta G^{\circ'2} = 13.8 - 30.5 = - 16.7 \text{ KJ/mole}$
- $\Delta G^{\circ'}$ de la réaction catalysée par l'hexokinase = - 16.7 KJ/mole \rightarrow
Réaction **exergonique irréversible**.

2. L'adénosine triphosphate : ATP

2.4. Synthèse de l'ATP:

- L'ATP est synthétisé par phosphorylation de l'ADP:



- C'est une réaction endergonique qui nécessite un apport d'énergie.

2. L'adénosine triphosphate : ATP

2.4. Synthèse de l'ATP:

Il existe deux modes de phosphorylation différents :

- Les réactions de phosphorylation liées au substrat :
- C'est un couplage entre la réaction de synthèse de l'ATP (endergonique) et une réaction d'hydrolyse d'une molécule riche en énergie (exergonique).
On note que $\Delta G^{\circ'}$ de ces molécules riches en énergie $> \Delta G_p$ (ΔG de phosphorylation) de l'ATP ;
- Elles ont lieu en aérobiose et en anaérobiose ;
- Ce mode produit moins de 10% de l'ATP cellulaire.

• **Ex :**



$$\Delta G^{\circ'} = -62 \text{ kJ/mole}$$



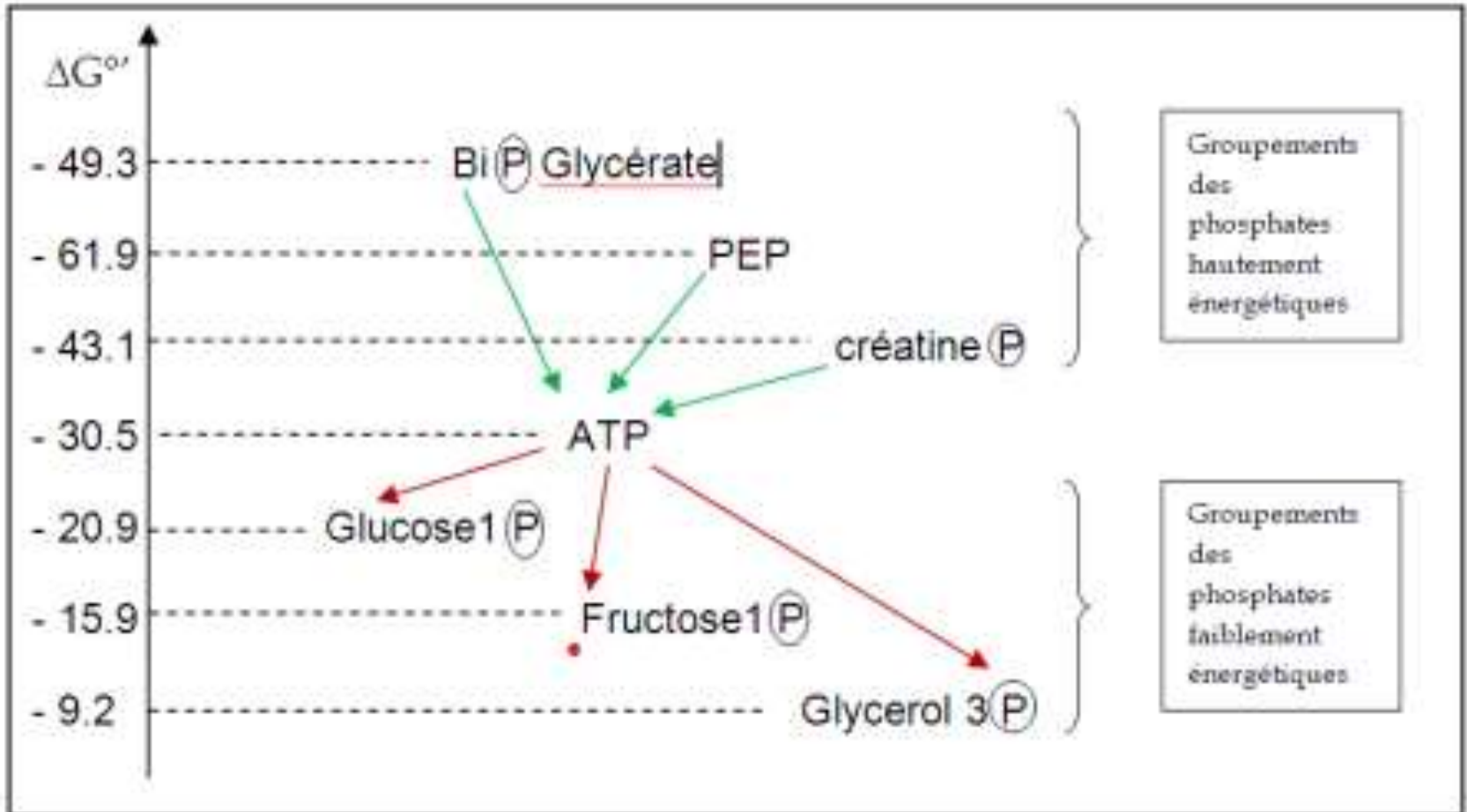
$$\Delta G^{\circ'} = +30,5 \text{ kJ/mole}$$



$$\Delta G^{\circ'} \text{ globale} = -31,5 \text{ kJ/mole}$$

2. L'adénosine triphosphate : ATP

2.4. Synthèse de l'ATP:



2. L'adénosine triphosphate : ATP

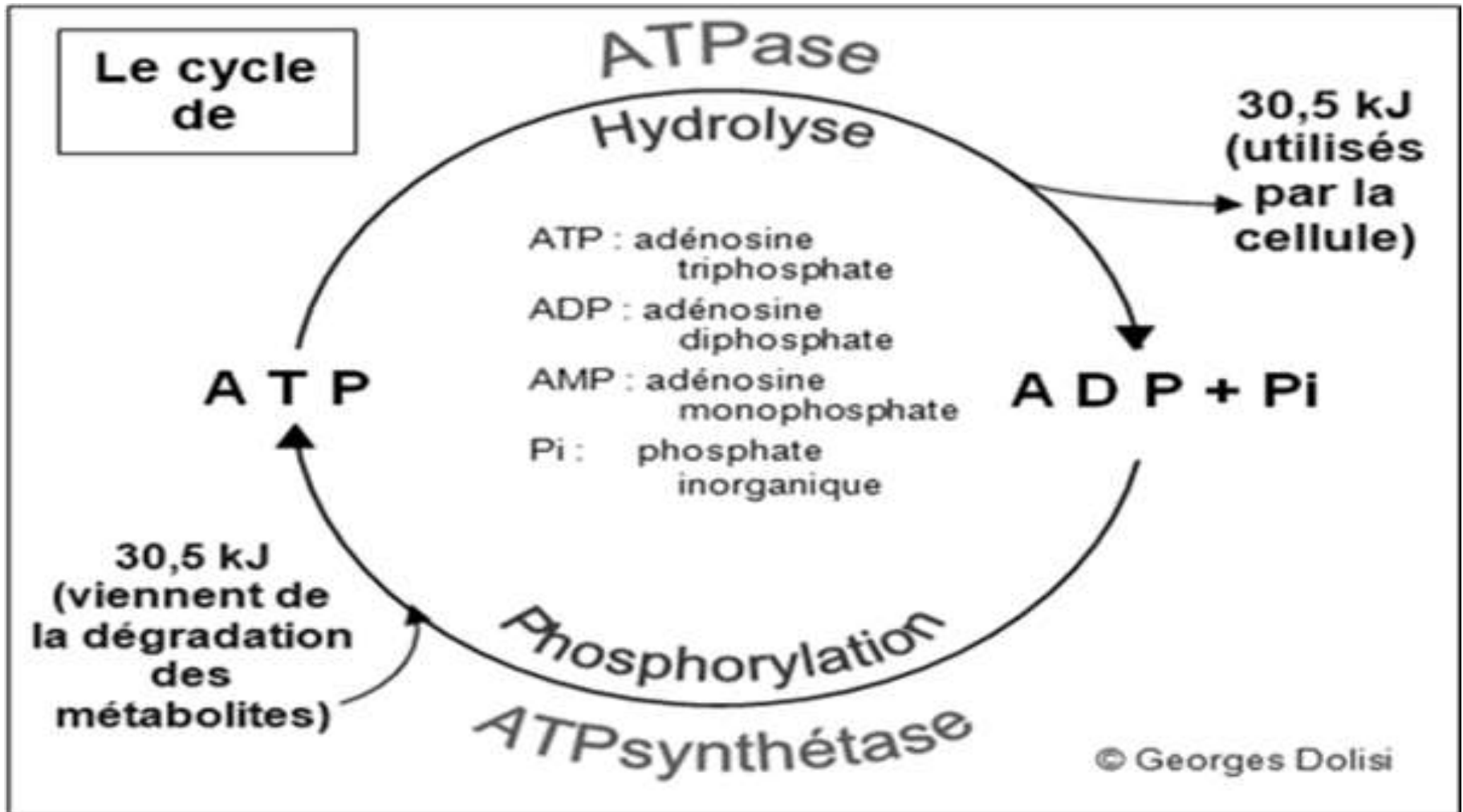
2.4. Synthèse de l'ATP:

-Les oxydations phosphorylantes :

- Elles réalisent un couplage entre oxydation et phosphorylation en utilisant l'énergie créée par un gradient de protons de part et d'autre de la membrane interne mitochondriale.
- Elles ne peuvent avoir lieu qu'en aérobiose ;

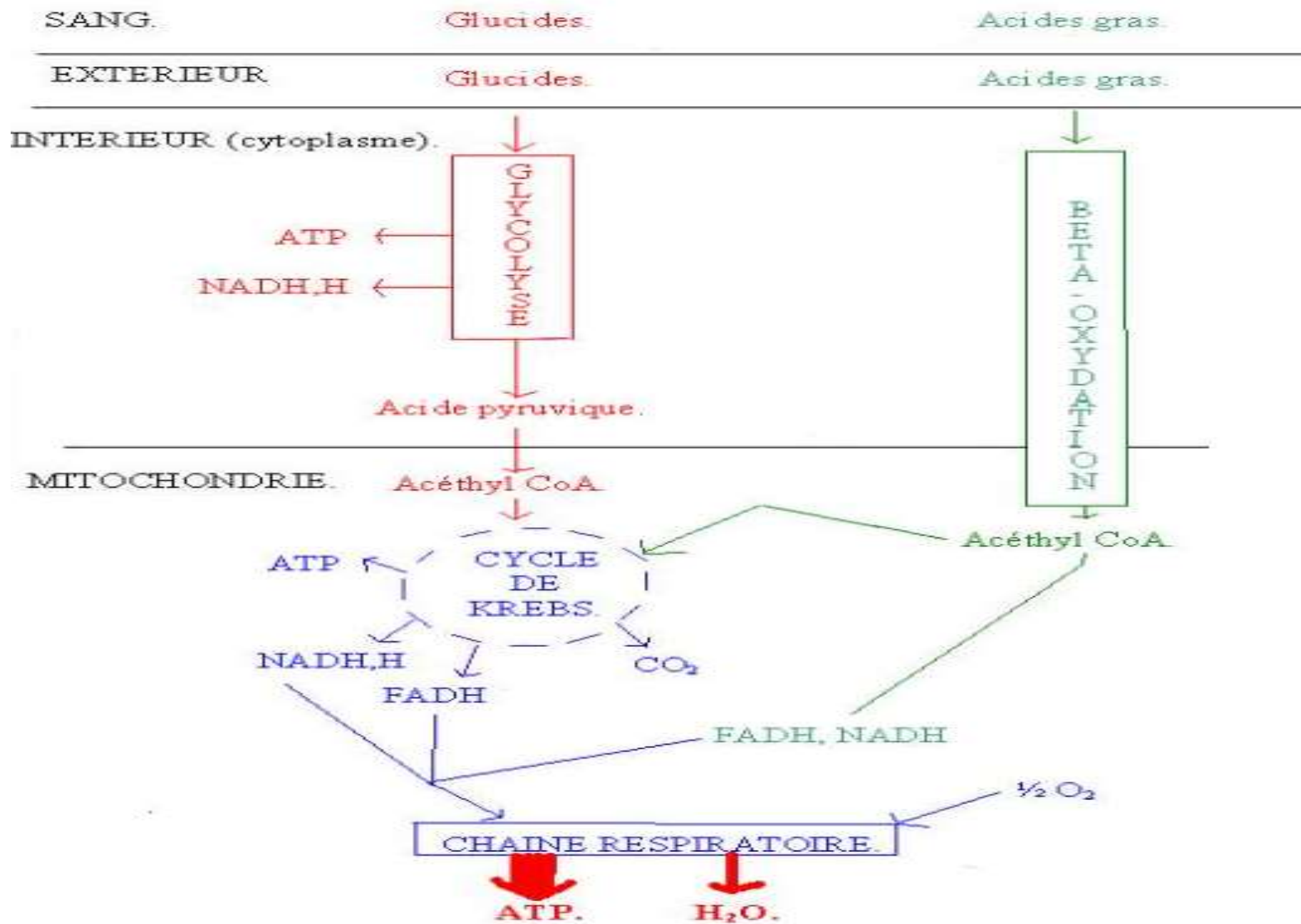
Elles contribuent à la formation de plus de 90% de l'ATP cellulaire.

L'adénosine triphosphate : ATP



VI. La Chaîne Respiratoire Et La Phosphorylation Oxydative

- Les différentes réactions du **catabolisme** des **lipides**, **glucides** et parfois les **protéines** (glycolyse, β oxydation des acides gras, catabolisme des acides aminés, cycle de Krebs) enlèvent aux substrats des atomes d'hydrogène (**protons+ électrons**) qui sont pris en charge par les coenzymes **NAD et FAD**.
- La réoxydation des NADH,H⁺ et FADH₂ produits, est indispensable à l'entretien du catabolisme. Cette **réoxydation** est couplée à la **synthèse de l'ATP** par un processus appelé **phosphorylation oxydative** ou **oxydations phosphorylantes** (dénomination plus appropriée car les oxydations précèdent la phosphorylation).



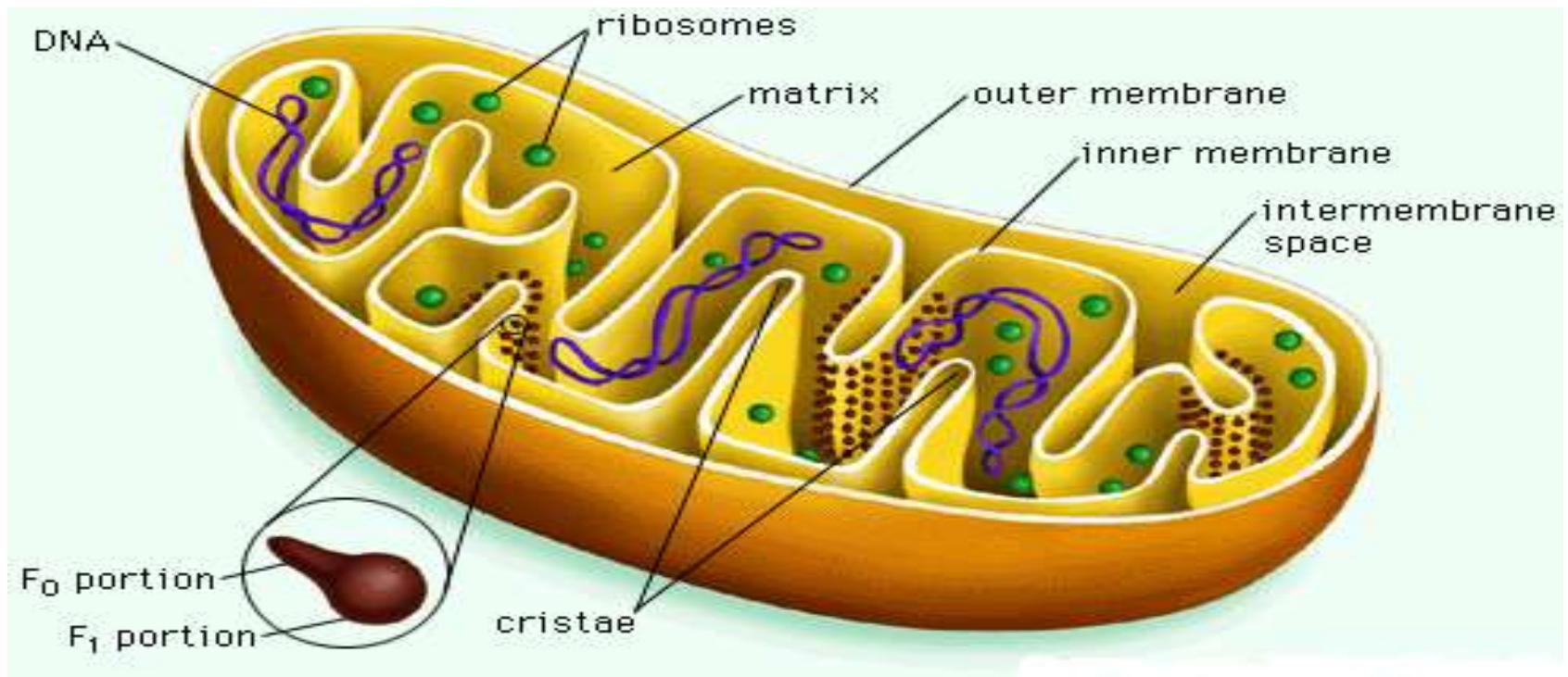
1. Définition

La phosphorylation oxydative est le **processus** permettant la **phosphorylation de l'ADP en ATP** grâce à **l'énergie libérée** par l'oxydation de donneurs d'électrons par la chaîne respiratoire.

- Ce processus assure :
 - La **réoxydation** des coenzymes **NADH,H+** et **FADH₂**, transporteur des équivalents réducteurs issus des réactions d'oxydations du catabolisme.
 - le **transfert des électrons** jusqu'à l'**oxygène** et la **récupération de l'énergie libérée** au cours du transfert sous forme **d'ATP**.

2. Localisation

- La phosphorylation oxydative s'effectue dans les mitochondries au niveau de la **chaîne respiratoire** qui est localisée dans la membrane mitochondriale interne.



3. La chaîne respiratoire mitochondriale (CRM)

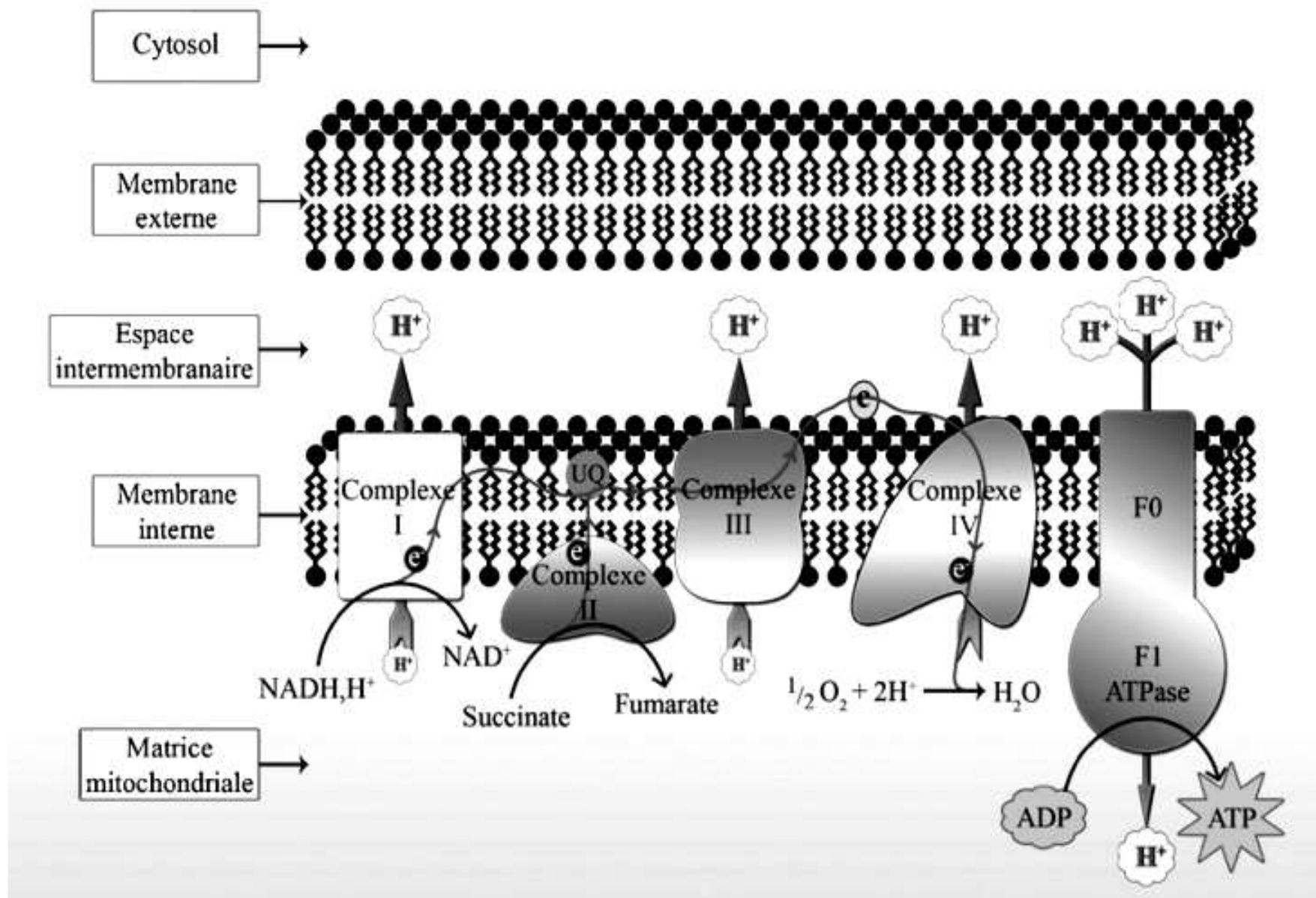
3.1. Composants de la CRM :

La chaîne respiratoire comprend :

- **04 complexes enzymatiques fixes (I, II, III, IV):**
 - Formés de protéines intégrales enchâssées dans la membrane mitochondriale interne, s'enchainent dans un ordre précis. (le complexe II étant à la surface matricielle).
 - Contiennent des groupements d'oxydoréduction capables d'échanger 1 ou 2 électrons (FAD, FMN, protéine à centre fer-souffre et les cytochromes)
- **02 transporteurs mobiles d'électrons :**
 - **Coenzyme Q (Ubiquinone):** diffuse du complexe I et II vers le complexe III.
 - **Cytochrome c:** mobile entre le complexe III et IV.

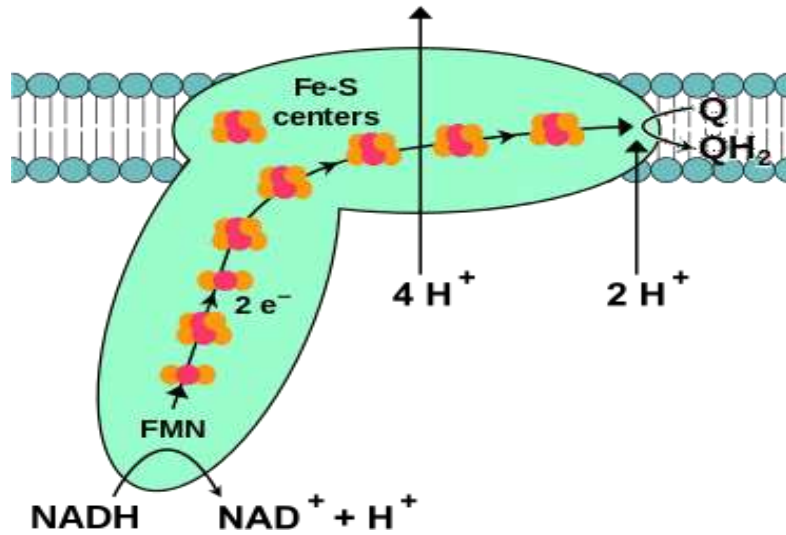
Remarque:

- Les cytochromes : protéines possédant un noyau héménique (fer+ porphyrine).

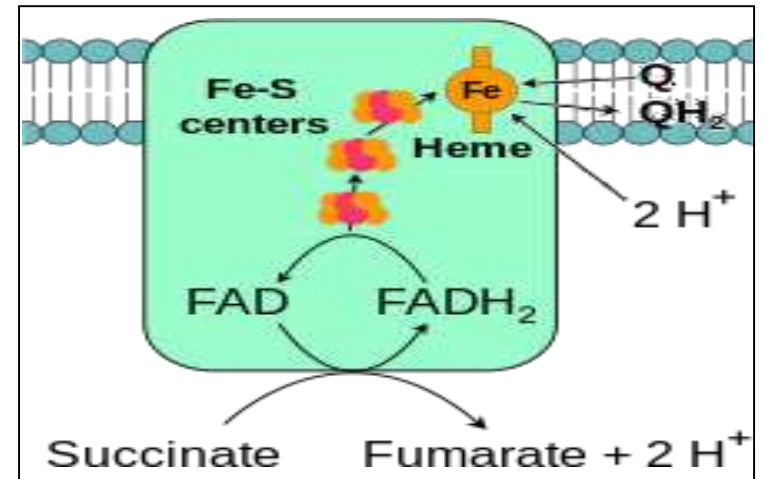


	Nom	Composants	Réaction catalysée
Complexe I	NADH Coenz Q oxydoréductase. NADH DHase	•1 FMN •5 à 8 centres Fe -S	Transfert de 2 e du NADH,H au CoenzQ.
Complexe II	Succinate Coenz Q oxydoréductase Succuinate Dhase (6 ^{ème} R° du cycle de Krebs)	• 1FAD • Centres Fe-S	Accepte 2 é du succinate et réduction du coenzyme Q en QH ₂ .
Complexe III	Coenzyme Q -Cytochrome c Oxydoréductase	•1 centres Fe-S •2 Cytochrome b •Cytochrome c	Transfert des é du coenzyme Q au cytochrome c.
Complexe IV	Cytochrome c Oxydase	•Cytochrome a •Cytochrome a3 •2.Prt à cuivre	Transfert des é du cytochrome c à l'oxygène.

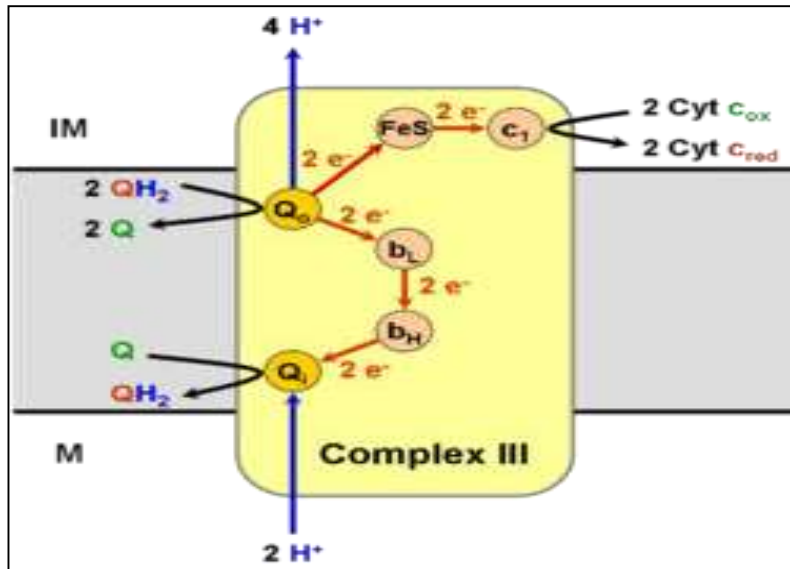
Complexe I



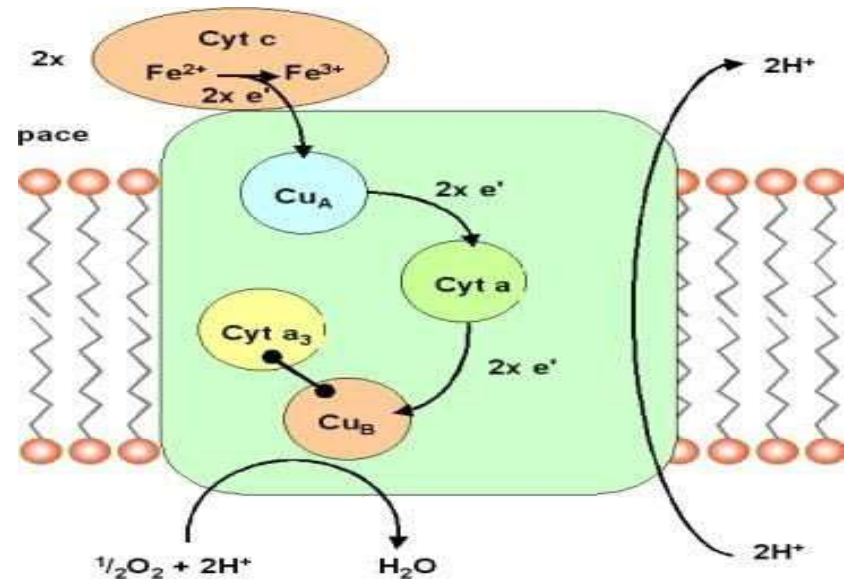
Complexe II



Complexe III

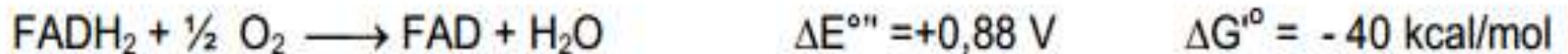
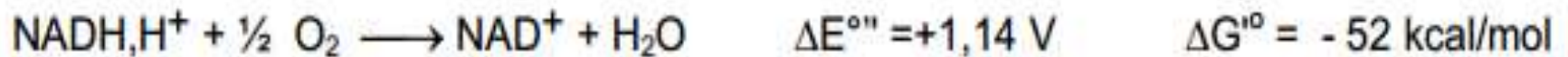


Complexe IV



3.2.Fonctionnement de la chaine respiratoire (Mécanisme de transfert d'électrons)

- Le transport des électrons implique l'arrachement des atomes d'hydrogènes des substrats oxydables (NADH,H et FADH₂) ; ces atomes d'hydrogènes pénètrent alors dans la chaine de transfert des électrons après être dissocié en proton (H⁺) et en électron (e⁻).
- La **direction du flux d'électrons** le long de la chaine respiratoire est déterminée par le **potentiel d'oxydo-réduction**.
- La variation d'énergie libre d'oxydation du NADH,H⁺ et de FADH₂ est:



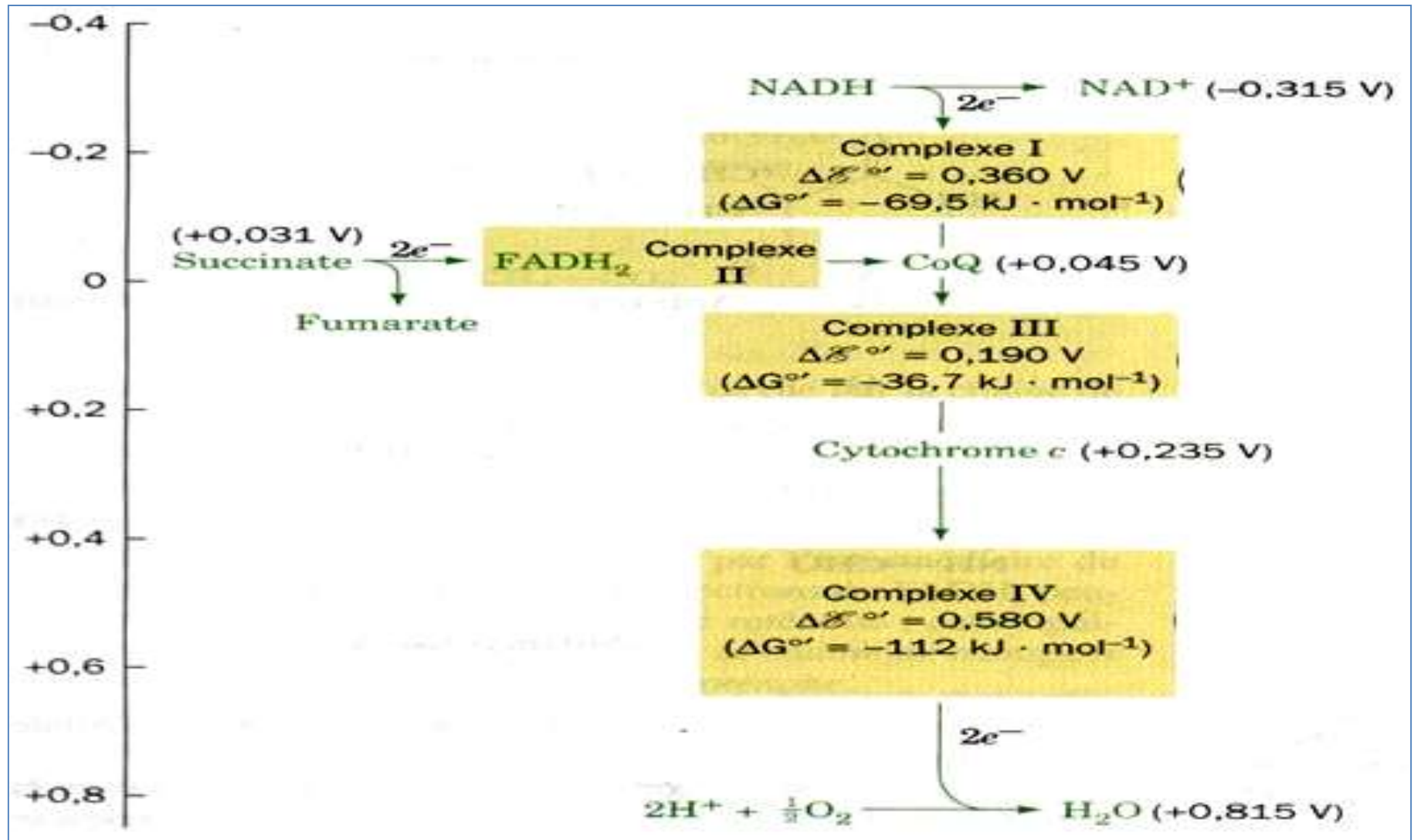
3.2.Fonctionnement de la chaine respiratoire (Mécanisme de transfert d'électrons)

- L'énergie libérée par l'oxydation de ces 2 cofacteurs réduits est utilisée pour la production d'ATP.
- L'accepteur ultime des équivalents réducteurs est l'oxygène (O_2). Ils réagissent avec celui-ci et avec les protons, ce qui conduit à la formation d'eau (H_2O).
- Les variations brusques de potentiel et de l'énergie libre → Destruction de la cellule.
- Pour s'en protéger → MEV d'une séquence de groupes de transporteurs.
- Les électrons se déplacent de façon fragmentée en suivant l'ordre croissant du potentiel redox E^0 .

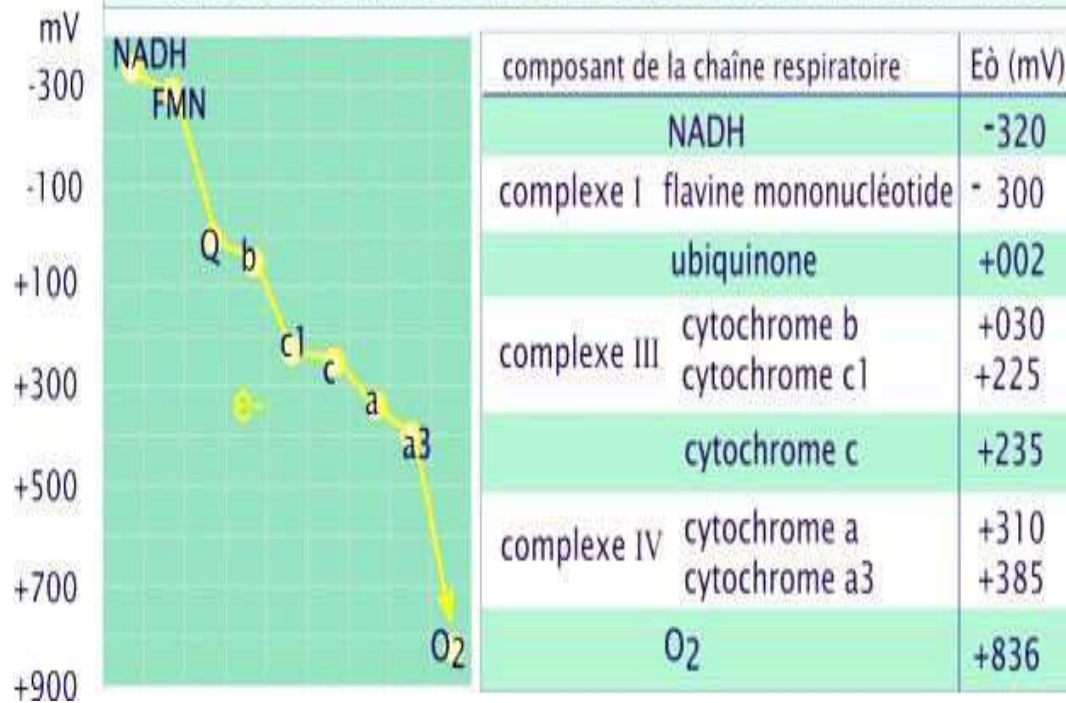
le potentiel redox des couples intervenant dans la chaine respiratoire

Couple Réd-Ox	Potentiel Réd-Ox (E°)
$\text{NADH}^+/\text{NADH},\text{H}^+$	-0,32 V
FMN/FMNH_2	-0,30 V
FAD/FADH_2	-0,05 V
Q/QH_2	+0,04 V
$\text{cyto b Fe}^{3+}/\text{cyto b Fe}^{2+}$	+0,07 V
$\text{cyto c1 Fe}^{3+}/\text{cyto c1 Fe}^{2+}$	+0,22 V
$\text{cyto c Fe}^{3+}/\text{cyto c Fe}^{2+}$	+0,25 V
$\text{cyto a Fe}^{3+}/\text{cyto a Fe}^{2+}$	+0,29 V
$\text{cyto a3 Fe}^{3+}/\text{cyto a3 Fe}^{2+}$	+0,55 V
$\frac{1}{2}\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	+0,82 V

Schéma du transfert des électrons dans la CRM

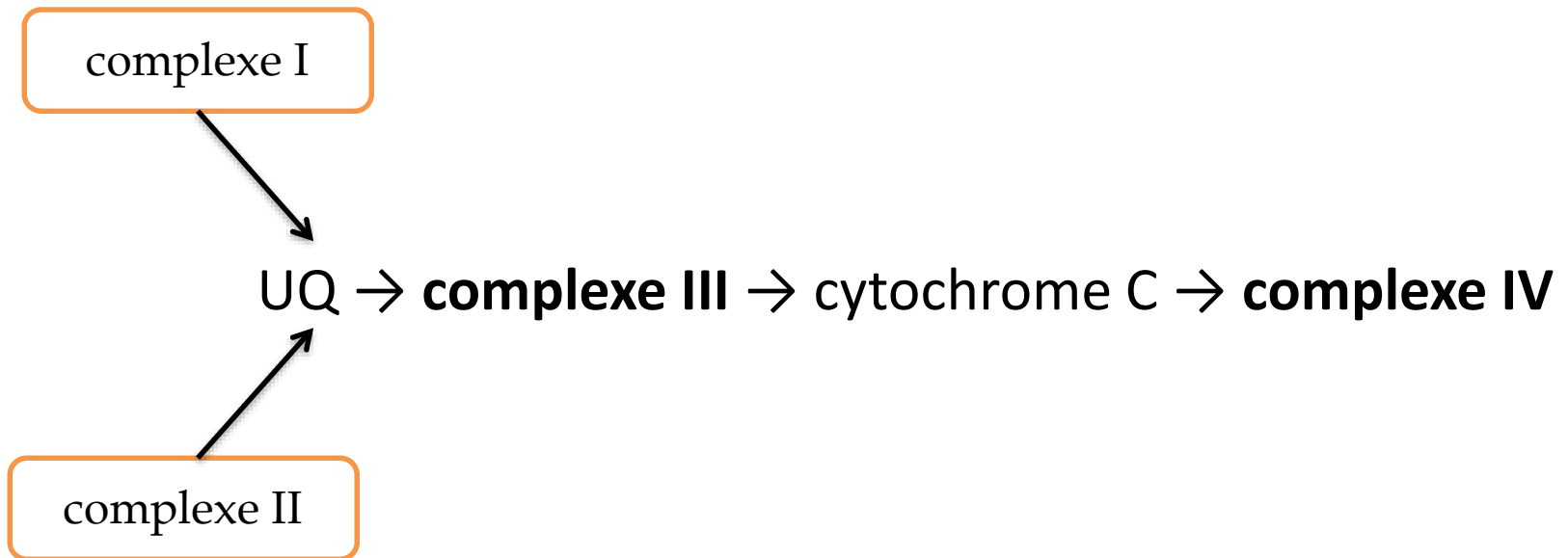


les potentiels d'oxydo-réduction des composants de la chaîne respiratoire

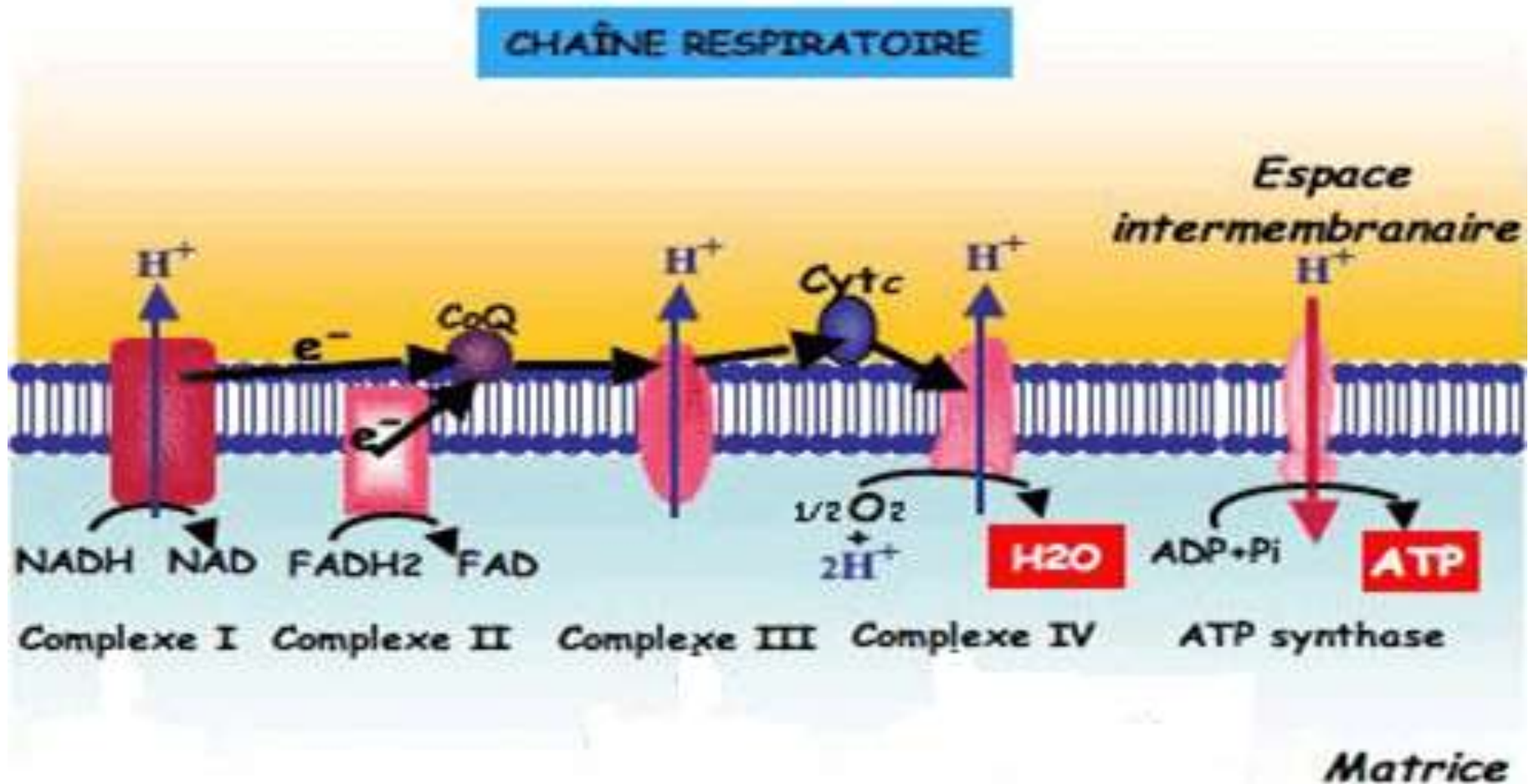


3.2.Fonctionnement de la chaine respiratoire (Mécanisme de transfert d'électrons)

- Deux chemins principaux pour les électrons au sein de la chaîne respiratoire :



Mécanisme de transfert d'électrons

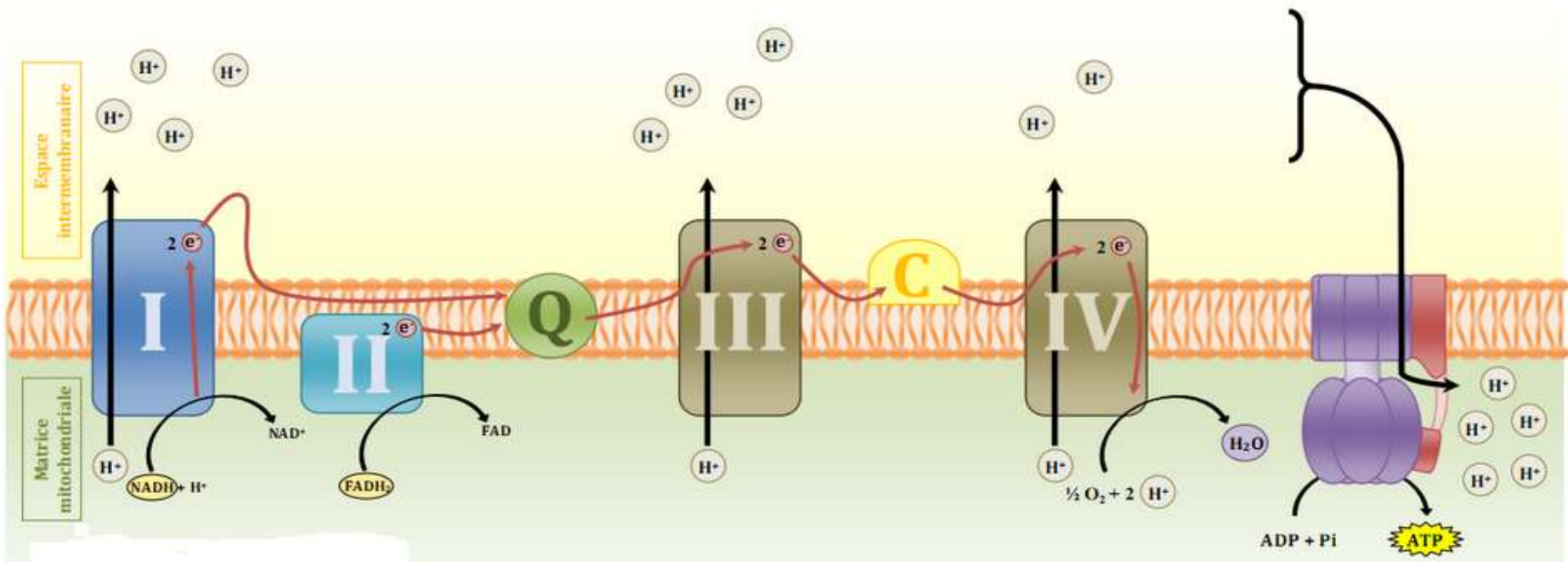


3.2.Fonctionnement de la chaine respiratoire (Mécanisme de transfert d'électrons)

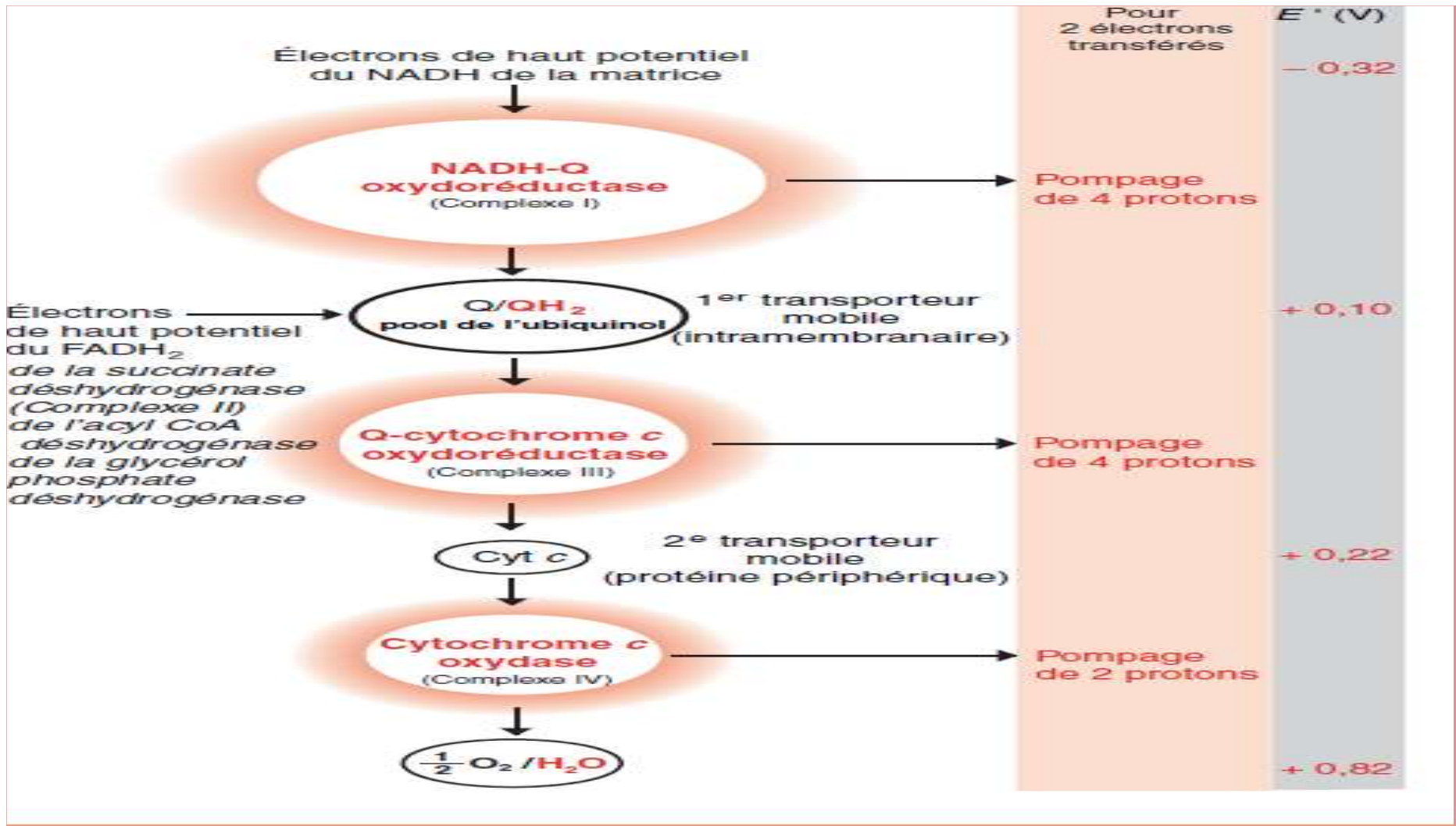
- **Le complexe I** reçoit les équivalents réducteurs du **NADH,H⁺** et les passe au **coenzyme Q**, via le FMN et les protéines à centre fer-Soufre.
- **Le complexe II** reçoit les équivalents réducteurs du **FADH₂** et les passent au **coenzyme Q** via les protéines Fer-Souffre.
- **Le complexe III** reçoit les équivalents réducteurs du **coenzyme Q** réduit (par le complexe I et II) et les passe au **cytochrome c** via les cytochromes b et les atomes Fer-Souffre.
- **Le complexe IV** reçoit les équivalents réducteurs du **cytochrome c** et les passe à **l'oxygène** moléculaire, via les cytochromes a et a₃ ainsi que les deux ions du cuivre.

3.2.Fonctionnement de la chaine respiratoire (Bilan du transfert d'électrons)

- Les complexes I, III et IV sont des **pompes à protons**, le flux d'électrons à travers ces complexes s'accompagne d'un passage des protons de la matrice vers l'espace inter-membranaire.
- La réduction de **NADH, H⁺** permet le passage de **10 protons** et **FADH₂** de **6 protons**.



Bilan du transfert d'électrons



4. Mécanisme de la phosphorylation oxydative :

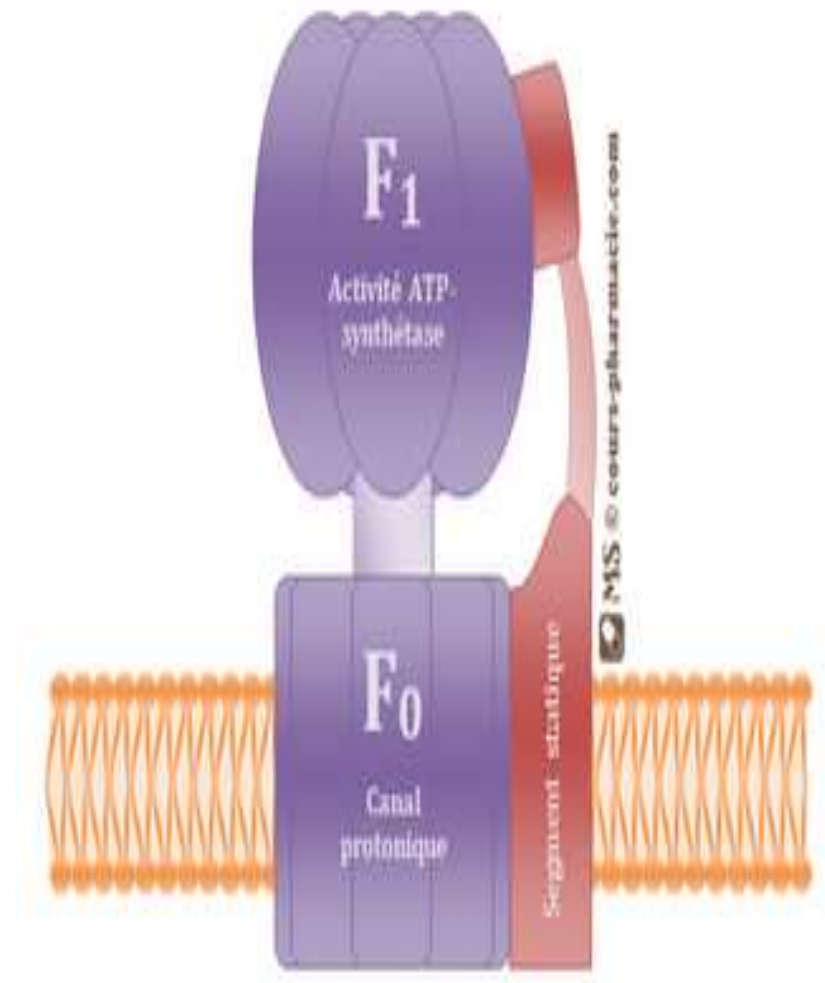
- La phosphorylation oxydative (ou oxydations phosphorylantes) désigne le **processus** par lequel l'ATP est formé lorsque des électrons sont transférés du NADH ou du FADH₂ au dioxygène par une série de transporteurs d'électrons.

4. Mécanisme de la phosphorylation oxydative : « la théorie chimio-osmotique de MITCHELL »

- ✓ Selon **MITCHELL** (Prix Nobel en 1978) l'énergie générée par le flux de protons et le mécanisme de phosphorylation reposerait sur un gradient de protons à l'origine de la création de l'énergie sous forme d'ATP.
- ✓ Les protons accumulés dans l'espace inter-membranaire créant un gradient électrochimique vont chercher à rejoindre la matrice, c'est la force proton motrice ;
- ✓ La membrane interne mitochondriale est imperméable aux protons, seuls les canaux de **l'ATP synthase « complexe V »** le sont.

L'ATP synthase = complexe V

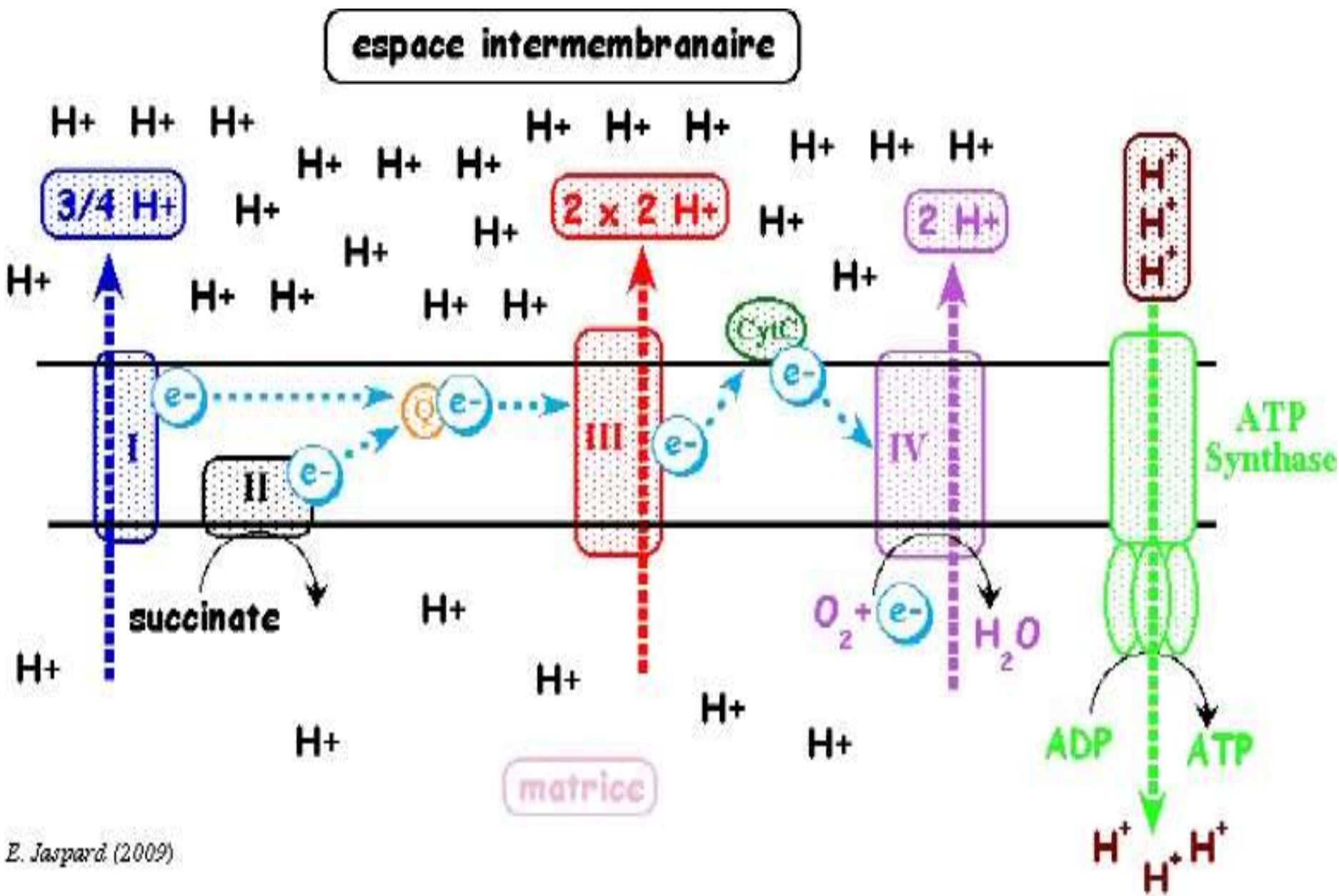
- **Pompe ionique inversée :**
passage des protons dans le sens de gradient
- **Sous unité F_0 :**
intra-membranaire, c'est le canal protonique.
- **Sous unité F_1 :**
baigne dans la matrice, et possède l'activité ATP synthase.



L'ATP synthase

- Le passage de proton à travers le canal (S/U F₀) entraîne un changement de conformation de la sous unité F₁ et phosphorylation de l'ADP en ATP.
- Le pompage de **3 protons** est nécessaire pour la phosphorylation de 1 ADP:
- $\text{NADH, H}^+ \rightarrow 10 \text{ H}^+ \rightarrow 3 \text{ ATP}$
- $\text{FADH}_2 \rightarrow 6 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ ATP}$

NB : l'ATP formé est transporté hors de la mitochondrie par l'**ADP-ATP translocase** pour couvrir les besoins de la cellule.



E. Jaspard (2009)

Figure : transfert d'électrons couplé à la phosphorylation oxydative

Conclusion

- L'organisme vivant est le siège de différentes échanges énergétiques. En effet, chaque être vivant a besoin d'énergie afin d'accomplir les différentes fonctions vitales.
- L'énergie nécessaire à l'accomplissement de chaque réaction métabolique est connue sous le nom de l'enthalpie libre de Gibbs.
- La majorité des réaction métaboliques sont des réactions d'oxydoréductions dans lesquelles deux couples redox s'échangent des électrons.

Conclusion

- Les coenzymes d'oxydoréduction (NAD, FAD) récupère les électrons au cours des réaction d'oxydation du métabolisme cellulaire; pour les mettre à disposition de la chaîne respiratoire mitochondriale.
- Le cheminement des e^- é tout au long de la CRM et couplé à la phosphorylation de ADP+Pi en ATP par l'ATP synthase.. On parle donc des oxydations phosphorylates.

Conclusion

- La finalité du métabolisme oxydatif chez les êtres vivants est la synthèse de l'ATP, monnaie énergétique universelle, elle joue un rôle clé dans le transfert de l'énergie cellulaire et est douée d'un potentiel de phosphorylation la plaçant au centre du métabolisme énergétique et de ce fait constitue le lien entre le métabolisme et le catabolisme.