Introduction à la bioénergétique

Pr JL Carré

2020

carre@univ-brest.fr

Introduction à la bioénergétique

La thermodynamique, ou thermomécanique, (XIXème s.), est la science qui étudie les phénomènes thermiques liés à des transformations d'énergie.

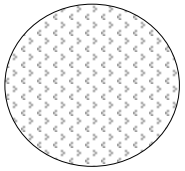
Les transformations d'énergie des machines thermiques ne sont possibles et un travail obtenu que s'il existe une Δt^o (variation de t° entre une source chaude / une source froide).

La bioénergétique, elle, a pour objet l'étude des échanges globaux d'énergie des organismes vivants, donc à t^o constante, à pH constant. (notion de thermorégulation)

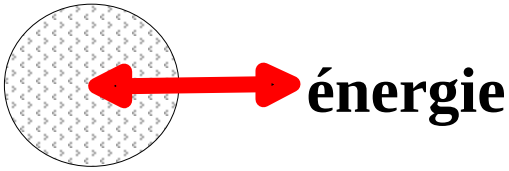
Quelques définitions

Un système est un ensemble d'éléments matériels ayant des interactions entre eux. Un être vivant peut être considéré comme un biosystème.

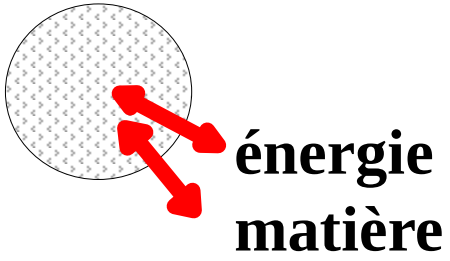
L'écosystème est tout ce qui est extérieur au biosystème



Un système isolé (adiabatique) n'a pas d'échange avec l'écosystème



Un système clos ou fermé échange de l'énergie avec l'écosystème

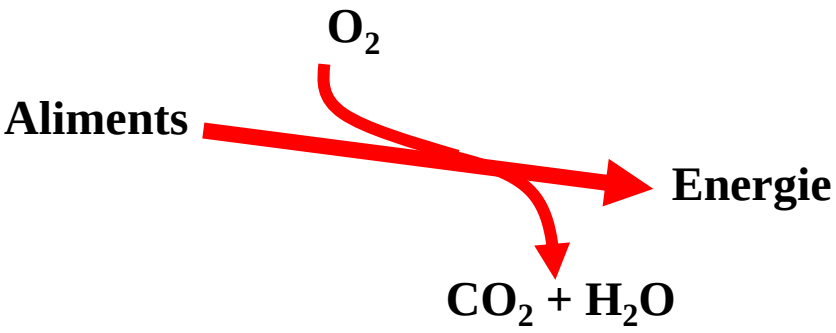


Un système ouvert
Échange énergie et matière avec l'écosystème

Un biosystème est donc un système ouvert qui tire son énergie de la transformation de la matière empruntée à l'écosystème. Il rejette de l'énergie dans l'écosystème, matière et chaleur.

Tout bilan bioénergétique inclut nécessairement un bilan de matière

Au niveau de la cellule



La "production" d'énergie est représentée en biologie par l'oxydation ou catabolisme,

Ex.: $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O +$ <u>Energie</u>

L'énergie provenant de l'oxydation des combustibles métaboliques
conservée sous forme d'ATP (source d'énergie universelle)
transférée par des électrons à haut potentiel énergétique
sur des coenzymes pour consommation

La consommation de cette énergie ou anabolisme, permet : travail mécanique interne (au biosystème. Ex.: le travail de contraction musculaire du myocarde) ou externe (dans l'écosystème. Ex. du muscle squelettique), travail interne de synthèse chimique (biosynthèse protéines), transport actif, régulation température …

Toute transformation obéit aux deux principes de la thermodynamique

1 L’énergie se conserve quand elle se transforme

L’énergie de l’univers est constante, elle ne peut être créée ni détruite, d’où l’équivalence entre différentes formes d’énergie.

2 L’énergie se dégrade quand elle se transforme

Quelques définitions

Une variable d'état est une variable qui définit l'état d'un système.

Une fonction d'état, F, dépend seulement des valeurs des variables d'état : indépendamment du chemin thermodynamique suivi pour passer de l'état 1 (initial) à l'état 2 (final).

$\int_1^2 dF = \Delta F = F2 - F1$

Enthalpie, H = l'énergie maximum libérable au cours d'une réaction d'oxydation

C'est une fonction d'état

En physiologie, c'est l'énergie produite par l'organisme à partir d'un substrat énergétique à condition que les produits terminaux soient les mêmes, indépendamment de la voie métabolique choisie.

Pour un substrat que l'organisme ne peut pas totalement dégrader, l'enthalpie sera la chaleur dégagée pour arriver au stade de dégradation possible dans l'organisme considéré

La variation d'enthalpie ainsi mesurée est égale à la valeur énergétique d'un nutriment (exprimée par mole de substrat oxydé ou par gramme)

Variation d'enthalpie à P constante = chaleur de réaction Si $\Delta H > 0$ réaction *endo*thermique ou endergonique

Si $\Delta H < 0$ réaction *exo*thermique ou exergonique

Pour pouvoir comparer entre elles les fonctions d'état des systèmes chimiques ou biochimiques, on définit

- un état de référence dit standard, F° , arbitraire caractérisé par les variables d'état suivantes :

- la concentration des produits et réactifs est de 1 Mole.Litre^{-1},
- la pression est de 1 Atm pour les gaz,
- le pH défini par : $[H^+] = 1$ soit pH=0

C'est à partir de cet état standard F° et jusqu'à l'état final que l'on observera une variation de la fonction F qui sera ΔF°

Pour pouvoir comparer entre elles les fonctions d'état des systèmes chimiques ou biochimiques, on définit aussi

- un état standard biologique, F° ', on a $[H^+] = [H_3O^+] = 10^{-7}$ mol.L^{-1} soit pH = 7

Produits et réactifs sont pris à leur état physique (solide, liquide, vapeur) le plus stable à 25° C.

La température n'est pas fixée, elle peut 25° C ou 37° C ou...autre

C'est à partir de cet état standard F° ' et jusqu'à l'état final que l'on observera une variation de la fonction F qui sera ΔF° '

Lorsqu'on étudie la réaction : réactifs $\longrightarrow$ produits,

d'après le principe de l'état initial/final, on peut écrire:

$$\mathbf{\Delta H^{\circ}_{\text{réaction}} = \Sigma\, \Delta H^{\circ}_{f}(\text{produits}) - \Sigma\, \Delta H^{\circ}_{f}(\text{réactifs})}$$

Exemple : Calculer ΔH° de la réaction de <u>combustion</u> de l'éthanol liquide

ΔH° réaction = Σ ΔH° f(produits) – Σ ΔH° f(réactifs)

Connaissant : ΔH° f($C_2H_5OH(l)$) = - 278 kJ/mole;
ΔH° (f) (CO_2 (g)) = - 393,5 kJ/mole
ΔH° (f) ($H_2O(l)$) = - 286 kJ/mole,
ΔH° (f) (O_2) = 0 par définition

Alors,

ΔH° réaction = [2 ΔH° f(CO_2 (g)) +3 ΔH° f($H_2O(1)$)] – ΔH° f($C_2H_5OH(l)$)

= (2 x –393,5) + (3 x –286) + 278
= - 787 – 858 + 278
= - 1645 + 278
= - 1367 kJoule/mole (<0)

1 mole d'éthanol pèse 46g, donc l'oxydation de l'éthanol libère 29 kJ/g

Entropie, S = forme d'énergie dégradée non utilisable en travail

Le vivant rejette de l'entropie et l'ensemble bio-écosystème évolue de façon telle que l'entropie augmente

Toutes les modifications physiques ou chimiques spontanées, c'est-à-dire irréversibles, tendent à s'effectuer dans une direction telle que l'énergie utile subit une dégradation irréversible en une forme désordonnée, distribuée au hasard, appelée entropie (S). Elles s'arrêtent à un point d'équilibre où l'entropie formée est la plus grande possible.

Il n'existe qu'une direction pour les processus spontanés (naturels): $\Delta S > 0$

mais il faut considérer :

$$\Delta S \text{ total} = \Delta S(\text{système}) + \Delta S(\text{milieu extérieur}) > 0$$

Définition de G (enthalpie libre ou énergie libre)

G = H – T.S = enthalpie - entropie x température

= énergie maximum libérable – la T° x l'énergie « dégradée »

$|\mathbf{\Delta G}| = |\mathbf{\Delta H}| - \mathbf{T.\Delta S}$

ΔG représente la chaleur de réaction diminuée de l'énergie perdue en entropie $|\Delta G| = |\Delta H| - T.\Delta S$. (ΔG s'exprime en Joule/mole)

La variation d'énergie interne du système est égale à la somme des variations d'énergie utilisable ΔG et d'énergie perdue ΔS x la T, soit :

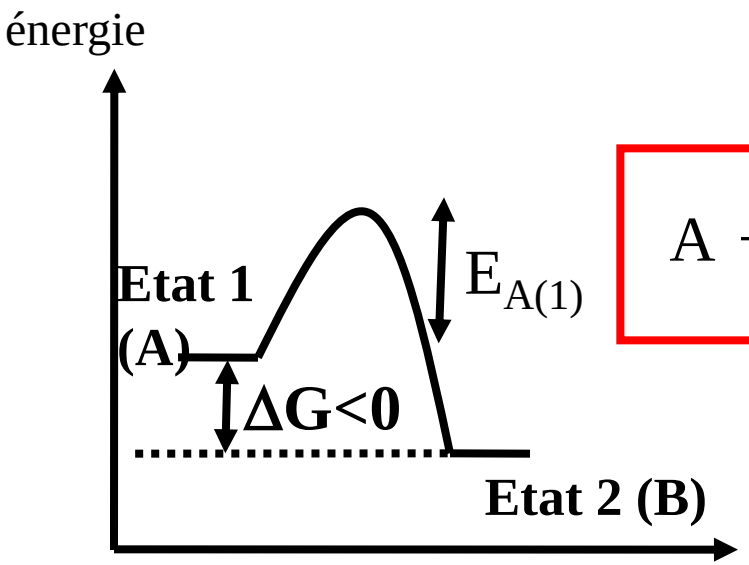
$|\mathbf{\Delta H}| = |\mathbf{\Delta G}| + \mathbf{T.\Delta S}$

Application : critère de spontanéité d'une réaction

Variation d’énergie libre et vitesse de réaction:

dire que la réaction est possible thermodynamiquement ne veut pas dire que la réaction va se faire toute seule. Les molécules doivent être activées pour franchir la barrière de potentiel située entre l’état initial et final.

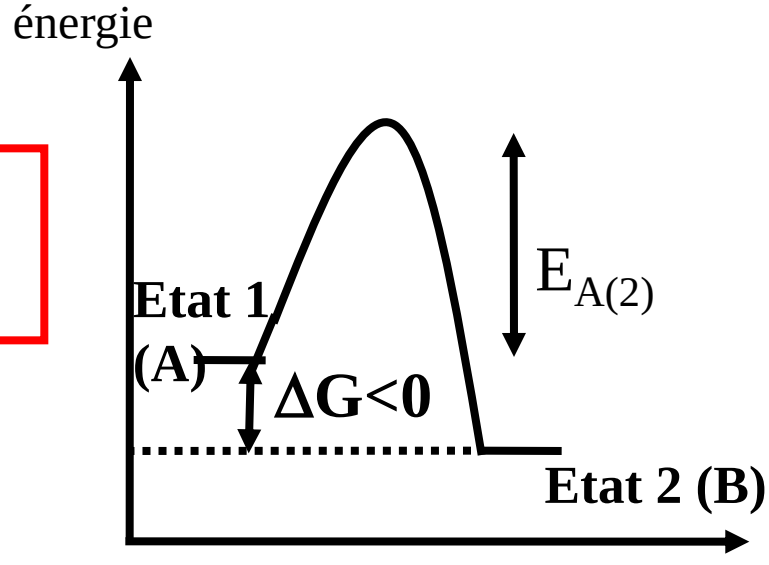
$v_1 = f(E_{A(1)})$



A ⟶ B

$v_1 > v_2$

$v_2 = f(E_{A(2)})$



<u>Le premier objectif du cours (prévoir le sens d'une réaction) est atteint:</u>

ΔG < 0 veut dire réaction possible thermodynamiquement, c.a.d. que, si elle a lieu, elle se fera dans le sens de Etat 1 vers Etat 2.

$$\Delta H^\circ_{\text{réaction}} = \Sigma\, \Delta H^\circ_f(\text{produits}) - \Sigma\, \Delta H^\circ_f(\text{réactifs})$$

$$\mathbf{\Delta S}_{\text{réaction}} = \Sigma\, \Delta S_f(\text{produits}) - \Sigma\, \Delta S_f(\text{réactifs})$$

$$\mathbf{\Delta G}_{\text{réaction}} = \Sigma\, \Delta G_f(\text{produits}) - \Sigma\, \Delta G_f(\text{réactifs})$$

Relation entre ΔG° et ΔG

Pour une réaction donnée : $aA + bB \rightleftharpoons cC + d\,D$

Réactifs Produits

la relation suivante permet de calculer la variation d'énergie libre réelle, non standard :

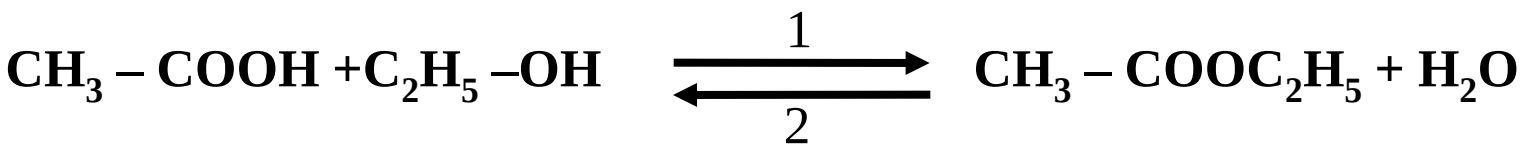
$$\Delta G = \Delta G^\circ + R.T \ln [C]^c.[D]^d / [A]^a.[B]^b$$

$$= \Delta G^\circ + R.T \ln K_i$$

Cette relation peut s'exprimer par ΔG = Cte + facteur correctif tenant compte des [C] effectives qui ne sont pas celles de l'état d'équilibre, différentes de 1M (qui sont celles de l'état standard) (ln= logarithme népérien, R = Cste des gaz parfaits))

Constante liée à l'état standard

Exemple d’une estérification :



Ainsi cette réaction d’estérification est déplacée dans <u>le sens 1</u> par :

-une augmentation de [CH_3-COOH]

-une diminution de [$CH_3COO - C_2H_5$]

mais K reste constante (l'état final est toujours le même)

4 Relation fondamentale entre ΔG° et K

$$\mathbf{aA + bB \rightleftharpoons cC + dD}$$

A l'état d'équilibre, $\Delta G = 0$ d'où,

puisque $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln [C]^c_* [D]^d / [A]^a_* [B]^b$,

alors $0 = \Delta G^\circ + RT \ln [C]^c_* [D]^d / [A]^a_* [B]^b$,

ou $\Delta G^\circ = - RT \ln [C]^c_* [D]^d / [A]^a_* [B]^b$

et donc $\Delta G^\circ = - RT \ln K$

Concentrations à l'état initial

Concentrations à l'état initial qui est Ici l'état standard (ΔG°)

$K = 1$	$\mathbf{\Delta G^\circ = 0}$		état d'équilibre, pas de déplacement
$K < 1$	$\Delta G^\circ > 0$	←	sens de réaction
$K > 1$	$\Delta G^\circ < 0$	→	sens de réaction

Additivé des ΔG = mécanisme de couplage de réactions

Soit la réaction $A \xrightarrow{(1)} B$

caractérisée par
$\Delta G^{\circ\prime}_1 = +16{,}7$ kJ /mole à 25° C,

$\Delta G^{\circ\prime}_1 = - RT \ln K'_1$
donc $- \Delta G^{\circ\prime}_1 / RT = \ln K'_1$
donc $K'_1 = e^{-\Delta G^{\circ\prime}_1 / RT} = e^{-16700/298.8{,}32} = 1{,}18.10^{-3}$

puisque $K'_1 = [B]/[A]$, alors $K'_1 .[A] = [B]$ donc $[B]_{équi} << [A]_{équi}$

La réaction a lieu dans le sens de <u>B vers A</u>, l'état initial étant l'état standard.

<u>Comment inverser le sens de réaction (1) ?
il existe deux solutions</u>

1ère solution : modification des concentrations de [A] ou [B] à l'état de non-équilibre (=cellulaire)
de façon à ce que : $\Delta G'_1$ soit < 0

Ceci n'est pas toujours réalisable en conditions cellulaires

2ème sol. : couplage avec une réaction (2) caractérisée par $\Delta G'_2 < 0$
telle que $[\Delta G'_2 + \Delta G'_1] < 0$

(1) $A \rightleftharpoons B$ $\quad \Delta G^\circ{}'_1 = +16{,}7$ kJ/mole, $K'_{c1} = 1{,}18.10^{-3}$

(2) $ATP + H_20 \rightleftharpoons ADP + Pi$ $\quad \Delta G^\circ{}'_2 = -30{,}5$ kJ/mole, $K'_{c2} = 2{,}2.10^5$

---

(3) $A + ATP + H_20 \rightleftharpoons B + ADP + Pi$

$\Delta G^\circ{}'_3 = \Delta G^\circ{}'_1 + \Delta G^\circ{}'_2 = +16{,}7 - 30{,}5 = -13{,}8$ kJ/mole < 0,
$K'_3 = [B][ADP][Pi]/([A][ATP]) = [B]/[A].([ADP][Pi])/[ATP] = K'_1.K'_2$

$$K'_3 = K'_1 . K'_2 = 260$$

la réaction (1) est totalement déplacée vers la droite, dans le sens de l'écriture : elle est rendue possible thermodynamiquement dans le sens de son écriture (A vers B)

Règle générale :

Si $\Delta G'$ en valeur absolue $> 30 kJ.mole^{-1}$, la réaction est dite uni-directionnelle, car il est impossible de l'inverser par simple modification des concentrations.

$\Delta G^{\circ\prime}$: hydrolyse ATP

A 37° C

$\Delta G^{\circ\prime}_1$ = - 16,7 kJ/mole $K'_{1\,(37^\circ\ C)} = 648$

$\Delta G^{\circ\prime}_2$ = - 13,3 kJ/mole $K'_{2\,(37^\circ\ C)} = 173$

$\Delta G^{\circ\prime}_3$ = - 30 kJ/mole, $K'_{3\,(37^\circ\ C)} = 1{,}12 * 10^5$

$K'_3 = [ADP]\,[Pi] / [ATP] = 1{,}12 * 10^5 >> 1$

A 25° C

$\Delta G^{\circ\prime}_1$ = - 20,7 kJ/mole $K_c'_1\,(25^\circ\ C) = 4200$

$\Delta G^{\circ\prime}_2$ = - 13,8 kJ/mole $K_c'_2\,(25^\circ\ C) = 261$

$\Delta G^{\circ\prime}_3$ = - 34,5 kJ/mole $K'_{3\,(25^\circ\ C)} = 1{,}1 * 10^{+6}$

Dans les 2 cas, la variation est négative et importante

L'hydrolyse de l'ATP libère : $\Delta G^{\circ\prime} \approx -34{,}5$ kJ/mole.
Pourquoi ?

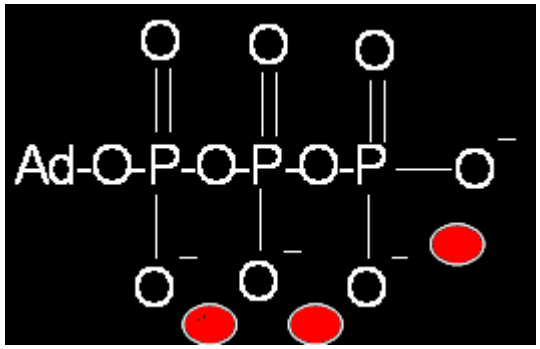
Sachant que $\Delta G^{\circ\prime} = \Sigma \Delta G^{\circ\prime}_{f\,(produits)} - \Sigma \Delta G^{\circ\prime}_{f\,(réactifs)} << 0$

soit $\Sigma \Delta G^{\circ\prime}_{f\,(réactifs)} >> \Sigma \Delta G^{\circ\prime}_{f\,(produits)}$

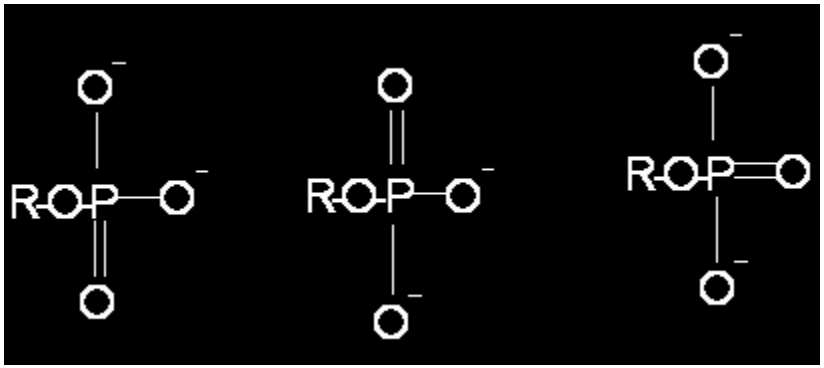
ce qui signifie $[\Delta G^{\circ\prime}_{f\,(ATP)}] >> [\Delta G^{\circ\prime}_{f\,(ADP)}]$

L'énergie libre de formation de l'ATP est plus élevée que celle de l'ADP : l'ATP est une molécule moins stable que l'ADP

***1ère explication*: instabilité du réactif ATP ($\Delta G^{\circ}{}'_f$ élevée) car 4 charges se repoussent (ATP^{4-})**



***2ème explication*: stabilité des produits hybrides résonants de ADP^{3-} et HPO_4^{2-}**



D Notion de composés «riches en énergie», dits à haut potentiel d'hydrolyse

ΔG° ' hydrolyse $\leq$ - 30 kJ/mole étant la frontière.

Il existe 5 types de liaisons « riches » en énergie

1- Anhydride phosphorique

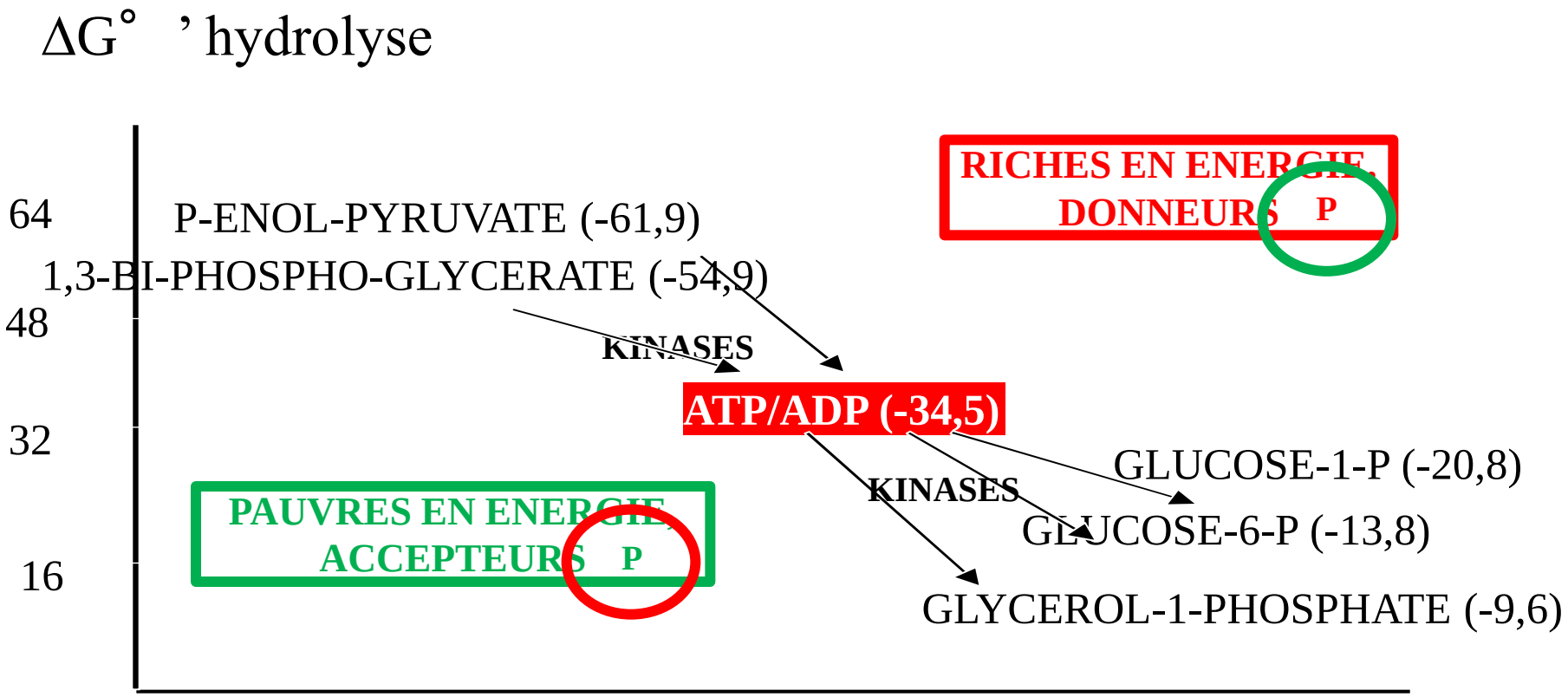
2- Anhydride phosphorique mixte

3- Phosphate énol

4- Thioester (Acétyl CoA)

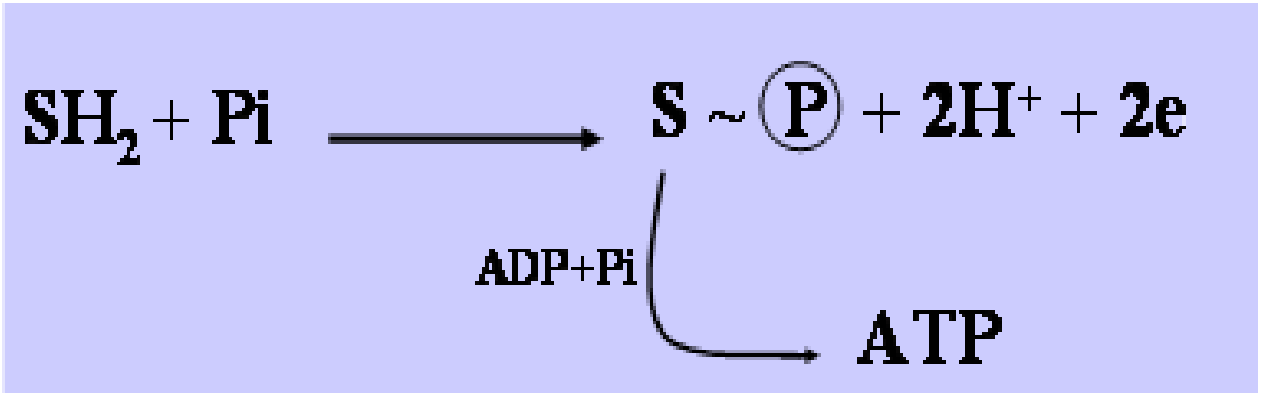
5- Guanidine phosphate - PhosphoCréatine

Echelle des potentiels de transfert



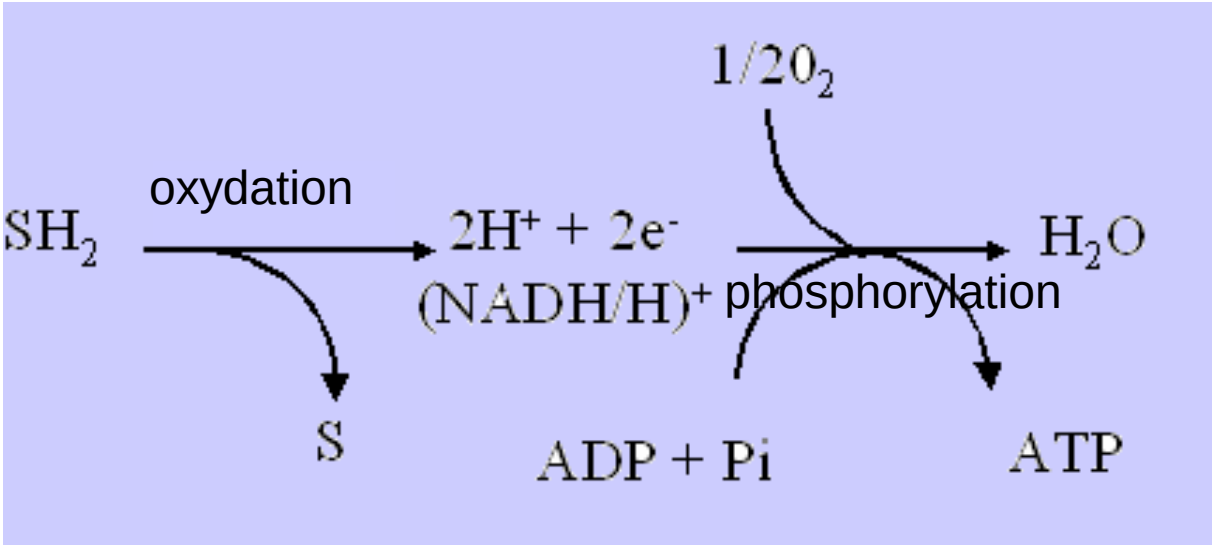
Energétique cellulaire : réactions « productrices » d'énergie, d'ATP

1 phosphorylation du substrat (10% ATP)



Energétique cellulaire : réactions « productrices » d'énergie, d'ATP

2 phosphorylation oxydative (90% ATP)



Couplage des 2 réactions

Ce couplage de réaction d'Oxydation ($\Delta G < 0$) avec réaction de Phosphorylation ($\Delta G > 0$) donne une réaction globale $\Delta G < 0$ avec conversion de l'énergie électrique en énergie chimique

Energétique cellulaire : transferts d'électrons, réactions d'oxydo-réduction

Les transferts d'électrons impliquent les réactions d'oxydo-réduction, qui couplent des réactions d'oxydation et de réduction

Exemple :

$CH_3 – CHO + NADH + H^+ \rightleftharpoons CH_3 – CH_2OH + NAD^+$

Ox2 + Réd 1 ⇌ Réd 2 + Ox1

On définit ainsi des couples redox

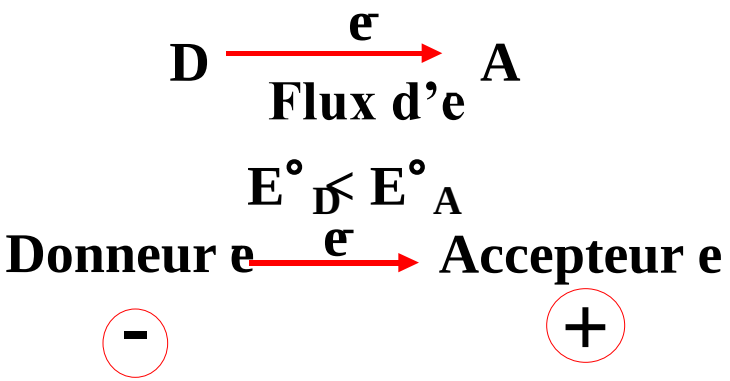
Selon leur potentiel Rédox, E° , les couples rédox sont classés :

D : Donneur d'électrons, réducteur, électronégatif ; E°_D

A : Accepteur d'électrons, oxydant, électropositif ; E°_A

Ils constituent la réaction d'oxydo-réduction (ou pile) avec un potentiel E° :

$E^\circ_{(pile)} = E^\circ_{Accepteur} - E^\circ_{Donneur} = E^\circ_A - E^\circ_D > 0$



Le sens spontané ($\Delta G < 0$) de déplacement des e- est

du Donneur vers Accepteur

du couple D vers le couple A

du – vers le +

E° : un couple rédox est défini par son potentiel rédox standard, c.à.d. sa capacité à céder (ou accepter) des e^- par rapport à une électrode de référence qui est l'électrode d'hydrogène définie comme suit :

$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$

On rappelle qu'à l'état standard :

[C] = 1 M, soit : $[H^+] = 1$ donc pH = 0

Les couples rédox s'écrivent selon l'écriture conventionnelle comme suit avec leur potentiel rédox standard:

$Zn^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Zn$ $\quad E^\circ = -0{,}76V$

$Cu^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Cu$ $\quad E^\circ = +0{,}34V$

$Ox^{n+} + n\ e^- \rightleftharpoons Red$

Aspects Energétiques , ΔG d'une pile

1 Relation potentiel redox / énergie libre

$$\Delta G = - n F (E_2 - E_1) = - n F E$$

F = Faraday = 96 500 Coulomb*Mol^{-1} = 96 500 Joule/(Volt.Electron);

n = nombre d'e- transférés

Comment comprendre le lien entre potentiel redox et énergie libre ?

Aspects Energétiques , ΔG d'une pile

1 Relation potentiel redox / énergie libre

$$\Delta G = - n F (E_2 - E_1) = - n F E$$

F = Faraday = 96 500 Coulomb*Mol^{-1} = 96 500 Joule/(Volt.Electron);

n = nombre d'e- transférés

Comme E (pile) > 0 alors ΔG < 0

Le sens spontané d'une réaction d'oxydo-réduction, c'est-à-dire le transfert des e- se fait dans le sens des potentiels E croissant (ΔG < 0), soit du réducteur vers l'oxydant.

Chaîne respiratoire d'oxydo-réduction

Couples rédox biologiques en écriture conventionnelle :

$CH_3\text{-}COOH + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons CH_3\text{-}CHO + H_2O$ $\quad E°' = - 0,60\ V$

$NAD^+ + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NADH + H^+$ $\quad E°' = - 0,32V$

$CH_3\text{-}CHO + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH$ $\quad E°' = - 0,18V$

$FAD + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons FADH_2$ $\quad E°' = - 0,12V$

$½\ O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2O$ $\quad E°' = + 0,82V$

Régle du gamma pour l'écriture de réaction d'oxydo-réduction

Démarche:

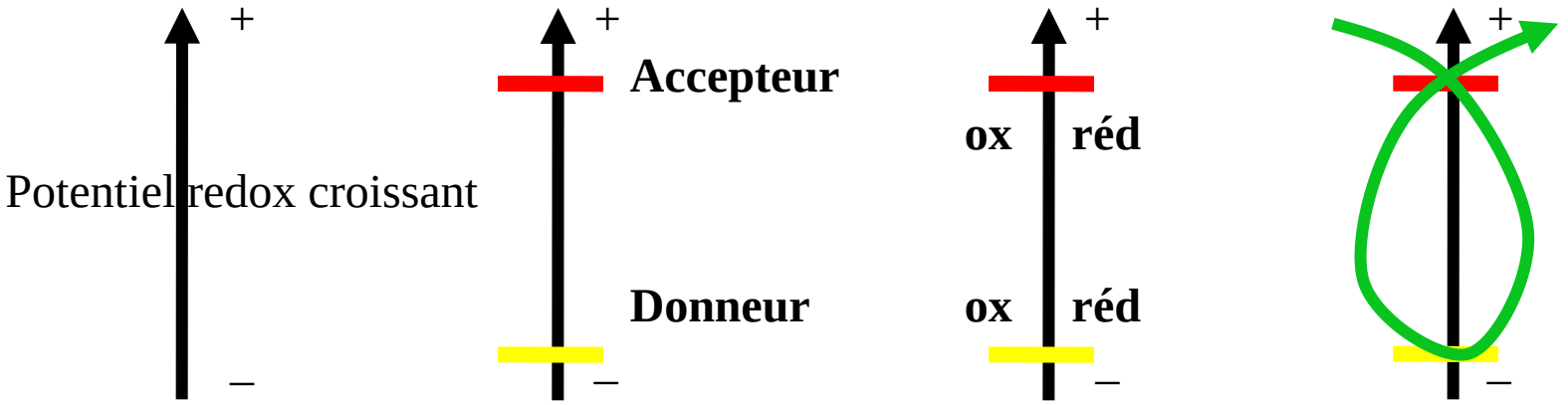
Disposer sur l'échelle γ les couples rédox:

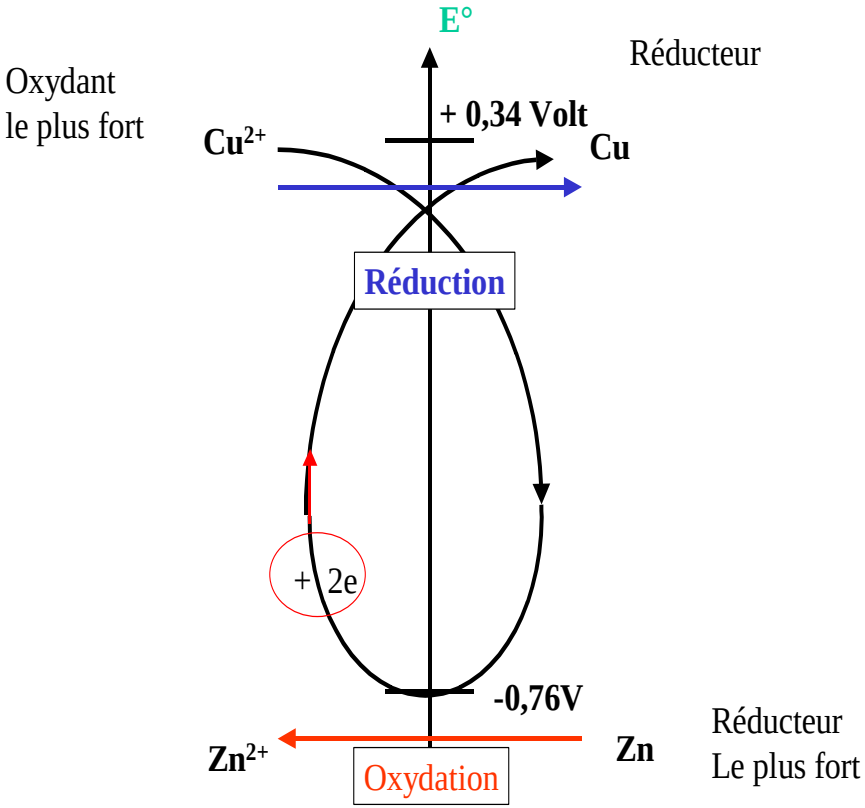
Donneur en bas, Accepteur en haut

Oxydants à gauche, Réducteurs à droite

puis transférer les e- et protons

selon le symbole gamma.





Avec transfert d'électrons

$Zn^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Zn \qquad E° = -0,76V$

$Cu^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Cu \qquad E° = +0,34V$

$Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$

$E°\ '_3 = E°\ '_A - E°\ '_D = +0,34 + 0,76 = +1,10V$

Électrons de haute énergie : NADH, H+ $E°'$ = - 0,32 V, $FADH_2$ $E°'$ = - 0,12 V

Les électrons (et protons) transférés lors de l'oxydation des aliments, SH_2 en S, sont dits de «haute énergie», car lors de leur transfert vers O_2, le bilan bioénergétique global de la chaîne respiratoire est élevé, ce transfert a lieu dans la membrane interne de la mitochondrie «centrale énergétique de la cellule».

$NAD^+ + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NADH + H^+$ $\quad E°'_D = - 0,32V$

$NADH + H^+ \rightleftharpoons NAD^+ + 2H^+ + 2e^-$

$½\ O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2O$ $\quad E°'_A = + 0,82V$

$NADH + H^+ + ½\ O_2 \rightleftharpoons NAD^+ + H_2O$

$E°'_3 = E°'_A - E°'_D = + 0,82 + 0,32 = + 1,14V$

Soit $\Delta G°'_3 = - n.F.E°'_3 = - 2 . 96500 . 1,14$

ou $\Delta G°'_3 = - 220$ kJ/mole

Électrons de haute énergie : NADH, H+ $E°'$ = - 0,32 V, $FADH_2$ $E°'$ = - 0,12 V

Les électrons (et protons) transférés lors de l'oxydation d… SH_2 en S, sont dits de «haute énergie», car lors de leur transfe… bilan bioénergétique global de la chaîne respiratoire… transfert a lieu dans la membrane interne de la mitochondrie … gétique de la cellule».

$NAD^+ + 2H^+ + 2e^-$ ⟶⟵ … $E°'_D = - 0,32V$

$NADH + H^+$ ⟶⟵ …$H^+ + 2e^-$

$½\ O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-$ … H_2O $E°'_A = + 0,82V$

NADH + … ⟶⟵ $NAD^+ + H_2O$

$E°' = E°'_A - E°'_D = + 0,82 + 0,32 = + 1,14V$

Soit $\Delta G°'_3 = - n.F.E°'_3 = - 2 . 96500 . 1,14$

ou $\Delta G°'_3 = - 220$ kJ/mole

Tous les électrons sont identiques