

CH. 2. COUPLAGES ÉNERGÉTIQUES

DANS LES RÉACTIONS BIOCHIMIQUES - ATP ET MÉTABOLISME

- Une cellule, un organe, un organisme vivant, sont des **systèmes ouverts** : ils échangent avec l'extérieur de la **matière** (nutriments, déchets) et de **l'énergie** (chaleur, mouvement musculaire).
- **Définitions :**
 - Dans le métabolisme, on définit deux catégories de processus chimiques :
 - le **catabolisme** désigne les processus de dégradation des molécules complexes issues de l'alimentation.
 - l'**anabolisme** désigne les processus de synthèse de molécules complexes dont l'organisme a besoin.

I. Conditions standard en milieu biologique

- Les transformations chimiques dans l'organisme se déroulent à une température et un pH maintenus constants : pH = 7 (dans la plupart des milieux) et une température voisine de 37 °C.

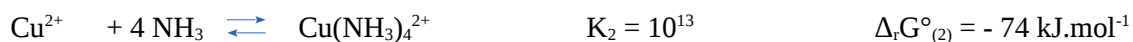
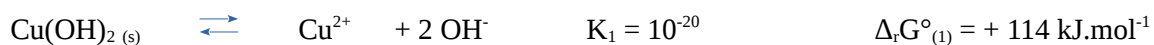
On définit les **conditions standard en biologie** (ou conditions 'physiologiques') :

- pH = 7 (et donc $[H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$)
- autres concentrations molaires : 1,00 mol.L⁻¹
- $\theta = 37 \text{ °C}$, soit T = 310 K

Dans ces conditions, particulières à la biologie, on note l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$

II. Couplage des réactions chimiques

1. Combinaison de réactions chimiques



- Ecrire l'équation de la réaction globale entre $\text{Cu(OH)}_2 (s)$ et NH_3 : $\text{Cu(OH)}_2 + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu(NH}_3)_4^{2+} + 2 \text{OH}^-$
- La constante de la réaction globale vaut $K_3 = 10^{-7,0}$. Que remarque-t-on ? $K_3 = K_1 \times K_2$
- Pour cette réaction globale : $\Delta_r G^\circ_{(3)} = + 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Que remarque-t-on ? $\Delta_r G^\circ_{(3)} = \Delta_r G^\circ_{(1)} + \Delta_r G^\circ_{(2)}$

On peut combiner des réactions chimiques, en additionnant les équations de réactions.

Alors :

- la constante d'équilibre de la réaction globale est égale au produit des constantes d'équilibre

- la variation d'enthalpie libre est égale à la somme des variations d'enthalpie libre

2. Couplage énergétique

soit la réaction endergonique : $A \rightleftharpoons B$ $K_1 = 0,10$ $\Delta_r G^\circ_{(1)} = + 5,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

En partant de 1000 mol de A, l'équilibre serait atteint après avoir transformé seulement 10 % de A.

et la réaction exergonique : $B \rightleftharpoons C$ $K_2 = 1000$ $\Delta_r G^\circ_{(2)} = - 17,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Cette 2^e réaction est capable de consommer 99,9 % de B pour le transformer en C.

Si ces deux réactions ont lieu dans le même milieu, alors un **couplage énergétique** est possible :

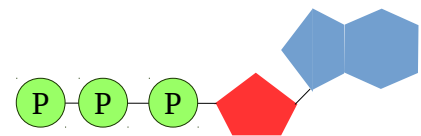
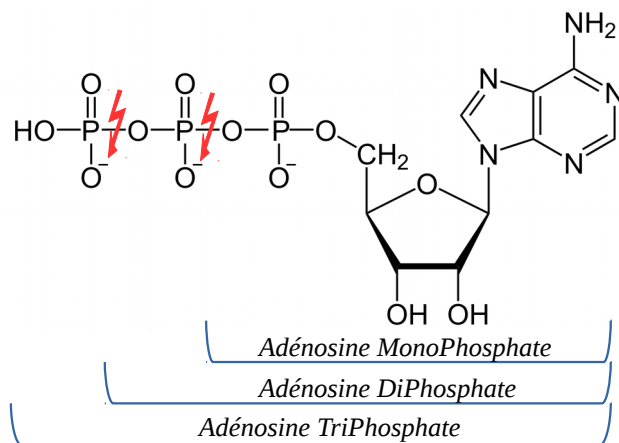
$A \rightleftharpoons C$ $K_3 =$ $\Delta_r G^\circ_{(3)} =$

Par un **couplage énergétique**, on peut favoriser une réaction endergonique, en la couplant avec une réaction exergonique.

Deux conditions :

- Les deux réactions doivent avoir un **intermédiaire** commun (espèce chimique intervenant dans les 2).
- La réaction exergonique doit avoir un $\Delta_r G^\circ$ **supérieur** (en valeur absolue) à celui de la réaction endergonique.

III. Structure de l'ATP (Adénosine TriPhosphate)



Cette molécule est utilisée chez les êtres vivants comme intermédiaire pour des couplages énergétiques.

L'ATP figure en effet à la fois dans les bilans de réactions endergoniques et de réactions exergoniques.

L'ATP existe dans toutes les cellules vivantes : il s'hydrolyse spontanément en ADP, libérant alors son groupement phosphate terminal.

Bilan simplifié de l'hydrolyse de l'ATP en ADP : $ATP + H_2O \rightleftharpoons ADP + P + H^+$ $\Delta_r G^\circ = - 31 \text{ kJ.mol}^{-1}$

IV. Les rôles de l'ATP dans l'organisme

1. Réactions « riches en énergie »

La cellule élabore des composés contenant des liaisons phosphate (l'ATP, mais aussi d'autres composés). Ces composés constituent un « stock d'énergie » pour la cellule, non pas parce que les molécules en elles-mêmes sont riches en énergie, mais parce que leur hydrolyse provoque une variation d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^{\circ}$ fortement négative :

Composés ou liaisons hydrolysées	$\Delta_r G^{\circ}$ (kJ .mol ⁻¹)
Glycérol-3-phosphate	-9
AMP	-13
Glucose-6-phosphate	-14
Fructose-6-phosphate	-14
Liaison peptidique	-17
Glucose-1-phosphate	-21
ATP	-31
Acétyl-coenzyme A	-32
1,3-diphosphoglycérate	-43
Créatine phosphate	-43
Phospho-énolpyruvate	-62

On peut remarquer la position intermédiaire de l'ATP dans ce tableau. En effet, si l'hydrolyse de l'ATP était trop exergonique, alors la synthèse de l'ATP par l'organisme serait trop endergonique.

2. Exemple de couplage énergétique

Le glucose alimentaire est transformé dans nos cellules par une voie métabolique : la **glycolyse**. Cette voie est composée de multiples étapes. L'une d'entre elles est la réaction de **phosphorylation du glucose** :



1. Cette réaction est-elle *a priori* favorisée ?

2. Conditions physiologiques dans lesquelles s'opère cette réaction :

Glucose : 5,00 mmol.L⁻¹

Phosphate : 5,00 mmol.L⁻¹

Glucose-6-phosphate : 0,25 mmol.L⁻¹

Calculer la variation d'enthalpie libre de cette réaction, à 37°C. Conclure.

On trouve que $\Delta_r G = 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Dans les conditions réelles, cette réaction est encore plus endergonique.

Dans la cellule, la phosphorylation du glucose est couplée à l'hydrolyse de l'ATP :



3. Ecrire l'équation qui traduit le couplage des deux réactions précédentes.

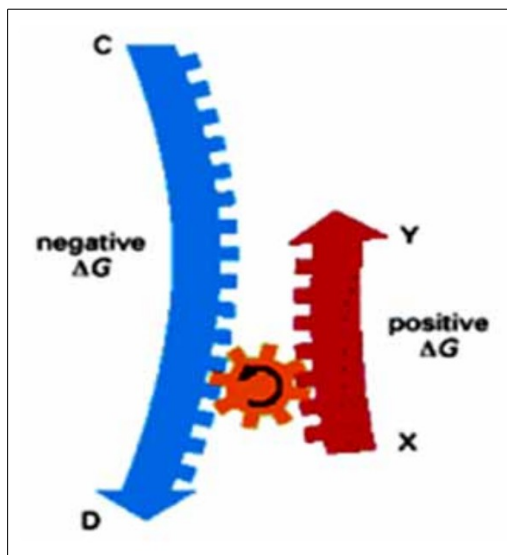


4. Calculer la variation d'enthalpie libre standard, et la constante d'équilibre correspondante.

On trouve $\Delta_r G^{\circ} = 14 - 31 = -17 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $K \sim 700$

Ce couplage a permis de rendre possible la phosphorylation du glucose

3. Généralisation : les réactions du métabolisme



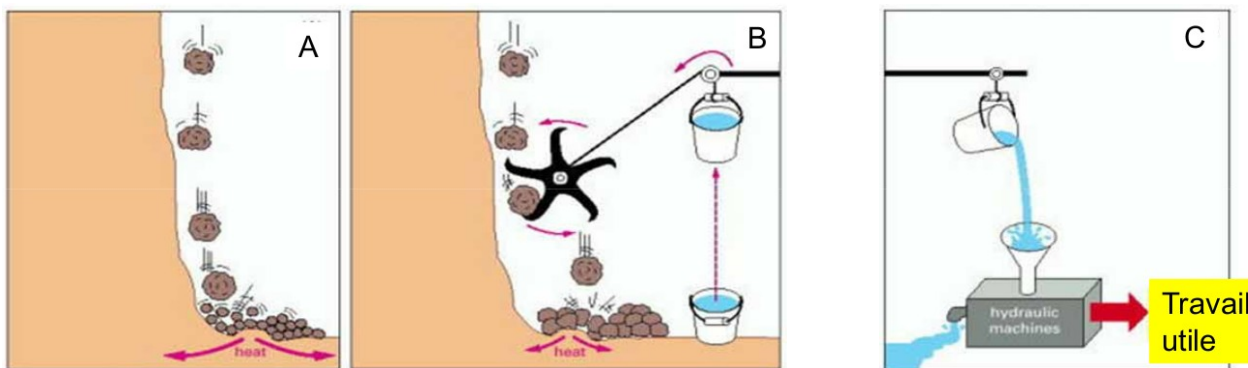
Les réactions de dégradation des nutriments (**catabolisme**) ont pour produits des molécules simples ; ce sont des réactions **favorisées** thermodynamiquement : leur $\Delta_r G^{\circ}$ est **négatif**.

Mais pour fonctionner, l'organisme a besoin de fabriquer des molécules très **complexes** (protéines, glucides complexes...)

Les réactions qui produisent ces molécules complexes (**anabolisme**) sont malheureusement **défavorisées** thermodynamiquement : leur $\Delta_r G^{\circ}$ est **positif**.

Le couplage énergétique entre des réactions du catabolisme et des réactions de l'anabolisme permet de synthétiser les molécules nécessaires à l'organisme.

Pour qu'un couplage soit possible, il faut un **intermédiaire**, commun aux deux types de réactions : c'est le couple ATP/ADP.



Dans cette analogie, la chute des pierres symbolise la source d'enthalpie libre fournie par l'alimentation (catabolisme).

La levée du saut d'eau symbolise la synthèse de molécules organiques complexes (anabolisme).

L'ATP (ou plutôt le couple ATP/ADP) est symbolisée par la roue dentée.