

CH. 3 : LES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION INTRACELLULAIRES

I. Les couples oxydant/réducteur (rappels de Première)

Certaines réactions chimiques intervenant au cours du métabolisme sont des réactions d'**oxydoréduction**. Une réaction d'oxydoréduction est une réaction d'**échange d'électrons** entre un **oxydant** et un **réducteur**. On parle d'un **couple oxydant/réducteur** ou couple **redox**.

Exemples : Cu^{2+}/Cu Cu^{2+} est l'oxydant, Cu le réducteur
 NO_3^-/NO NO_3^- est l'oxydant, NO le réducteur
 I^- peut donner un électron et devenir I_2 : I^- est réducteur couple : I_2/I^-
 $HCOOH$ peut réagir avec un réducteur et devenir $HCHO$: $HCOOH/HCOO^-$

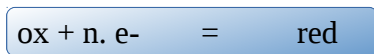
Un oxydant est une espèce capable de capter un ou plusieurs électrons

Un réducteur est une espèce capable de donner un ou plusieurs électrons

Une oxydation est une perte d'électrons

Une réduction est un gain d'électrons

Par une réaction d'oxydoréduction, un oxydant se transforme en réducteur, et inversement. La transformation, pour un couple donné, peut s'écrire sous forme d'une **demi-équation redox** :



écrite dans ce sens, cette demi-équation est une réduction

n : nombre d'électrons échangés

↑
 e^- à gauche :
ils ont été perdus

les électrons figurent toujours
du côté de l'oxydant

Exemples : pour chaque demi-équation suivante, écrire le couple, et indiquer si la demi-équation a été écrite dans le sens de l'oxydation ou de la réduction.

- $Fe = Fe^{2+} + 2 e^-$ oxydation
- $NADH + H^+ = NAD^+ + 2 H^+ + 2 e^-$ oxydation
- $FAD^+ + 2 H^+ + 2 e^- = FADH + H^+$ réduction

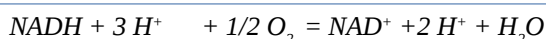
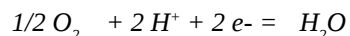
ox	red
Fe^{3+}	Fe^{2+}
NAD^+	$NADH + H^+$
FAD^+	$FADH + H^+$

Remarque : dans l'écriture d'une demi-équation, veiller à équilibrer les éléments chimiques et les charges électriques.

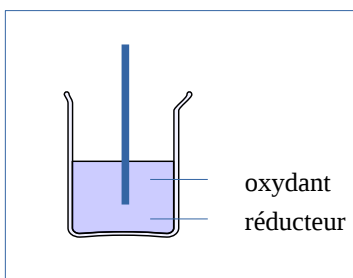
Soit la réaction entre $NADH$ et O_2 , ayant lieu dans les mitochondries pour la production d'énergie :

Les couples sont : $NAD^+ / NADH + H^+$ et $1/2 O_2 / H_2O$

Écrire les demi-équations puis l'équation de la réaction.



II. Le potentiel standard d'oxydoréduction



Si une solution contient les deux espèces d'un même couple redox, il n'y a pas de réaction d'oxydoréduction.

En plongeant une lame métallique reliée à un voltmètre, on mesure une valeur appelée le **potentiel du couple**. Cette valeur est caractéristique d'un couple (unité : le volt V).

Si la mesure est réalisée dans les conditions standard, alors la valeur est appelée **potentiel standard**, et notée E° .

conditions standard :

- concentrations = 1,00 mol/L
- pH = 0

Elle est souvent donnée pour une température de 25 °C.

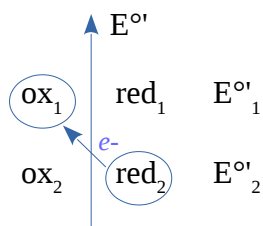
Dans les conditions standard **biologiques** (pH = 7, température de 30 ou 37 °C), on l'appelle **potentiel standard apparent** $E^{\circ'}$.

Pour les couples intervenant dans le métabolisme énergétique :

Demi-équation	E° (V)
$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$	0,815
$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- = SO_3^{2-} + H_2O$	0,48
$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- = NO_2^- + H_2O$	0,42
Cytochrome a_3 (Fe^{3+}) + $2e^- =$ cytochrome a_3 (Fe^{2+})	0,385
$O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- = 2 H_2O_2$	0,295
Cytochrome a (Fe^{3+}) + $e^- =$ cytochrome a (Fe^{2+})	0,29
Cytochrome c (Fe^{3+}) + $e^- =$ cytochrome c (Fe^{2+})	0,235
Cytochrome c_1 (Fe^{3+}) + $e^- =$ cytochrome c_1 (Fe^{2+})	0,22
Cytochrome b (Fe^{3+}) + $e^- =$ cytochrome b (Fe^{2+})	0,077
Ubiquinone + $2H^+ + 2e^- =$ ubiquinol	0,045
Fumarate $^{2-}$ + $2H^+ + 2e^- =$ succinate $^{2-}$	0,031
FAD + $2H^+ + 2e^- =$ FADH $_2$	0,00
Oxaloacétate $^{2-}$ + $2H^+ + 2e^- =$ malate $^{2-}$	-0,166
Pyruvate $^-$ + $2H^+ + 2e^- =$ lactate $^-$	-0,185
CH $_3$ CHO (acétaldéhyde) + $2H^+ + 2e^- =$ C $_2$ H $_5$ OH (éthanol)	-0,197
FAD + $2H^+ + 2e^- =$ FADH $_2$ (coenzyme libre)	-0,219
S + $2H^+ + 2e^- =$ H $_2$ S	-0,23
NAD $^+$ + $H^+ + 2e^- =$ NADH	-0,315
NADP $^+$ + $H^+ + 2e^- =$ NADPH	-0,320
Cystine + $2H^+ + 2e^- =$ 2 Cystéine	-0,340
Acétoacétate $^-$ + $2H^+ + 2e^- =$ β -hydroxybutyrate $^-$	-0,346
H $^+$ + $e^- =$ 1/2 H $_2$	-0,421
CH $_3$ COO $^-$ (acétate $^-$) + $3H^+ + 2e^- =$ CH $_3$ CHO (acétaldéhyde) + H $_2$ O	-0,581

III. Sens d'évolution spontanée d'un système en oxydoréduction

1. Différence de potentiel



Soient deux couples redox (1) et (2).

Pour la réaction redox entre ces couples, on définit la différence de potentiel $\Delta E^\circ = E^\circ_1 - E^\circ_2$

Sens d'évolution spontanée :

Le sens d'évolution spontanée de la réaction est celui où l'oxydant de potentiel le plus élevé réagit avec le réducteur de potentiel le plus faible.

Exemple :

entre le couple $NAD^+/NADH$ et le couple O_2/H_2O , quels sont les réactifs de la réaction spontanée ? Calculer ΔE° .

D'après les potentiels standard, les réactifs sont O_2 et $NADH$.
$\Delta E^\circ = 0,815 - (-0,315) = 1,3 \text{ V}$

2. Variation d'enthalpie libre

La variation d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ d'une réaction redox peut se calculer avec : $\Delta_r G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$

Déterminer cette grandeur pour la réaction précédente.

IV. Les éléments oxygène et hydrogène lors d'une oxydoréduction

Bien qu'une oxydation soit, par définition, une perte d'électrons, il est parfois difficile de visualiser, dans la formule d'une molécule organique, la perte d'électrons, du fait de la modification de liaisons covalentes.

On peut retenir les règles générales suivantes, pour les molécules carbonées :

- Une molécule est oxydée si, après réaction, elle contient **davantage d'atomes d'oxygène** reliés à des carbones.
 - Une molécule est oxydée si, après réaction, elle contient **moins d'atomes d'hydrogène** reliés à des carbones.
- C'est pourquoi, en biochimie, certaines enzymes oxydantes sont appelées « déshydrogénases ».*

Exemples :

