

Chapitre 1

Thermodynamique pour la biochimie (1)

Pr. Bertrand TOUSSAINT

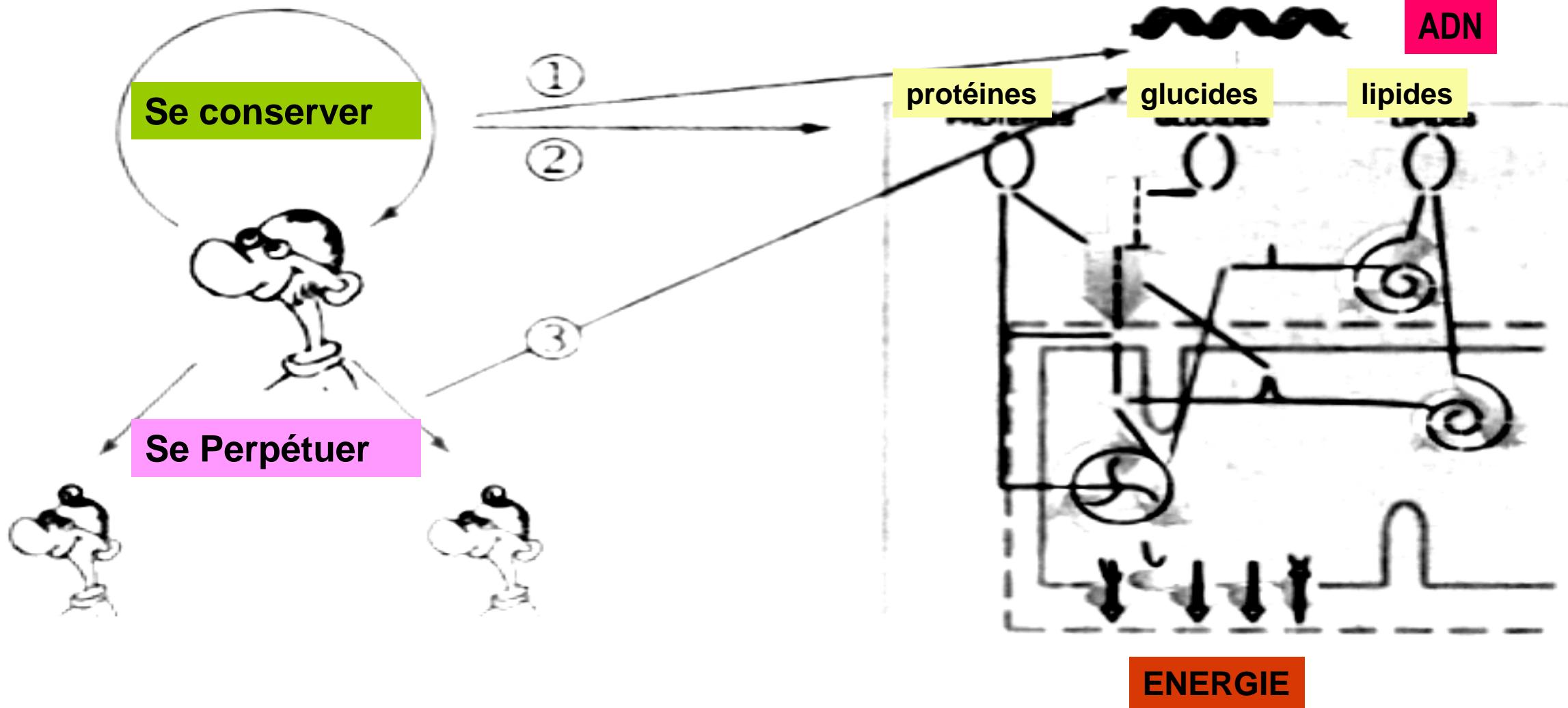
Plan du cours

- Le vivant doit extraire l'énergie de son environnement.
- Les bases de la thermodynamique en biochimie
 - Enthalpie, entropie, enthalpie libre de Gibbs
- L'exemple de la combustion du glucose
- Notions de réversibilité/irréversibilité des réactions
- L'équilibre des réaction et l'enthalpie libre standard
- Le rôle de l'état métabolique dans le sens des réactions

Objectifs pédagogiques du cours

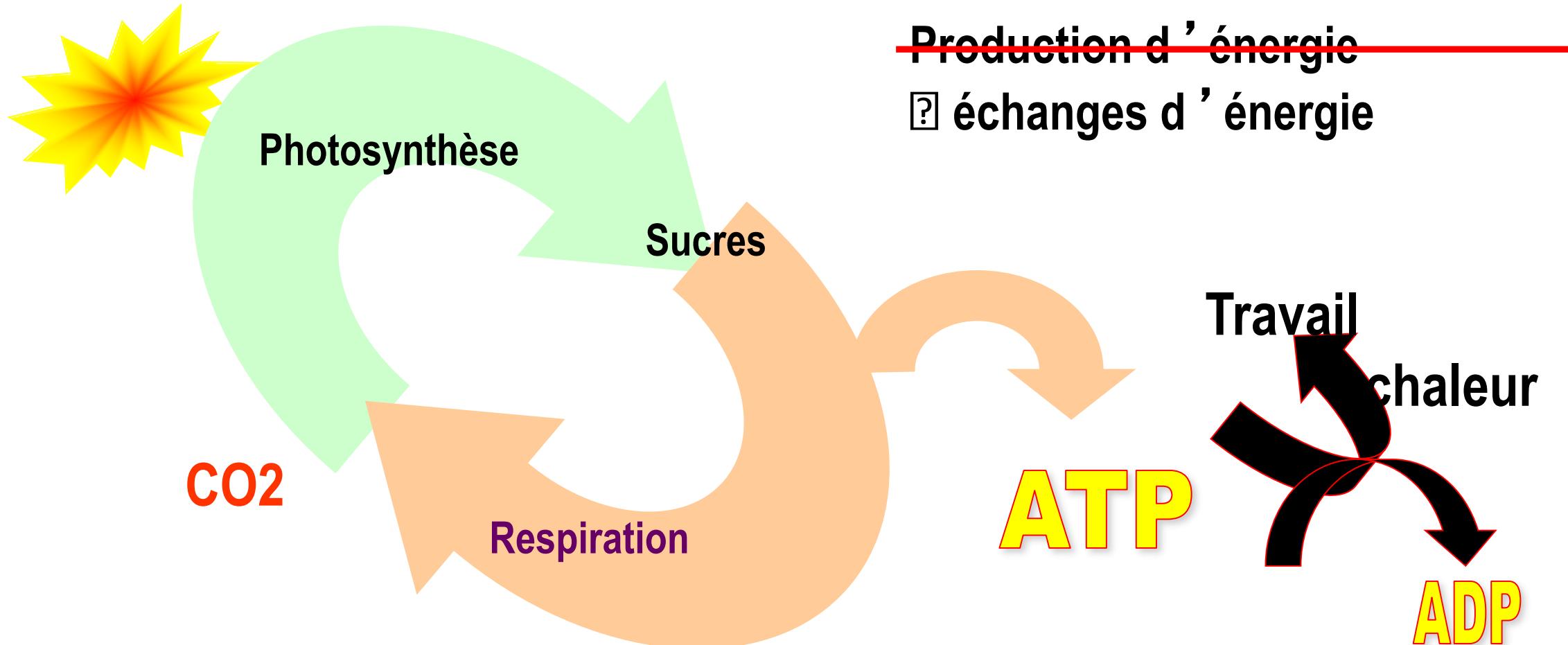
- Comprendre les principes de thermodynamique et des transfert d'énergie
- Comprendre pourquoi il y a des réactions réversibles ou irréversibles
- Comprendre le sens et la position d'équilibre d'une réaction en fonction
 - de son enthalpie libre standard
 - de la concentrations en réactifs ou produits

Besoin d'énergie pour vivre



Pour vivre les organismes doivent extraire de l'énergie à partir de la matière environnante et la convertir en d'autres formes d'énergie propres à leur existence.

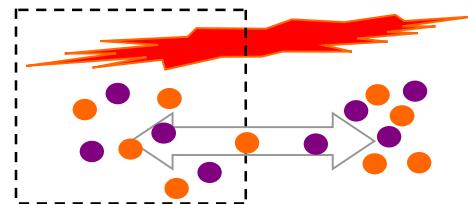
Voies de transformation de l'énergie



La cellule : système ouvert

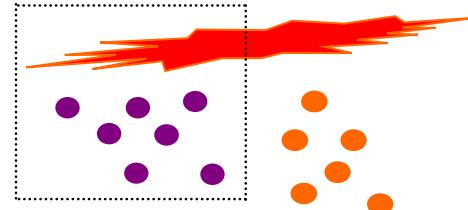
Un système est formé par une réunion de matière constituant un ensemble cohérent, pouvant être considéré comme un tout.

Système ouvert



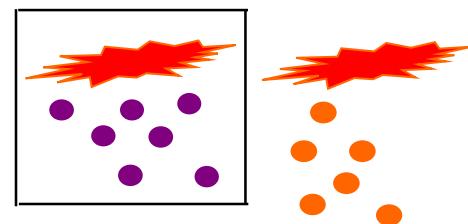
Peut échanger de la matière et de l'énergie

Système fermé



Peut échanger de l'énergie mais pas de matière

Système isolé



Ne réalise aucun échange avec l'extérieur : c'est le cas de l'Univers

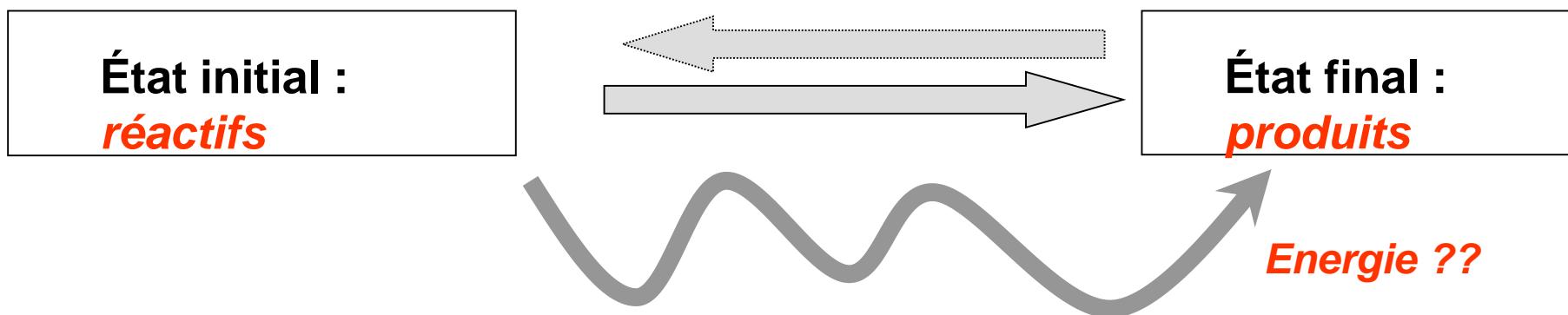
Objet de la thermodynamique

- Répondre aux questions suivantes:

- le système est-il à l'équilibre?
- peut-il évoluer?
- dans quel sens?
- Jusqu'où?

- Ne s'intéresse pas :

- aux paramètres microscopiques
- aux mécanismes des transformations
- à la durée de la transformation



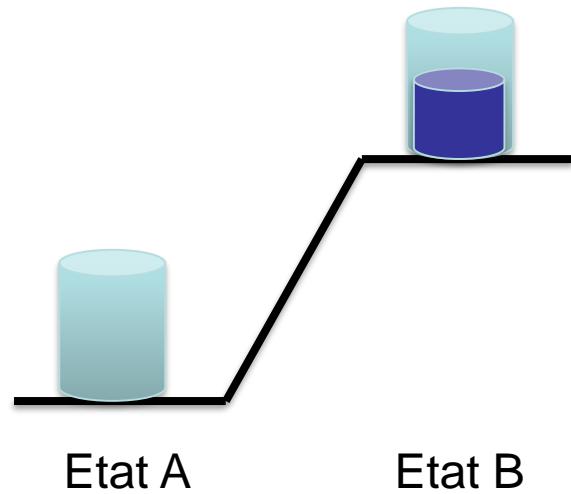
Science abstraite : 2 principes fondamentaux
l'énergie se conserve
l'entropie de l'univers augmente

Les principes de la thermodynamique

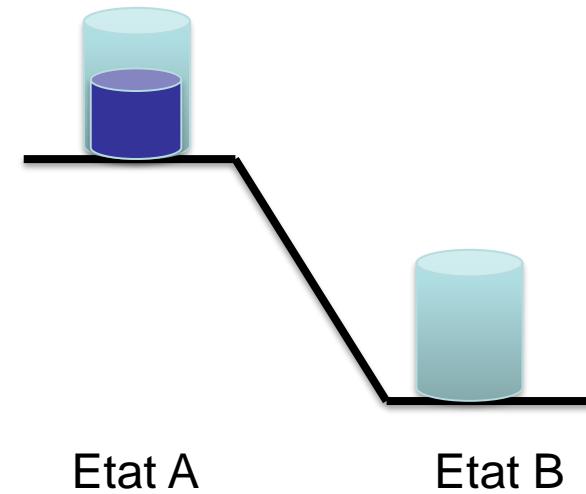
- 1 : L'énergie se conserve, elle ne peut être ni créée ni détruite. Pas de création, pas de pertes d'énergie mais que des échanges (transformations)**
- 2 : L'entropie de l'univers augmente au cours de toute transformation spontanée
(c'est aussi le cas pour un système isolé)**

Transformation d'un système et enthalpie libre (G)

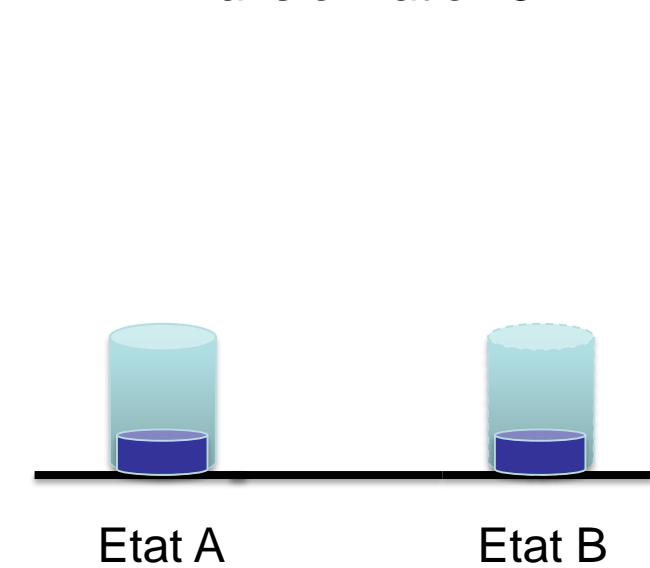
Transformation 1



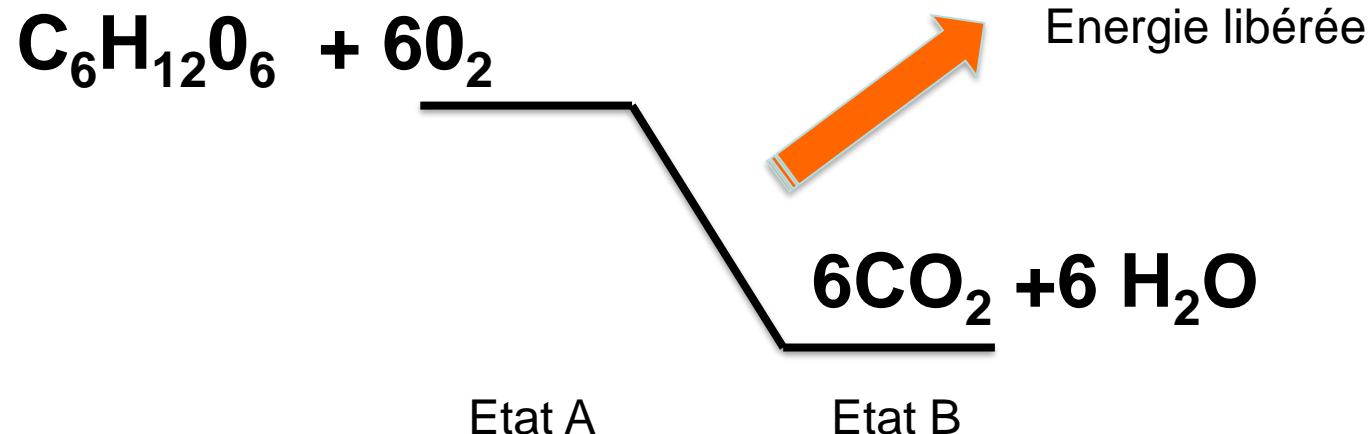
Transformation 2



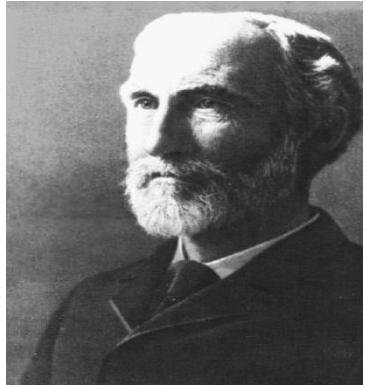
Transformation 3



Exemple : combustion ou oxydation complète du glucose



Enthalpie libre (Energie libre) de Gibbs (G)



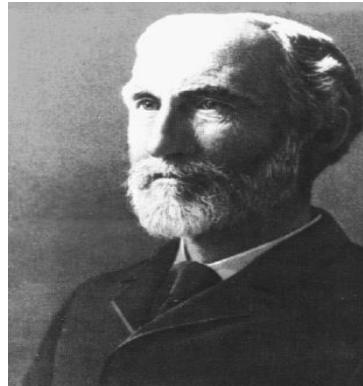
« L'enthalpie libre d'un système dans un état donné est l'énergie utilisable de ce système ».

$$G_{\text{système}} = H_{\text{système}} - T \cdot S_{\text{système}}$$

H (enthalpie) est l'énergie totale (en J) et T.S (entropie) est l'énergie(J) liée au degré d'ordre du système. Plus un système est désordonnée plus S est grand. Cette partie entropique de l'énergie liée à l'ordre n'est pas directement utilisable

L'entropie de l'univers ne cesse d'augmenter car il va vers de plus en plus de désordre (depuis le bigbang initial).

Enthalpie libre (Energie libre) de Gibbs (G)



Dans une transformation chimique, les atomes sont conservés mais les liaisons entre eux sont modifiées, ce qui crée la différence d'énergie libre

$$\Delta G_{\text{système}} = \Delta H_{\text{système}} - T \cdot \Delta S_{\text{système}}$$

ΔH (enthalpie) en J/mol : variation d'énergie par modification des liaisons covalentes entre les atomes entre l'état A et l'état B.

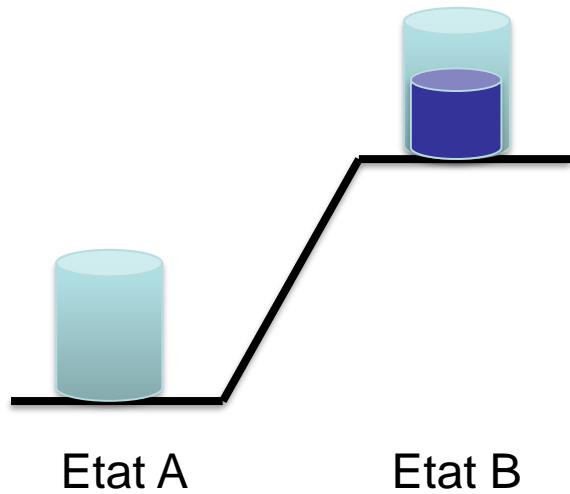
ΔS en J/mol/K variation d'énergie liée à l'ordre entre l'état A et l'état B.

Par exemple de l'état solide à l'état liquide, le désordre augmente, ΔS est positif.

Idem pour le passage de l'état liquide à l'état gazeux.

Transformation d'un système et enthalpie libre (G)

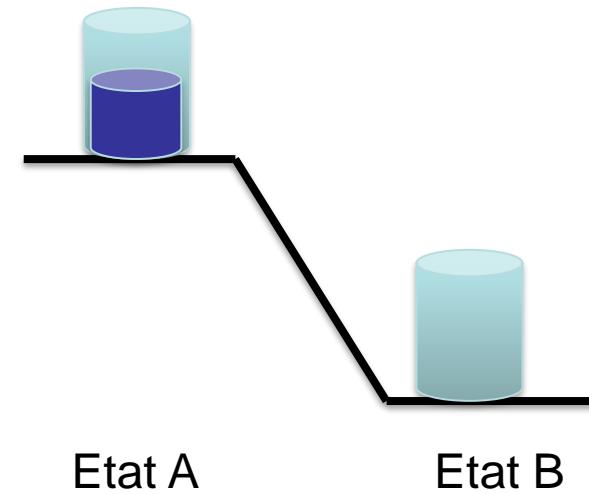
Transformation 1



$$G_A \ll G_B$$

$$A \rightarrow B \quad \Delta G > 0$$

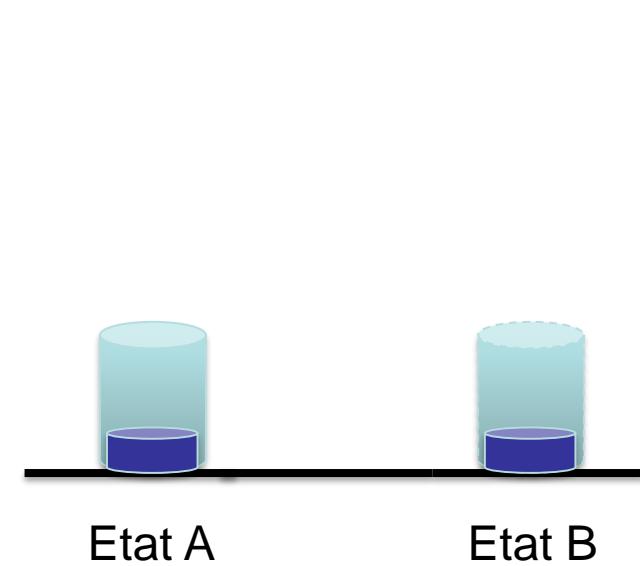
Transformation 2



$$G_A \gg G_B$$

$$A \rightarrow B \quad \Delta G < 0$$

Transformation 3



$$G_A \approx G_B$$

$$A \rightarrow B \quad \Delta G \approx 0$$

Sens des réactions et équilibre

- Un système évoluera spontanément vers un état de plus faible énergie
- $A \rightarrow B$ si ΔG est négative (réaction exergonique)
- La réaction s'arrête lorsque ΔG est nulle
- $A \rightarrow B$ a une ΔG positive (endergonique) elle ne peut pas se faire spontanément

Application au métabolisme

- Réactions irréversibles
 - $A \rightarrow B$
 - l' état du système cellule est éloigné de l' état d' équilibre, A est spontanément transformé en B
- Réactions réversibles
 - $A \leftrightarrow B$
 - l' état du système cellule est proche de l' équilibre,
- ΔG mesure l' éloignement du système de son état d' équilibre

Conditions d' état standard

La mesure de l'énergie interne, de l'enthalpie et de l'énergie libre de Gibbs d'un système nécessite que l'on ait défini un état **STANDARD** ou état de référence..

Pour les chimistes, les conditions de l'état **standard** d'un système sont :

une pression de 1 atmosphère ;

une température de 25° C, soit 298 degrés Kelvin ;

une concentration des solutés de 1 M ;

en conséquence: pH = 0

Par définition, la variation de l'énergie libre de Gibbs d'un système dans son état standard est désignée par le sigle : **standard ΔG°** .

Conditions standard en biochimie

Les conditions **standard** sont différentes en BIOCHIMIE : pH 7

Les conditions **standard** pour les biochimistes sont donc :

un pH de 7 et donc une concentration $[H]^+$ de $10^{-7} M$;

une concentration de l'eau qui est considérée comme constante et dont le terme n'apparaît pas dans l'expression des constantes d'équilibre

La variation de l'énergie libre de Gibbs **STANDARD** d'un système biologique est désignée par le sigle : ΔG° '.

Exemple : combustion ou oxydation complète du glucose



$\Delta H^\circ_{\text{comb}} = -2808.10^3$ (J/mol) et
 $\Delta S^\circ_{\text{comb}} = +259$ (J/mol/K),

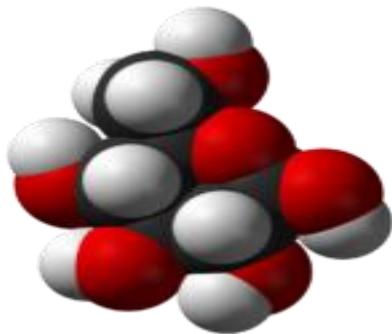
$$\Delta G^\circ_{\text{comb}} = \Delta H_{\text{comb}} - T\Delta S_{\text{comb}} = -2808.10^3 - (298 \times 259) = -2885.10^3 \text{ (J/mol)}.$$

La variation d'énergie libre $\Delta G^\circ_{\text{comb}}$ accompagnant la combustion du glucose est dominée par la contribution enthalpique (97.5%). Seul 2.5% de l'énergie rendue au système proviennent de la contribution entropique.

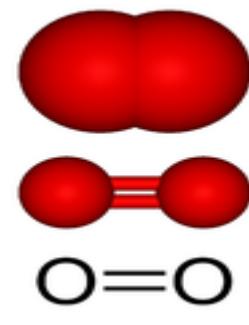
Deux composantes de l' enthalpie

Composante chimique, qui est la chaleur de la réaction que l'on observerait si la réaction avait lieu au zéro absolu. Cette enthalpie est de nature électronique et représente essentiellement la différence entre les énergies des liaisons dans l'état final et l'état initial

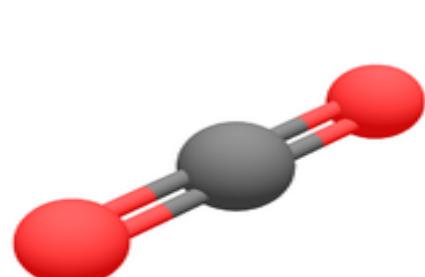
Composante thermique qui apparaît quand la réaction donne naissance à des molécules qui ont des caractéristiques structurales différentes, c'est-à-dire des différences de translation, de vibration et de rotation internes.



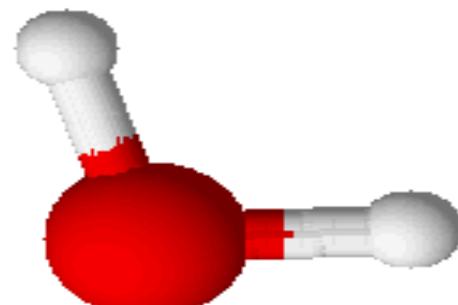
glucose



dioxygène



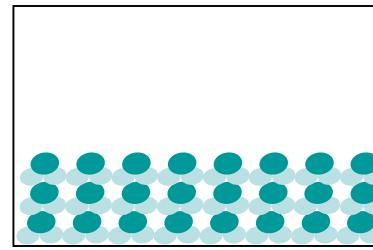
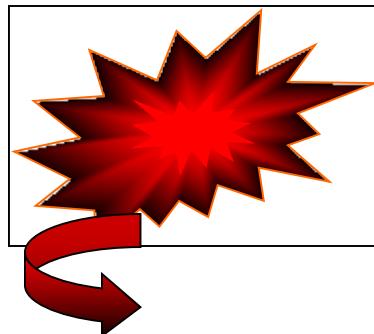
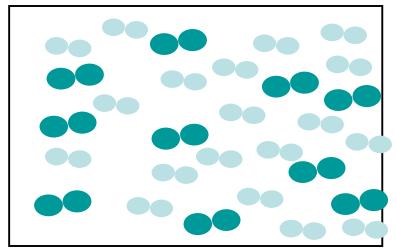
Gaz carbonique



Eau

Spontanéité, enthalpie et entropie

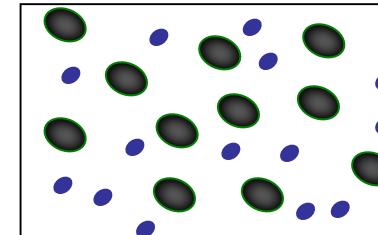
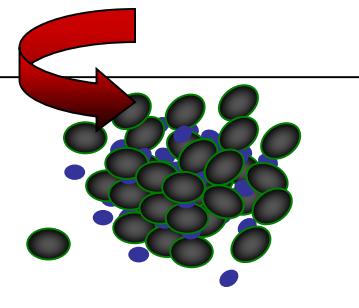
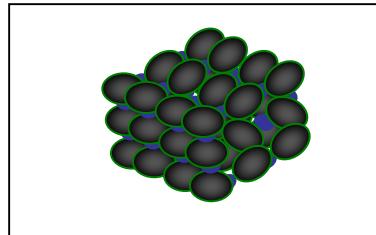
Synthèse de H_2O



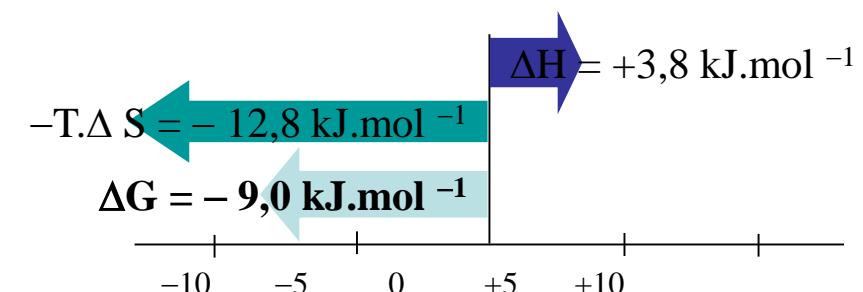
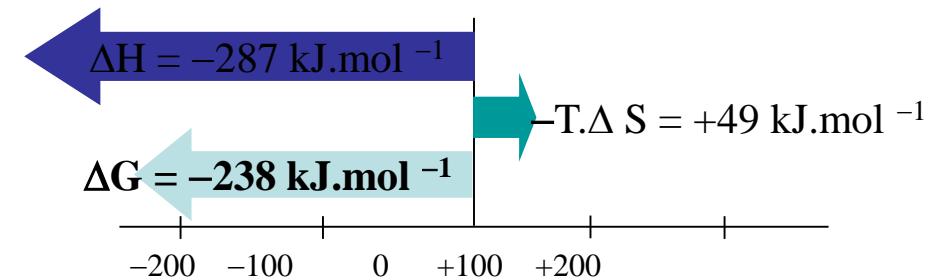
$$\Delta H$$

$$\Delta S$$

Dissolution de NaCl



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



Constante d' équilibre



$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \ln \left[\frac{[B]}{[A]} \right]$$

A l'équilibre $\Delta G = 0$ $\Delta G^\circ = - R \cdot T \ln \left[\frac{[B]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}} \right]$

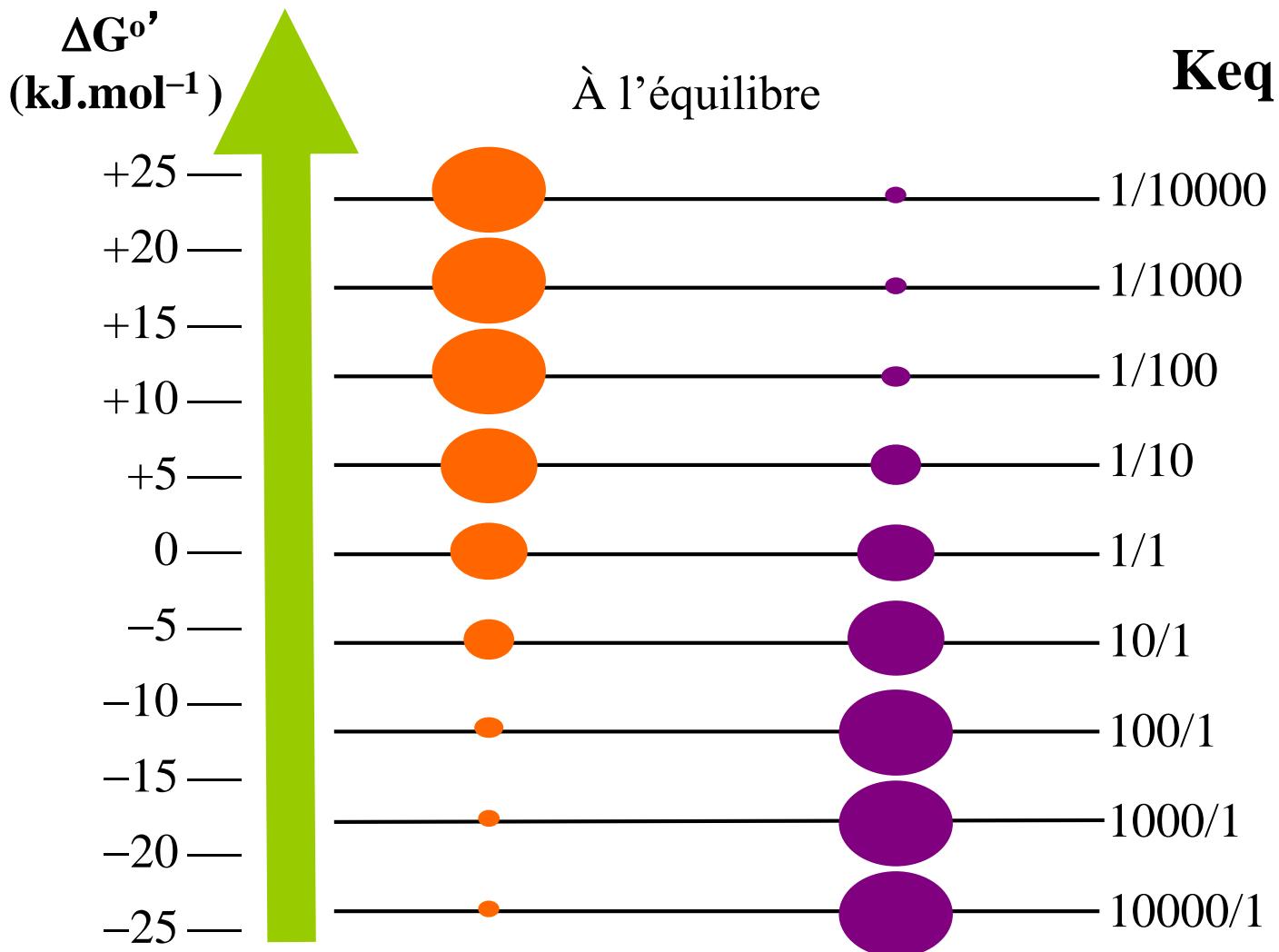
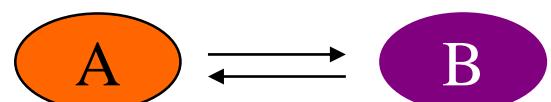
$$\frac{[B]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}} = e^{(-\Delta G^\circ / RT)}$$

$K_{\text{éq}}$ = constante d' équilibre

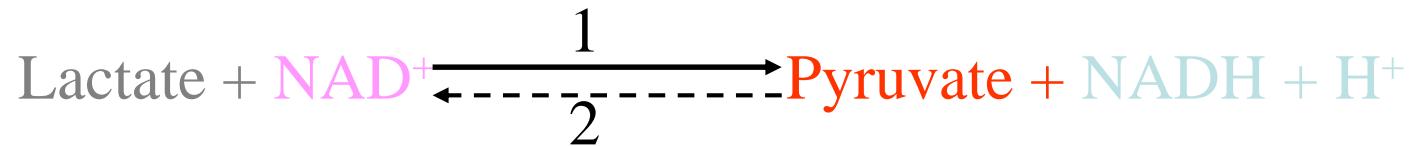
Intérêt de connaître ΔG°

A l'équilibre $\Delta G = 0$

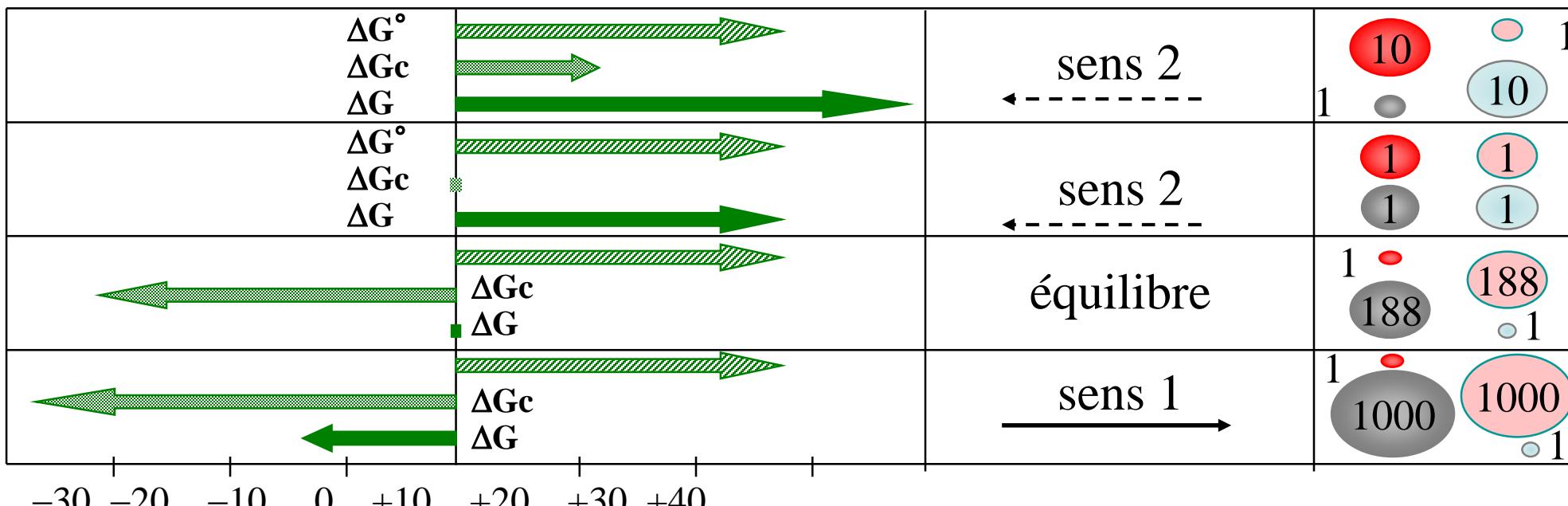
$$\Delta G^\circ = - R \cdot T \ln \left[\frac{[B_{\text{éq}}]}{[A_{\text{éq}}]} \right]$$



Influence des concentrations et sens



$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \ln \frac{[\text{pyruvate}].[\text{NADH}]}{[\text{lactate}].[\text{NAD}^+]} \rightarrow \Delta G_c$$



Messages essentiels du cours

- Les organismes vivants sont des systèmes ouverts
- Pas de création d'énergie mais transformation au cours des réactions
- Définition de l'énergie libre d'un système et de l'état standard en biochimie
- Notions de spontanéité, irréversibilité et réversibilité des réactions en fonction du ΔG : influence des concentrations
- Position de l'état d'équilibre donnée par ΔG° ’

Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Grenoble Alpes (UGA), et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.