

## Notions de bioénergétique

### I-Introduction

La **bioénergétique** est l'étude des transformations de **l'énergie** apportée par le milieu extérieur à la cellule, et ce de façon utilisable pour celle-ci. La bioénergétique est une branche de la biochimie qui analyse le flux d'énergie dans les systèmes vivants. En effet, 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.

Les êtres vivants tirent leur énergie de l'oxydation des **nutriments**. Cependant l'énergie libérée lors de cette oxydation n'est pas directement utilisable par les cellules. Elle est captée par un intermédiaire dans la majorité des cas, se révèle **l'ATP**.

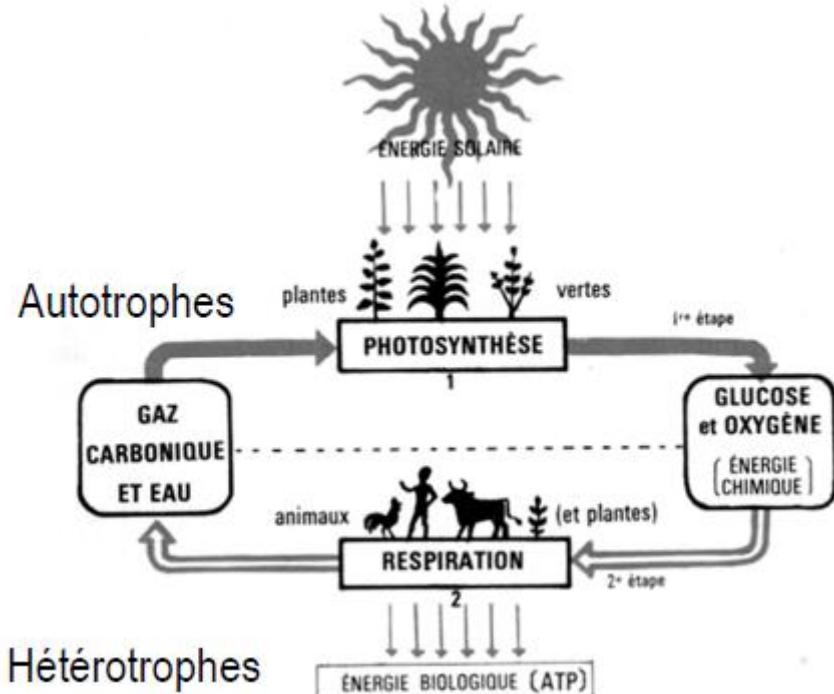
**L'énergie** est classiquement définie comme **la capacité de réaliser un travail** et peut se trouver sous **différentes formes**: (chimique, électrique, lumineuse, électromagnétique, thermique, mécanique). Toutes les formes d'énergie sont **interchangeables**, rien ne se crée et rien ne se perd.

**EXP:** l'énergie chimique libérée par l'hydrolyse de l'ATP se transforme en énergie mécanique (contraction musculaire).  $ATP \longrightarrow ADP + Pi$

### II- Transformation de l'énergie

- Les organismes autotrophe (Végétaux chlorophylliens: photo-synthèse) ont besoin de radiation solaire pour synthétiser des composés organiques, ce sont ces composés qui servent ensuite d'apport d'énergie pour les autres organismes (hétérotrophes) qui les utilisent comme aliments.
- L'énergie chimique incluse dans les aliments est libérée par des combustions au cours de la respiration cellulaire (oxydoréduction) par étapes successives, de telle sorte qu'elle puisse être mise en réserve sous forme de composés chimiques essentiels dont le principal est : ATP.
- Chez les organismes anaérobies, c'est au cours de la fermentation (sans O<sub>2</sub>, donc sans oxydation de H<sub>2</sub>) que se produit l'ATP.

- Les mitochondries sont les organites producteurs d'énergie de la cellule (ATP). En présence d'O<sub>2</sub>, elles oxydent un substrat organique (**exp** : glucides) pour former de l'ATP en libérant du CO<sub>2</sub>.



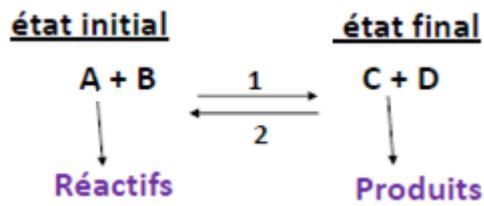
- L'**ATP** est l'énergie utilisable par la cellule, il est utilisé pour différentes fonctions et différents travaux cellulaires:

- **Dans le travail mécanique** : comme la contraction musculaire ou le mouvement des chromosomes lors de la reproduction ;
- **Dans le travail chimique** : certaines réactions nécessitent de l'énergie pour se produire ou bien au contraire en fournissent à d'autres qui si non n'auraient pas lieu. (Anabolisme et catabolisme)
- **Dans le travail de transport actif (travail osmotique)** : comme le passage de substance au travers des membranes cellulaires contre le gradient de concentration ;

### III- Le concept d'énergie libre de Gibbs G et types de réactions chimiques

- Énergie libre G : quantité d'énergie contenue dans une molécule susceptible d'être libérée au cours d'une réaction chimique.
- La variation d'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) mesure la partie de l'énergie d'un système qui produit un travail utile. Autrement dit,  $\Delta G$  représente **la quantité de travail disponible pour réaliser la réaction**.

$\Delta G$  = différence entre 2 états Energétiques: état final – état initial (c'est la somme de celles des produits moins la somme de celles des réactants).



- **Dans le sens 1:**  $\Delta G = [GC+GD] - [GA+GB]$
  - **Dans le sens 2:**  $\Delta G = [GA+GB] - [GC+GD]$

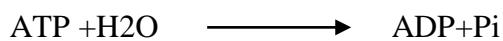
• Mêmes **valeurs absolues** mais de **signes opposés** ( $\Delta G$  s'exprime en **KJ/mole ou Kcal/mole**;  
**1 kcal = 4,18 kJ**).

Intérêt majeur du  $\Delta G$  : Permet de prévoir le sens d'une réaction chimique :

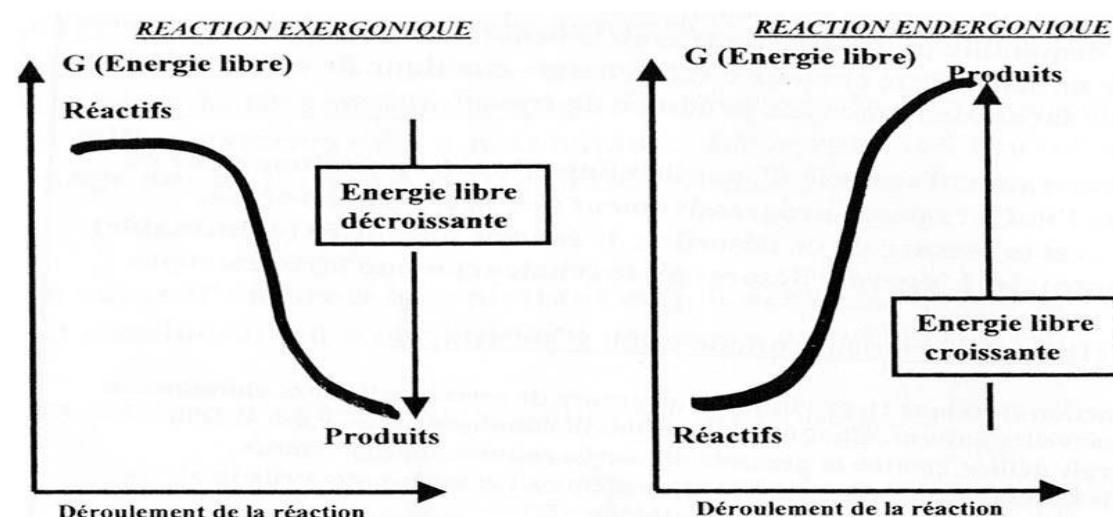
- $\Delta G < 0$ : La réaction est dite exergonique (libère l'énergie) ou spontanée, elle se fait spontanément dans le sens 1

**Les réactifs contiennent plus d'énergie libre que les produits.**

### Exp: hydrolyse de l'ATP.



- **$\Delta G > 0$** : La réaction est dite endergonique (consomme de l'énergie) ou non spontané, elle se fait que s'il y a un apport extérieur en énergie (**Besoin de l'énergie** d'une autre Réaction: **couplage à une R exergonique**)
  - **$\Delta G = 0$** : la réaction tend vers l'équilibre. Elle se déroule dans **les deux sens (R, réversible)**



### III-1 Calcul des variations d'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ réaction)

Soit la réaction réversible à l'équilibre:  $A + B \rightleftharpoons C + D$

On peut définir, à l'instant initial ou à n'importe quel moment de l'évolution de la réaction, la constante de réaction **K** dite constante de Gibbs: **K = [Produit] / [réactant]**

$$K \equiv [C] \cdot [D] / [A] \cdot [B]$$

Il existe une relation entre la variation de l'énergie libre  $\Delta G$  et la constante K, dite relation de **Gibbs**.

**Relation de Gibbs :  $\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \ln K$**

$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \ln ([C] \cdot [D] / [A] \cdot [B])$

$\Delta G$  : variation de l'enthalpie (énergie) **libre** du système réactionnel

$\Delta G^\circ$  : variation de l'enthalpie libre **standard** du système réactionnel (quand la réaction se fait dans les conditions standards: T (T° absolue 25°C (298K), pH=0, Concentrations de Solutés [A]=[B]=[C]=[D] = 1 M et P(1atm =101,3 kPa)).

**R**: constante des gaz parfaits (1,987 cal/mol/degree ou 8,314 J/mol/degree)

**T**: température absolue en Kelvin (T °C + 273).

**K**: constante de Gibbs

### **III-2 Relation entre $\Delta G^\circ$ et constante d'équilibre $K_{eq}$**

Quand la réaction atteint son équilibre, il n'y a pas de transformation chimique donc  $\Delta G=0$ , à ce moment le rapport  $[C] \cdot [D] / [A] \cdot [B]$  est égal à  $K_{eq}$  (**K =K<sub>eq</sub>**).

$\Delta G=0$  donc  $0= \Delta G^\circ + RT \ln K_{eq}$

donc  **$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$**

Avec T= 298° K = 25° C

R= 8,31 J/mol/K

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

### **Exemple d'application**

La phosphoglucoisomérase catalyse la réaction :

Glucose-6-Phosphate  $\rightleftharpoons$  Fructose-6-Phosphate Avec  $K_{eq}=2$

On en déduit que :  $\Delta G^\circ = -8,314 \times 298 \times \ln 2 = -1,7 \text{ kJ/mol}$

### **III-3 Variation d'énergie libre dans les conditions réelles de la vie cellulaire ( $\Delta G'$ et de $\Delta G^\circ'$ )**

En biologie les conditions standards sont différentes puisque dans la cellule toutes les réactions biochimiques ont lieu en milieu aqueux dilué à pH= 7.

Les conditions biologiques sont :

- Concentration de chacun des réactants dissous égale à 1 M
- Température: 25 °C ou 298 °K
- Concentration des protons  $[H^+] = 10^{-7} \text{ Mol/l}$  pH = 7

La variation d'énergie libre standard de Gibbs d'un système biologique est désignée par le sigle :  $\Delta G^\circ'$ .

La variation d'énergie libre mesurée dans les conditions générales ( $\Delta G'$ ) est définie comme suit par la relation de Gibbs :  $\Delta G' = \Delta G^\circ + R.T. \ln K$

Comme précédemment, avec le même raisonnement, on déduit une relation pour le calcul de  $\Delta G^\circ$  dans les conditions standards :  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_e$  (réaction est exergonique).

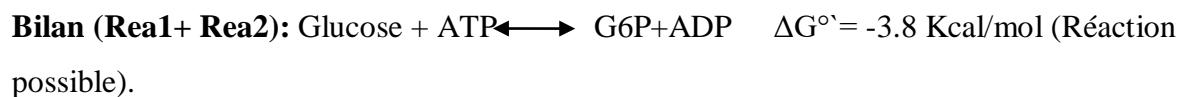
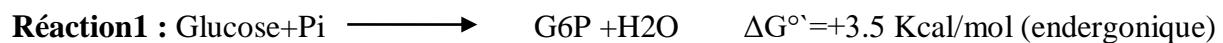
### III- La nature additive des $\Delta G$ et couplage réactionnel

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

-Ainsi, une réaction endergonique, thermodynamiquement défavorable ne peut pas avoir lieu spontanément ( $\Delta G' > 0$ ) elle doit être couplée à une réaction exergonique, thermodynamiquement favorable ( $\Delta G' < 0$ ), la somme de leur  $\Delta G$  doit être négative pour que cette réaction globale soit spontanée.

Le couplage dépend de la présence d'un intermédiaire commun : une molécule dont la structure chimique lui confère une forte énergie libre de Gibbs qui peut être transférée à une autre molécule. La molécule universelle qui possède cette forte énergie libre est l'adénosine triphosphate ou **ATP**.

**Exemple:** transformation du glucose en G-6-P: elle est endergonique. Cette phosphorylation est réalisée par couplage avec la rupture d'une liaison pyrophosphate de l'ATP (réaction exergonique car le bilan final à une  $\Delta G$  (-)).



### VI- Molécules à haut potentiel énergétique (liaisons riches en énergie)

Dans tous les organismes biologiques, il existe des composés riches en énergie. Ce sont des molécules qui ont des liaisons dont l'hydrolyse libère beaucoup d'énergie.

Le tableau ci-dessous résume les **énergies libres standard d'hydrolyse ( $\Delta G^\circ$ )** des principales liaisons ayant un rôle dans le métabolisme :

### Classification des liaisons en fonction de leur énergie

Type de liaison	métabolite	$\Delta G^\circ'$ (kcal/mole)	$\Delta G^\circ'$ (kJ/mole)
Phosphoénol	$\text{R}-\text{C}(\text{O}\sim\text{P})(\text{CH}_2)$	Phosphoénolpyruvate	- 14,8 - 62
Acylphosphate	$\text{R}-\text{C}(\text{O}\sim\text{P})\text{O}$	1,3-Bisphosphoglycérate	- 11,8 - 49
		Acétylphosphate	- 11,2 - 47
Guanidine phosphate	$\text{R}-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}\sim\text{P})$	Phosphocréatine	- 10,3 - 43
		Phosphoarginine	- 7,7 - 32
Phosphoanhydride (anhydride d'acide)	$\text{---P---O}\sim\text{P}$	$\text{ATP} \rightarrow \text{AMP} + \text{P}\sim\text{P}$	- 7,6 - 32
		$\text{P}\sim\text{P} \rightarrow 2 \text{P}_i$	- 8,0 - 33,5
		$\text{ATP} \rightarrow \text{ADP} + \text{P}_i$	- 7,3 - 30
		$\text{GTP} \rightarrow \text{GDP} + \text{P}_i$	- 7,3 - 30
		$\text{ADP} \rightarrow \text{AMP} + \text{P}_i$	- 7,3 - 30
Thioester	$\text{R}-\text{C}(\text{O}\sim\text{S}-\text{R})$	Acétyl CoA	- 7,5 - 31
		Acyl CoA	- 7,5 - 31
Phosphoester	$\text{R}-\text{C}(\text{O}\sim\text{P})\text{---R}$	Glc 1-P	- 5,0 - 21
		Glc 6-P	- 3,3 - 14
		Glycérol 3-P	- 2,2 - 9

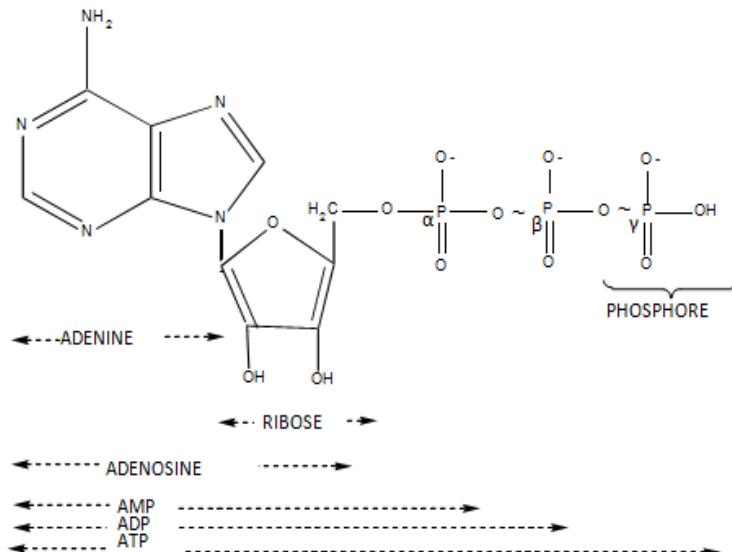
On constate qu'on peut classer ces liaisons en 2 groupes:

- les **liaisons riches en énergie** qui, par hydrolyse, libèrent **plus de 5 kcal/mole** (~21kJ/mole) entre elles sont liées à un groupement P (sauf la liaison thioester).
- les **liaisons à faible énergie** qui, par hydrolyse, libèrent moins de **5 kcal/mole** (21 kJ/mole). Ce sont principalement les esters (y compris les esters-phosphates).
- la liaison riche en énergie sera symbolisée par le symbole  $\sim$ .

La réaction inverse de l'hydrolyse: la synthèse, possède le  $\Delta G^\circ'$  de même valeur absolue, mais évidemment de signe opposé (c'est une réaction endergonique de  $\Delta G^\circ' > 0$ ). Par exemple la synthèse d'une mole d'ATP à partir d'ADP + Pi nécessitera + 7,3 kcal/mole

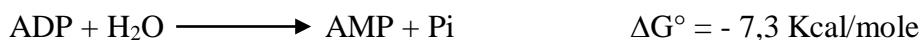
## VI-1 L'ATP (L'adénosine triphosphate) principale source d'énergie pour la cellule

l'ATP c'est un nucléoside triphosphate. Il comporte une liaison **ester phosphate** qui relie le P  $\alpha$  à l'oxygène 5' du ribose et deux liaison **phosphoanhydride** (riches en énergie) qui relient les P  $\alpha$ - $\beta$  et P  $\beta$ - $\gamma$ .



L'énergie libre de Gibbs contenue dans l'ATP est transférée au moment où les **liaisons phosphoanhydride** sont scindées pour former **ADP** et **du phosphate inorganique (Pi)**; ou bien **AMP** et **du pyrophosphate inorganique (PPi)**.

Sous l'influence de systèmes enzymatiques appelés ATPases, l'hydrolyse de l'ATP peut avoir lieu dans les conditions standards comme suit :



L'ATP joue un rôle central dans la cellule; c'est une source d'énergie:

- soit par hydrolyse d'une liaison anhydre d'acide et apporte donc l'énergie nécessaire aux réactions endergoniques et leur permet de se dérouler spontanément.
- Soit par transfert d'énergie dans une liaison-p (c'est un donneur de groupement phosphate et d'énergie nécessaire à la phosphorylation).

### ❖ Biosynthèse de l'ATP et formation de liaison phosphate

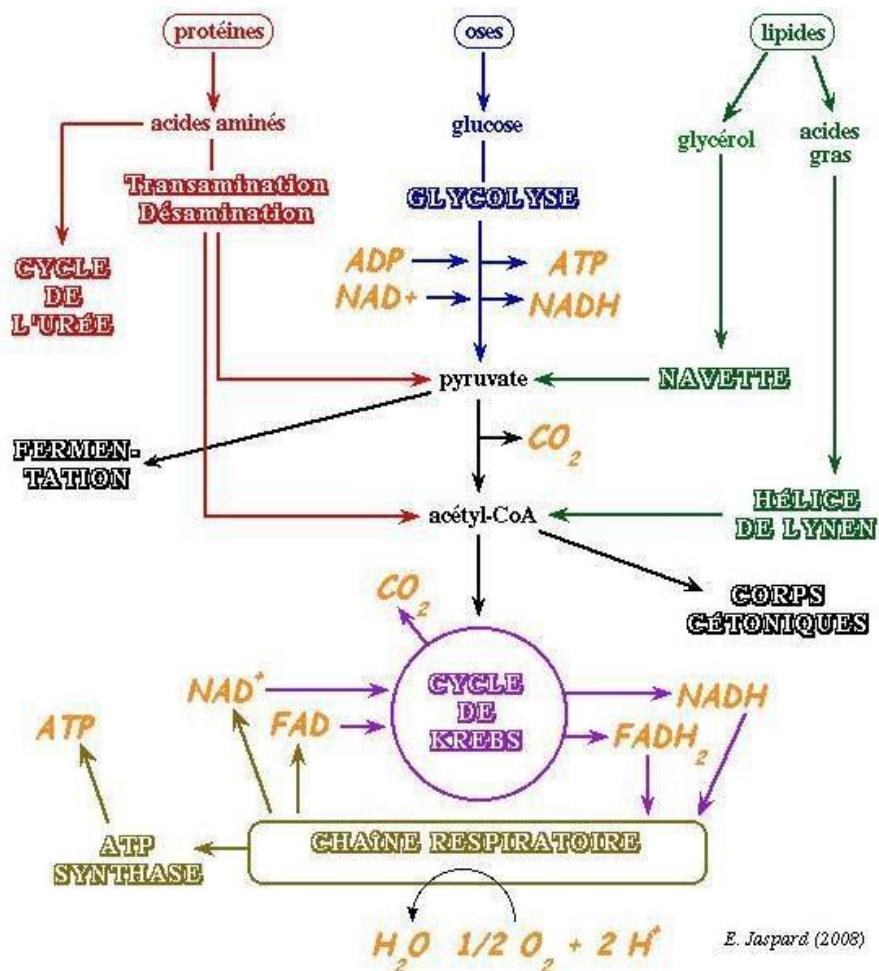
Lors des réactions de catabolisme, il y a création de liaisons riches en énergie. Cette dernière est emmagasinée dans l'ATP (rappelons que la synthèse d'ATP est un processus endergonique).

L'ATP est produite dans la mitochondrie à partir de la chaîne respiratoire mitochondriale (CRM) et la phosphorylation oxydative. Elle est formée à partir d'ADP et Pi (phosphore inorganique) selon la réaction suivante



La formation de l'ATP se fait selon deux mécanismes: phosphorylation au niveau du substrat et phosphorylation couplée aux transferts d'électrons le long d'une chaîne de transporteurs d'électrons (la chaîne respiratoire).

Lors du transfert de  $n$  électrons d'un couple redox à un autre, si la  $\Delta G^\circ$  est de -7 à -8 kcal/mole, l'énergie est suffisante pour la production d'ATP (conversion de l'énergie électrique en énergie chimique).



E. Jaspard (2008)

## V- Réaction d'oxydo-réduction

La plupart des réactions métaboliques sont des réactions d'oxydoréduction.

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction chimique au cours de laquelle se produit un échange d'électrons (é), souvent accompagné d'un échange de proton (H<sup>+</sup>).

L'espèce chimique qui capte les électrons et appelée oxydant ; celle qui les cède réducteur.

**Exp :** - le NAD<sup>+</sup> est un accepteur d'électrons ou agent oxydant ou forme oxydée.

- le NADH est un donneur d'électrons ou agent réducteur ou forme réduite.

L'oxydoréduction met donc en jeu deux demi-réactions qui sont toujours couplées :

- L'oxydation, qui est une perte d'électrons
- Réduction qui est un gain d'électrons.

En effet, les électrons cédés par le composé donneur (qui s'oxyde) sont récupérés par le composé accepteur (qui se réduit).

**Exp :** Le couple NAD<sup>+</sup>/NADH, H<sup>+</sup> cède H<sup>+</sup> et é au couple FAD/FADH<sub>2</sub>.



Dans la plupart des réactions d'oxydoréduction du métabolisme cellulaire (chaîne respiratoire), les transferts d'électrons se font par des **coenzymes** appelés **transporteurs d'électrons** parmi lesquels on cite :

- 1- Nicotinamide Adénine Dinucléotide = **NAD<sup>+</sup>**  
Nicotinamide Adénine Dinucléotide Phosphate = **NADP**
- 2- Flavine Adénine Dinucléotide (**FAD**) Flavine Mononucléotide (FMN)
- 3- Coenzyme Q (Q)
- 4- Coenzyme héminique : Les cytochromes

## VI- La chaîne respiratoire mitochondriale et phosphorylation oxydative

La chaîne respiratoire est localisée dans la membrane interne mitochondriale. Elle correspond à une association de complexes protéiques et d'une pompe ionique, l'ATP synthétase.

➤ Tout au long de la chaîne respiratoire, les électrons, riches en énergie, provenant de l'oxydation du NADH et du FADH<sub>2</sub> (tous deux produits lors des différentes voies cataboliques de l'organisme, glycolyse, cycle de Krebs...), seront transportés successivement via les différents complexes :

- Le **complexe I** a une action **NADH coenzyme Q réductase**, récupérant les électrons du NADH et permet le transport de 4 protons de la matrice mitochondriale à l'espace inter-membranaire.
- Le **complexe II** a une action **Succinate coenzyme Q réductase**, récupérant les électrons du FADH<sub>2</sub> et permet le transport d'aucun proton.

- Le **complexe III** a une action **Coenzyme Q cytochrome C réductase**, et permet le transport de 4 protons de la matrice mitochondriale à l'espace inter-membranaire.
  - Le **complexe IV** a une action **Cytochrome C oxydase**, et permet le transport de 2 protons de la matrice mitochondriale à l'espace inter-membranaire.
  - Le **coenzyme Q** (ou **ubiquinone**) permet la transition entre le complexe I ou II et le complexe III.
  - Le **cytochrome C** permet la transition entre le complexe III et le complexe IV.
- Les électrons libérés à la fin de la chaîne respiratoire réagiront ainsi avec les molécules d'oxygène et les protons présents dans la matrice mitochondriale afin de former des molécules d'eau selon la réaction :  $\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2O$ .
- Le déplacement des électrons le long de la chaîne de transport leur fait perdre de l'énergie libre. C'est cette énergie qui est utilisée pour transporter activement les ions hydrogène à travers la membrane interne mitochondriale (pompage des protons  $H^+$  de la matrice mitochondriale vers l'espace intermembranaire qui devient donc plus acide).
- L'accumulation de charges + sur la face externe de la membrane et de charges - dans la matrice génère un gradient électrochimique qui est en soit un potentiel énergétique très important qui sera utilisé pour faire fonctionner la pompe ATP synthétase.
- Le passage des protons à travers cette pompe l'actionne pour former l'ATP à partir d'ADP + Pi. Cette ATP est ensuite transférée dans le cytosol pour servir au métabolisme cellulaire général.
- L'ensemble du processus de la formation de l'ATP, associé au transport des électrons fournis par NADH,  $H^+$  ou/et FADH<sub>2</sub> jusqu'à l'oxygène s'appelle la phosphorylation oxydative. Les énergies libres fournies par l'oxydation de ces composés réduits, permettent à la cellule de fabriquer (par le processus de la phosphorylation oxydative) à partir de NADH,  $H^+ \longrightarrow 3$  ATP et à partir de FADH<sub>2</sub>  $\longrightarrow 2$  ATP.

