
Bioénergétique

Le professeur nous a contacté pour nous informer qu'une petite partie du cours allait changer au niveau d'1 ou 2 diapositives, très certainement au niveau de la reformulation donc ne vous inquiétez pas le contenu du cours restera très probablement le même mais la fiche sera quand même mise à jour dès que possible

I. Généralités

Un organisme a 2 missions essentielles :

- Se **conserver/vivre** (l'organisme a besoin de matière et d'énergie)
- Se **perpétuer**

Le métabolisme regroupe **l'ensemble des réactions chimiques ayant lieu à l'intérieur d'un être vivant** et qui gèrent la matière et l'énergie pour maintenir l'organisme en vie. IL comprend :

- **Le CATABOLISME +++** : dégradation
- **L'ANABOLISME +++** : biosynthèse

En considérant que l'énergie cellulaire est une énergie chimique, il existe 2 types de réactions :

- **EXERGONIQUE** : libère de l'énergie dans le milieu
- **ENDERGONIQUE** : a besoin d'énergie pour avoir lieu

Rmq : Il faut de l'énergie libre pour faire un travail utile

1- **L'énergie c'est la vie**

Pour se conserver ou vivre, une cellule doit continuellement travailler, c'est-à-dire réaliser les réactions indispensables à sa survie : **elle a donc des besoins continus en énergie.**

Au niveau cellulaire, l'énergie correspond à la capacité de réaliser un travail. Celui-ci peut prendre différentes formes :

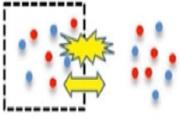
- Mécanique (mouvements d'organites, contraction musculaire)
- Transport transmembranaire (de molécules qui rentrent ou sortent de la cellule)

Ainsi :

- La cellule capte de l'énergie (sous forme de substrats carbonés pour les mammifères)
- Cède l'énergie (sous forme de chaleur)
- Utilise de l'énergie (pour les travaux cellulaires). Pour utiliser l'énergie, celle-ci devra être transportée ou transférée vers l'endroit où elle sera utilisée

Enfin, pour vivre et se développer, **la cellule échange en continu de la matière et de l'énergie avec son milieu environnant** grâce à différents systèmes que nous allons maintenant étudier »

2- Différents systèmes appliqués à la bioénergétique +++

Système ouvert	Système fermé	Système isolé
Échange d'énergie et/ou de matière avec le milieu/ environnement extérieur	Échange d'énergie mais pas de matière avec le milieu/environnement extérieur	Aucun échange d'énergie et de matière avec le milieu/environnement extérieur
 <p>Système ouvert</p>	 <p>Système fermé</p>	 <p>Système isolé</p>

NE PAS CONFONDRE SYSTÈME FERMÉ ET ISOLÉ +++

La cellule est un système isotherme ouvert qui fonctionne à température et pression

D'où vient l'énergie pour les organismes vivants ?

- Organismes autotrophes :
 - Les plantes acquièrent l'énergie de la lumière solaire absorbée pour synthétiser, par le processus de la photosynthèse, des macromolécules nutritives
- Organismes hétérotrophes :
 - Les cellules animales utilisent les nutriments pour en extraire l'énergie qui sera soit stockée soit utilisée pour réaliser les travaux cellulaires : extraction d'énergie, c'est le **CATABOLISME** (on répète encore et encore jusqu'à ce que ça rentre)
 - À l'inverse, elles peuvent utiliser l'énergie stockée dans les composés à haut potentiel énergétique pour synthétiser les macromolécules indispensables : c'est **l'ANABOLISME**

3- Grands principes de la bioénergétique

La bioénergétique : étude de l'approvisionnement, du transfert et de l'utilisation de l'énergie par la cellule. Elle aborde l'étude de :

- La dégradation des aliments (polysaccharides, protéines, lipides) pour en extraire l'énergie par rupture des liaisons chimiques = correspond au **CATABOLISME**
- La conversion de l'énergie dans les formes de stockage et de transfert biologiquement utilisables où l'ATP (Adénosine TriPhosphate) joue un rôle essentiel
- L'utilisation de l'énergie pour effectuer des travaux divers (mouvements d'organites, contraction musculaire, anabolisme...)

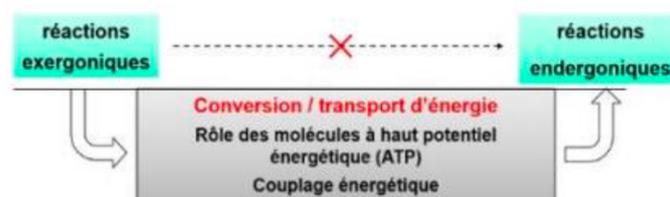
Les réactions exergoniques produisent de l'énergie permettant le déroulement des réactions endergoniques.

- Cela implique des phénomènes de conversion et de transport d'énergie.
- Il existe un couplage énergétique entre les deux types de réactions.
- Ces réactions ne sont possibles que grâce aux molécules à haut potentiel énergétique comme l'ATP

4- Le couplage énergétique

Les réactions exergoniques produisent de l'énergie permettant le déroulement des réactions endergoniques. Cela implique des phénomènes de conversion et de transport d'énergie.

Il existe donc un couplage énergétique entre les deux types de réactions. Ces réactions ne sont possibles **que** grâce aux **molécules à haut potentiel énergétique** comme... l'ATP (ENCORE OUI).



5- MÉTABOLISME = ANABOLISME + CATABOLISME

L'énergie nécessaire aux animaux provient de l'alimentation contenant des macromolécules.

- Ces macromolécules sont dégradées en unités de base, elles-mêmes dégradées en intermédiaire métaboliques et énergétiques.
- Au final, sont produits de **l'eau (H2O)**, du **CO2** et de **l'ammoniac (NH3)**, avec **libération d'énergie**.
 - L'ensemble correspond au **CATABOLISME**

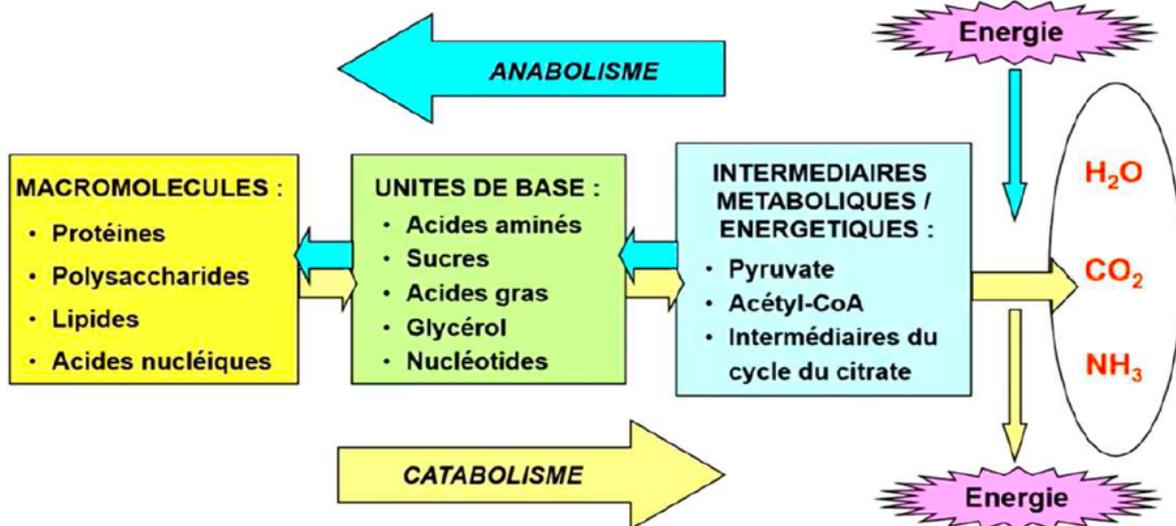
Dans le sens inverse, la production de macromolécules à partir de molécules simples, en utilisant l'énergie libérée, correspond à **l'ANABOLISME**

Il y a une nécessité de relier les réactions du métabolisme aux lois physiques de la thermodynamique

Rmq HYPER importante : les acides nucléiques contribuent très peu au bilan énergétique

+++

Métabolisme = Anabolisme + Catabolisme



II. Bioénergétique et thermodynamique

1- Généralités et définitions

Pour comprendre les voies de fonctionnement des voies « métaboliques, il faut donc les relier aux lois de la thermodynamique.

- Les lois de la thermodynamique permettent d'expliquer les principes régissant les mouvements de la matière et de l'énergie entre les organismes et leur environnement, ainsi qu'au sein des organismes mêmes.
- La bioénergétique n'est rien d'autre que l'application de ces lois aux réactions biochimiques

⇒ **Énergie : toute forme de travail et de chaleur.**

⇒ **Entropie : degré de désordre ou de hasard.**

++++

- Premier principe de la thermodynamie

« l'énergie totale de l'univers demeure constante » +++

- Elle ne peut **jamais** être créée ou détruite
- Mais elle peut être **transférée ou déformée**

- Second principe

« L'entropie de l'univers augmente » +++

- Chaque transfert ou transformation d'énergie est associée à des réactions passant d'un **état ordonné à un état désordonné**
- **L'état désordonné est toujours plus probable+++**

2- Relation de GIBBS

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

- Relie la variation d'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie
- Permet de faciliter l'utilisation des 2 principes de la thermodynamie
- La variation de l'énergie libre permet de définir la direction et l'importance de la réaction chimique

La relation a été établie entre 3 notions importantes :

Définitions Bioénergétiques



W. Gibbs

- ΔG = variation d'énergie libre d'un système subissant une transformation
- ΔH = variation d'enthalpie du système
- ΔS = variation d'entropie du système

ENTHALPIE TOTALE (H en kJ/mol) : énergie totale contenue dans un composé brûlé entièrement dans un calorimètre

ENERGIE LIBRE (G en kJ/mol) : quantité d'énergie susceptible de fournir un travail au cours d'une réaction à température et pression constantes

ENERGIE ENTROPIQUE (S en kJ/mol x T) : représente l'énergie du désordre du système ; (TS): différence entre H et G corrigée par T (température absolue (Kelvin))

ΔG mesure l'énergie d'un système qui produit un travail utile

Il est relié à l'enthalpie et l'entropie, qui à eux seuls ne peuvent pas prédire le sens de la réaction thermodynamiquement favorable

Seul ΔG permet de déterminer le sens de la réaction qui est le plus favorable d'un point de vue énergétique

Tous les systèmes tendent spontanément vers un état d'équilibre car cet état est le plus stable. La capacité d'un système à fournir de l'énergie utile pour réaliser un travail diminue au fur et à mesure que ce système se rapproche de son état d'équilibre.

Ainsi, on différencie 3 états du système :

Équilibre	Le système ne peut plus fournir de travail : $DG= 0$
Instable	Réaction spontanée : $DG < 0$: réaction exergonique
Nécessitant un apport d'énergie	Lors d'une réaction endergonique : $DG > 0$: Nécessite un apport d'énergie pour réagir

3- Notion d'état standard

Pour pouvoir comparer différentes situations dans lesquelles on veut mesurer l'énergie libre de gibbs d'un système, il faut définir un état standard ou dit de référence. Cet état standard est celui dans lequel un élément ou un composé est le plus stable à température et pression ordinaires (sera revu juste après).

- Permet de calculer la constante d'équilibre K_{eq}
- ΔG caractérise l'état d'équilibre : existe quand la concentration initiale de A atteint sa concentration à l'équilibre, et de même pour B

Pour les chimistes, les conditions définissant l'état standard sont :

- Pression 1 atm
- Température : 25°C ou 298K
- Concentration des solutés : 1M = 1mol/L
- pH=0 +++

Rmq ultra importante : Une réaction à l'équilibre ne signifie pas que les concentrations sont égales +++

4- Conditions physiologiques de l'état standard

Les réactions biochimiques ont lieu dans des conditions physiologiques ΔG°

- Milieu aqueux à un **PH = 7** (différent des conditions standard en chimie ou PH = 0)
- Concentration initiale de tous les composants de **1.0 M**
- Température de **25°**
- Pression constante de **1 atm**
- Milieu aqueux
- Nouvelle définition du ΔG° qui s'écrit ΔG° pour les conditions physiologiques.
 - Concentration de l'eau considérée comme constante et n'est pas prise en compte dans l'expression des constantes d'équilibre

III. Bioénergétique et métabolisme

Le métabolisme regroupe l'ensemble des réactions biochimiques permettant aux êtres de vivre, de se développer et de se reproduire

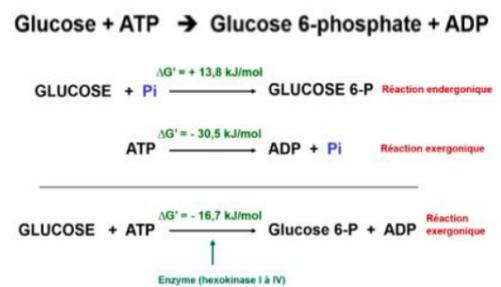
1- Les réactions couplées

Les réactions endergoniques n'ont pas lieu spontanément et ont besoin d'un apport en énergie pour se dérouler. On émet l'hypothèse que cette énergie est fournie par le couplage direct à une réaction exergonique.

L'énergie dégagée par la réaction exergonique doit en valeur absolue \geq à l'énergie requise par la réaction endergonique

Par exemple :

- L'hydrolyse de l'ATP en ADP + Pi est une réaction fortement exergonique avec un $\Delta G' < 0$: elle a lieu spontanément
- L'ajout d'un phosphate sur le glucose pour former du glucose-6-P est endergonique avec un $\Delta G' > 0$: elle n'a PAS lieu spontanément
- Pourtant la réaction de phosphorylation du glucose est possible par couplage direct à l'hydrolyse de l'ATP étant que le $\Delta G'$ cumulé est négatif (< 0)



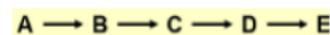
2- État d'équilibre et état stationnaire

Une voie métabolique correspond à un ensemble de réactions biochimiques dont chacune a pour substrat la production de la réaction précédente. Ainsi différents états sont possibles :

- État d'équilibre : les concentrations A,B,C,D et E sont constantes (plus de réactions)



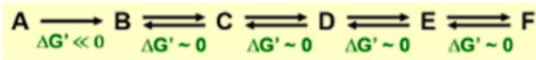
- État stationnaire : seules les concentrations de B, C et D sont constantes tandis que celle de A diminue et celle de E augmente



On rappelle que dans les cellules, les voies métaboliques s'éloignent de l'état d'équilibre et sont plutôt à l'état stationnaire

3- Réactions irréversibles

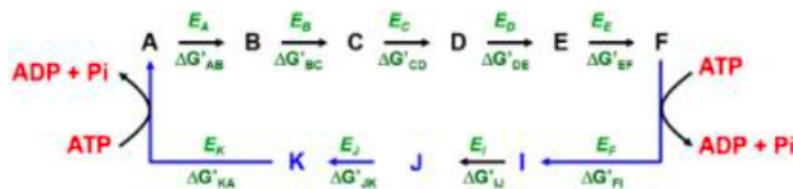
Loi de Lechatelier : « Toute modification d'un facteur d'un équilibre chimique réversible provoque, si elle se produit seule, un déplacement de l'équilibre dans un sens qui tend à s'opposer à la variation du facteur considéré » +++ (phrase un peu chiant à apprendre mais ultra important) » +++



- A->B est une réaction irréversible dû au $\Delta G' \ll 0$
- Les réactions suivantes ont un $\Delta G'$ autour de 0 et sont donc réversibles
- Si A augmente, la réaction évolue dans le sens de la production irréversible de B, cette augmentation de B induit une cascade de réactions en aval permettant au final la production du produit F.

Le fonctionnement ou non de la voie métabolique dépend de la réaction irréversible qui est l'étape limitante et essentielle pour la régulation de la voie considérée.

D'un point de vue thermodynamique, les voies métaboliques ne sont pas réversibles. D'un point de vue physiologiques, elles le sont. +++



Ici, la voie F -> A est physiologiquement possible mais elle nécessite un apport d'énergie.

Afin de n'avoir au même moment qu'une seule voie active et pas toute les voies qui fonctionnent dans tous les sens, les enzymes de chacune des voies sont régulées de façon opposée.

IV. Molécules impliquées dans la bioénergétique

L'énergie est stockée dans les liaisons entre deux atomes.

Pour libérer cette énergie il faudra casser ces liaisons.

Les liaisons riches en énergies sont regroupées dans le tableau.

Celles qu'on retrouve le plus sont les **liaisons phosphoanhydres entre 2 phosphates**

Les liaisons riches en énergies sont représentées par : ~

Exemple : nucléotides triphosphates (TP) qui possèdent 3 phosphates mais seulement 2 liaisons riches en énergie comme **l'ATP** (ENCOOOOORE **OUI**), l'UTP ou encore DiPhosphates qui n'en n'ont qu'une.

Molécules contenant des liaisons riches en énergie

LIAISONS	FORMULES	EXEMPLES
AMIDINE-PHOSPHATES	$R-NH-C(=NH)-NH-P$	Créatine Phosphate
PHOSPHOANHYDRES	$R-O-P(=O)(O^-)-O-P(=O)(O^-)-O-P(=O)(O^-)-O^-$	XTP et XDP (X = A, G, C, U)
ACYL-PHOSPHATES	$R-C(=O)-O-P$	1,3 diphosphoglycérate
ENOL-PHOSPHATES	$R-C(=CH_2)-O-P$	Phosphoénolpyruvate
ACYL-THIOESTERS	$R-C(=O)-S-CoA$	Acétyl-CoA

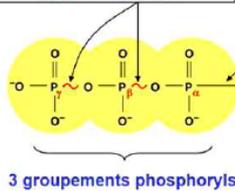
1- Généralités sur l'ATP

Adénosine TriPhosphate (ATP)

Molécule à haut potentiel énergétique

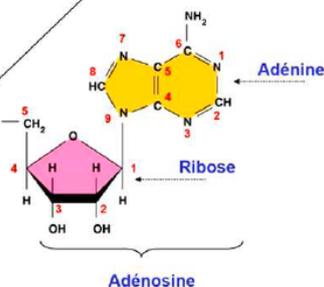
FORMULE

Liaisons type phosphoanhydre :
liaisons "riches" en énergie

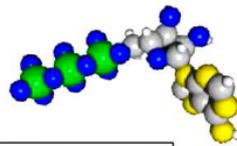


3 groupements phosphoryls

Liaison type phosphoester :
liaison "pauvre" en énergie



Adénosine



Dans l'ATP, on retrouve :

- Une liaison du phosphate α sur le ribose de type phosphoester, pauvre en énergie
- Deux liaisons au niveau des phosphates distaux, β pour le deuxième et γ pour le troisième : des liaisons phosphoanhydres, riches en énergie

C'est l'hydrolyse de l'ATP au niveau des groupes phosphates β et γ qui libère de l'énergie

Chiffres importants à connaître +++ :

- Concentration cellulaire d'ATP dans le corps : **1 à 10 mmol/kg de tissu**
- Répartition cellulaire à l'état basal : **10 ATP pour 1 ADP**
- Teneur dans l'organisme : **75g mais synthèse de 45kg par jour**

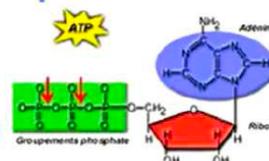
L'ATP: adénosine triphosphate

• L'ATP et ses dérivés :

ATP : forme triphosphate de l'adénosine (2 ~)

ADP : forme diphosphate de l'adénosine (1 ~)

AMP : forme monophosphate de l'adénosine (0 ~)



2- Hydrolyse de l'ATP

L'ATP contient 2 liaisons phosphorydres riches en énergie (G et B) qui peuvent être hydrolysées.

L'hydrolyse de l'ATP au niveau du phosphate G libère une molécule d'ADP et du phosphate inorganique. Ensuite l'ADP peut être hydrolysée pour donner de l'AMP.

L'hydrolyse de la première liaison phosphoanhydride (G) de l'ATP et de la deuxième à partir de l'ADP (B) libère la même énergie soit : -32Kj.mol⁻¹.

L'ATP peut être aussi hydrolysé au niveau du phosphate libérant de l'AMP et du pyrophosphate (2 phosphates = pyrophosphate=P_{pi})

L'association d'un cation divalent Mg⁺⁺ à une molécule d'ATP ; stabilise l'ATP et facilite la libération/ le transfert d'énergie

3- Formation de l'ATP

L'ATP a un rôle crucial, sa synthèse peut se faire de plusieurs façons :

Synthèse de novo à partir d'acides puriques	Synthèse à partir de la transformation de l'ADP en ATP
<p>Le ribose 5-P contribue à la synthèse de l'Inosine Triphosphate (IMP), précurseur de l'AMP et du GMP.</p> <p>L'AMP est ensuite converti en ADP puis en ATP, de même pour le GMP. (vous verrez ça plus tard hehe)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Par phosphorylation oxydatives : au sein de la membrane interne mitochondriale -> synthèse d'ATP à partir d'un gradient électrochimique, représente 90% de la production d'ATP chez l'Homme. - Par phosphorylation liée au substrat (cellules exprimant la CPK) - Par l'adénylate kinase -> réactions essentiellement utilisée par le muscle strié

4- D'autres molécules riches en énergie :

- Créatine Phosphate (CP)
- Créatine Phosphokinase (CPK)
- Adénylate kinase (AK)
- Acétyl-CoA
- Phosphoénolpyruvate

1- Créatine Phosphate (CP)

C'est la forme de réserve énergétique des muscles chez les vertébrés : son énergie provient de l'ATP mitochondrial

Son Hydrolyse permet de régénérer la charge énergétique de l'ATP cytoplasmique dans le muscle

Elle constitue la réserve d'énergie la plus immédiatement disponible pour le muscle en exercice juste après l'épuisement du pool d'ATP existant

Chez un homme d'environ 70kg, il existe un **pool de 120g** de créatine :

- **95%** de ces 120g sont stockés dans le **muscle squelettique/lise**
- **70%** de ces 95% sont sous forme de **créatine phosphate**

Sources :

- Alimentation (viande et poisson) : 50%
- Synthèse dans le foie et les reins à partir d'acides aminés : 50 %

L'hydrolyse de la Créatine Phosphate par les reins donne lieu à une molécule de créatine et un phosphate inorganique (Pi)

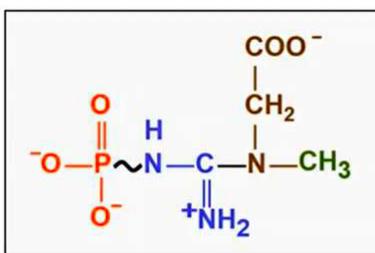
La créatine est dégradée en créatinine au niveau des reins est éliminée par excrétion urinaire

Le dosage de la créatinine permet d'apprécier la fonction rénale, ainsi que le reflet de la masse musculaire

Une diminution de la créatinine dans les urines couplée à une augmentation dans le sang peut suggérer une atteinte rénale

La créatine stabilisée par résonnance, c'est-à-dire une délocalisation d'électrons

Structure de la créatine phosphate :



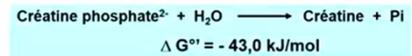
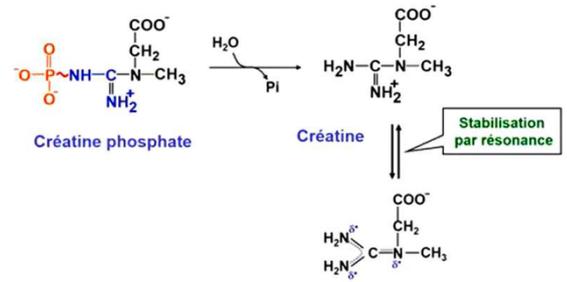
- une molécule de **glycine**, dont l'azote lie un **méthyl** provenant de la **S-adénosylméthionine (SAM)**
- un noyau **guanidinium** de l'**arginine**
- un **phosphate** → **la liaison riche en énergie** provient de l'ATP

Le phosphate est attaché à la créatine par une **liaison amidine** riche en énergie

Hydrolyse de la créatine phosphate : réaction **très exergonique** (libère 43 kJ/mol)

Elle donne lieu à une molécule de créatine et une molécule de phosphate

Formule et réactivité



2- Créatine phosphokinase (CPK)

C'est une **enzyme** des vertébrés présent dans le cerveau et les muscles striés squelettiques et cardiaques des vertébrés. Elle catalyse la réaction réversible :



Le $\Delta G_0'$ attendu est de -43 kJ/mol, cependant, suite aux conditions particulières du muscle en exercice (forts changements dans les concentrations en ATP et en ADP), le $\Delta G_0'$ effectif dans les conditions physiologiques n'est que de -12,5 kJ/mol, ce qui rend la réaction réversible (comme on se rapproche de 0)

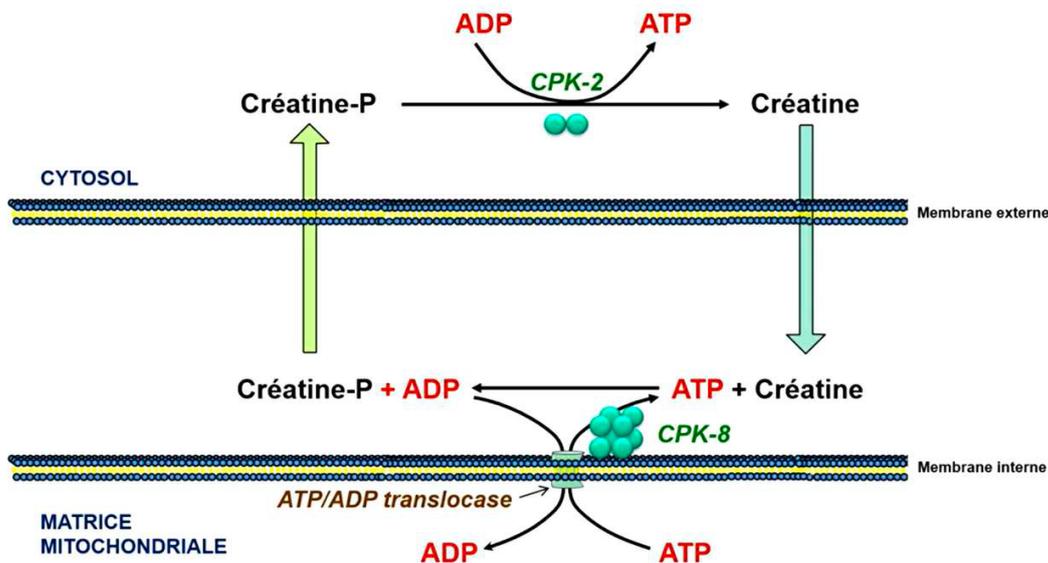


Schéma un peu compliqué à première vue mais ne vous en fait pas, on va l'expliquer et vous allez le revoir plusieurs fois pour bien visualiser les réactions qui se passent ici

Le sens de cette réaction dépend des besoins énergétiques du muscle. Ainsi, en fonction de la concentration en ATP dans le muscle :

- **Pauvre en ATP** : l'hydrolyse de créatine phosphate restitue sous forme d'ATP l'énergie mise en réserve (sens 1)
- **Riche en ATP** : (muscle au repos) l'énergie est récupérée de l'ATP pour produire de la créatine phosphate (sens 2)

Voici les grandes lignes, mais en réalité la situation est plus complexe

Dans les muscles striés, il existe **2 formes de CPK fonctionnellement différentes** :

- Forme cytosolique : forme **dimère (CPK-2)** présente dans le **cytoplasme** et **l'espace intermembranaire** des mitochondries
- Forme mitochondriale : forme **octamère (CPK-8)** ancrée à **la face externe de la membrane interne des mitochondries** en interaction avec l'ATP/ADP translocase

Avec cette localisation distincte des 2 formes de CPK, on imagine la séquence suivante concernant leur action :

- 1) La CPK-8 hydrolyse l'ATP provenant de la matrice mitochondriale pour transférer le phosphate sur la créatine
 - L'ADP généré retourne dans la matrice mitochondriale

L'intérêt de cette canalisation de l'ATP vers CPK-8 est que ceci accélère le transfert d'énergie vers la créatine = formation de créatine phosphate

- 2) Une fois produite, la créatine phosphate diffuse à travers la membrane externe de la mitochondrie et atteint ainsi le cytosol
- 3) Dans le cytosol la CPK-2 utilise la créatine phosphate pour régénérer de l'ATP cytoplasmique

Il est important de bien visualiser les étapes ainsi que la localisation de celles-ci à travers le schéma, n'hésitez pas à refaire ce petit schéma ça vous aidera beaucoup

2.1- Adénylate Kinase (AK)/Myokinase

Dans le métabolisme du muscle, il y a un autre acteur important : **l'adénylate kinase, aussi appelée myokinase +++** (elle s'appelle ainsi puisque l'enzyme a été découverte en premier dans le muscle, même si on sait maintenant qu'elle est présente dans toutes les cellules)

Elle est impliquée dans la réaction suivante :

L'AK catalyse le **transfert d'un phosphate** et de sa liaison riche en énergie **d'un ADP vers un autre ADP**

Cette réaction est totalement réversible avec un ΔG° proche de 0



Elle permet de récupérer une liaison riche en énergie supplémentaire en réactivant un ADP (en somme 2 ADP nécessaires) en ATP. L'autre ADP est hydrolysé en AMP

La synergie entre la créatine phosphokinase et l'adénylate kinase offre au muscle **une voie métabolique courte**, capable de **fournir immédiatement de l'énergie** utilisable pour l'effort

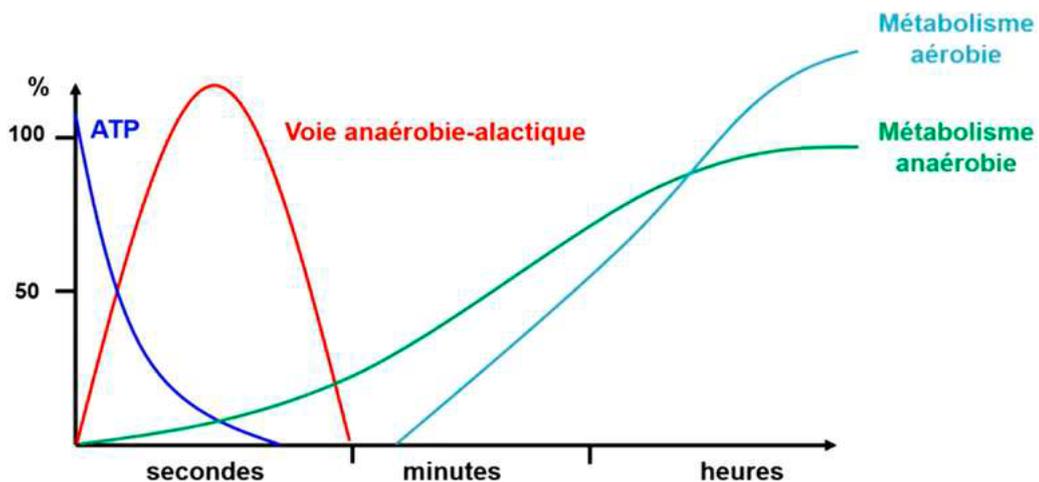
Cette voie ne requiert pas d'oxygène et ne produit pas de lactate : il s'agit d'une voie anaérobie-alactique

Quelles sources d'ATP sont utilisées au cours du temps lors d'un travail musculaire ?

- 1) C'est d'abord l'ATP dans le muscle qui est utilisée (faible réserve)
- 2) Très rapidement, la voie anaérobie-alactique prend le relais mais elle ne dure que quelques minutes
- 3) Ensuite, lentement mais pour longtemps, les métabolisme aérobie et anaérobie produisent de l'ATP pour la contraction musculaire

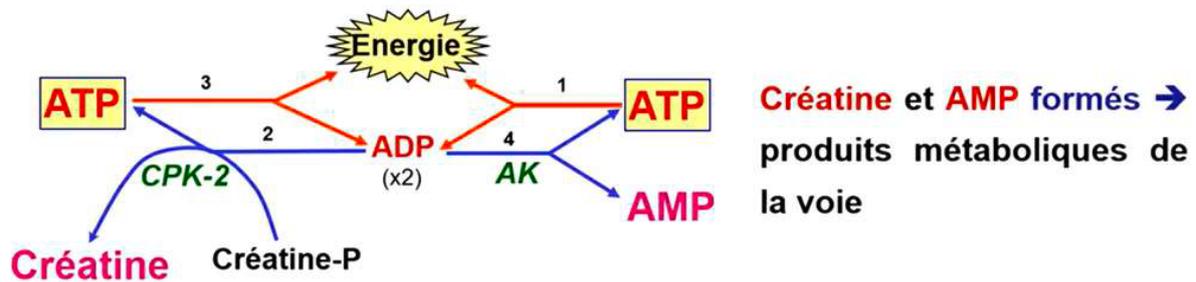
Ces étapes sont +++

Energie et travail musculaire: sources d'ATP



Ici vous pouvez voir les différentes voies métaboliques avec une échelle de temps pour vous illustrer les phrases précédentes

2.3- Voie anaérobie-alactique



Au niveau biochimique on a deux phases durant un effort musculaire :
 Au début de l'effort, et lors de la phase de récupération

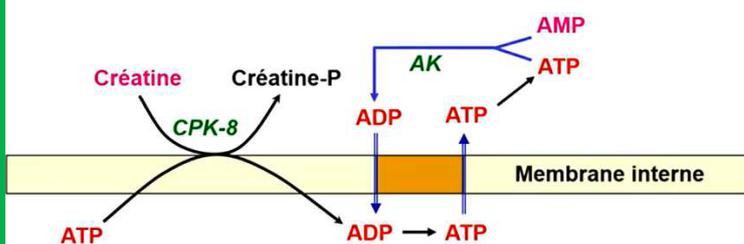
- Phase d'effort :
 - 1) Au début de l'effort, l'ATP cytoplasmique est hydrolysé en ADP libérant de l'énergie
 - 2) Cet ADP est immédiatement rephosphorylé en ATP à partir de la créatine phosphate. Cette réaction est catalysée par l'isoenzyme CPK-2 cytoplasmique
 - 3) Cet ATP sera ensuite hydrolysé en ADP avec à nouveau la production d'énergie
 - 4) Deux molécules d'ADP grâce à l'adénylate kinase donnent lieu à une molécule d'ATP et d'AMP
- Phase de récupération :

La cellule recharge créatine et AMP en énergie **à partir des ATP produits par les mitochondries** (chaîne respiratoire qui phosphoryle l'ADP en ATP. Cet ATP traverse la membrane interne et avec l'aide de l'adénylate kinase transforme l'AMP en ADP.

L'ATP mitochondrial permet avec CPK-8 de produire de la créatine phosphate à partir de la créatine. Finalement, la cellule à rechargé en énergie la créatine et l'AMP à partir des ATP produits par les mitochondries

On parle d'atp mitochondrial alors qu'on est en anaérobie ? wtf ? TOUT VA BIEN n'ayez pas PEUUUR. En fait l'ATP mitochondrial a été synthétisé au PREALABLE quand on était en situation aérobie donc c'est pour ça qu'on retrouve cet ATP dans cette voie

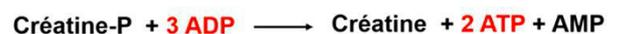
Bilan énergétique :



Créatine PhosphoKinase (CPK)



Adénylate Kinase (AK)



- Le muscle strié est relativement riche en réserve énergétique avec environ 3 à 5 mmol d'ATP et 30 mmol de créatine phosphate par kg de muscle strié
- D'autres tissus comme le cerveau, le muscle et le rein ne contiennent que 5 à 10 mmol de créatine phosphate par kg de tissu
- L'ATP N'EST PAS FOURNIE PAR LE BIAIS DE LA CIRCULATION SANGUINE** = les cellules doivent en synthétiser de **manière continue +++**
- La créatine phosphate est la source d'énergie disponible dans le muscle directement après l'ATP. Elle permet de produire rapidement de l'énergie, et ce pendant un temps long

ATP et créatine phosphate (CP) dans le muscle

~ 3-5 mmoles d'ATP et ~ 30 mmoles de CP par kg de muscle strié
(5-10 mmoles de CP dans muscle lisse, cerveau, rein)

- ATP:**
 - fort pouvoir énergétique mais de courte durée (2 à 3 s) lors de l'effort
 - l'organisme humain possède 75 g d'ATP maximum
 - quantité synthétisée/hydrolysée quotidiennement par organisme ~ 45 kg !
 - pas fourni par la circulation sanguine ni par les tissus → importance de la resynthèse continue par la cellule
- Créatine phosphate (CP):** après l'utilisation de l'ATP existant la CP est la source énergétique suivante pour l'effort → elle est rapidement *disponible* dans le muscle et produit l'énergie sur un temps plus long (de 3 à 10-15 s)
- Phase de récupération :** la resynthèse de l'ATP et du CP achevée au bout de 3 à 5 minutes

3- Acétyl CoA et Phosphoenolpyruvate

Acétyl CoA

Exemple de l'acétyl-CoA :

- Liaison acyl-thioester
- L'hydrolyse de l'acétyl-Coa donne lieu à la formation d'acide acétique, stabilisé par résonance en acétate
- Libération de 32 kJ/mol

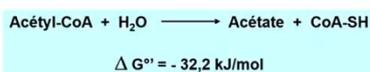
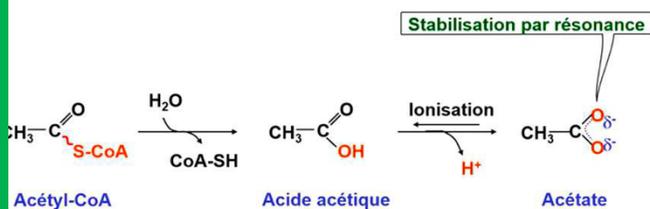
Phosphoenolpyruvate

Exemple du phosphoenolpyruvate :

- Liaison énol-phosphate
- Son hydrolyse est particulièrement exergonique et donne lieu à la formation de pyruvate
- Il existe un équilibre en les formes énol et céto du pyruvate
- Libération de 61,9 kJ/mol

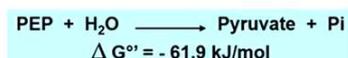
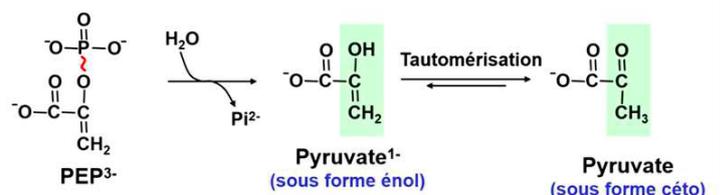
Acétyl-CoA

Formule et réactivité



Phosphoenolpyruvate (PEP)

Formule et réactivité



4- Réactions d'oxydoréduction

Réactions d'oxydoréduction dans le métabolisme énergétique des systèmes biologiques

Le transfert de groupe phosphoryle: élément central du transfert d'énergie et donc du métabolisme cellulaire

Le **transfert d'énergie libre** par **transfert d'électrons** lors des réactions d'**oxydoréduction**: autre mécanisme réactionnel tout aussi important dans les systèmes biologiques

L'**oxygène** est le **plus fort accepteur d'électrons** en raison de sa très forte électronégativité (capacité à attirer e⁻): **agent oxydant intracellulaire** le plus puissant

Dans les systèmes biologiques, les **flux d'électrons** s'effectuent par l'intermédiaire de **transporteurs d'électrons** jusqu'à l'oxygène moléculaire

Ce transfert génère une **force électromotrice** qui sera utilisée pour diverses réactions de transduction d'énergie

4.2- Potentiel Redox

Réactions d'oxydoréduction

- Les oxydations cellulaires: suite de réactions mettant en jeu des hydrogènes et / ou des électrons (e⁻)

L'accepteur final des **hydrogènes** ou des **électrons** est l'**oxygène**

- On distingue : **oxydation** = perte d'hydrogènes ou d'électrons

réduction = gain d'hydrogènes ou d'électrons

Mais les 2 sont toujours liées d'où « réactions d'oxydoréductions »!!

- Les électrons cédés par le composé **donneur** (qui s'oxyde) sont récupérés par le composé **accepteur** (qui se réduit)

Le composé donneur est un **réducteur**

Le composé accepteur est un **oxydant**

Potentiel d'oxydoréduction

- Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple redox

1. Définition: L'aptitude d'un composé à perdre ou à recevoir des électrons est caractérisée par son **potentiel redox** (E) qui est une **force électromotrice**

2. Couple redox: comprend forme oxydée et forme réduite d'un même composé



3. Formule de **NERNST** pour calculer le potentiel redox du couple redox A

$$E_A = E_A^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]}$$

E_A : potentiel redox du couple A_{ox}/A_{red} en Volt (V)
 E_A° : potentiel redox standard (V)
 R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/T K)
 T : température en Kelvin (K)
 n : nombre d'électrons échangés
 F : constante de Faraday (96 485 coulombs ou J/V.mol)

Réactions d'oxydoréduction dans le métabolisme énergétique des systèmes biologiques

Le **transfert d'électrons** d'une molécule (donneuse d'électron) vers une autre molécule (accepteuse d'électron) se réalise selon l'une de ces voies :

- transfert direct d'électrons $Fe^{2+} + Cu^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + Cu^+$

- transfert via la molécule d'hydrogène

$$\left\{ \begin{array}{l} AH_2 \longrightarrow A + 2e^- + 2H^+ \\ B + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow BH_2 \\ AH_2 + B \longrightarrow A + BH_2 \end{array} \right.$$

- transfert via l'ion hydrure [:H⁻]

- transfert via une réaction directe de l'oxygène → incorporation covalente de l'oxygène dans une molécule organique

Il est important de pouvoir mesurer l'aptitude d'un composé à perdre ou à recevoir des électrons

Cette aptitude est caractérisée par le potentiel d'oxydoréduction, aussi appelé potentiel redox « E » d'un couple redox

- Ce potentiel représente une force électromotrice

- Un couple redox comprends la forme oxydée et la forme réduite d'un même composé

- Grâce à la formule de Nernst, on peut calculer le potentiel redox E du couple A

Potentiel d'oxydoréduction

● Réaction d'oxydoréduction

1. Met en jeu échange d'électrons entre 2 couples redox

pe A/A^+ et B/B^+ \rightarrow potentiel redox E_A et E_B

2. Variation potentiel redox: $\Delta E = E_B - E_A$

Si $E_B > E_A \rightarrow \Delta E > 0$: réaction spontanée avec électrons allant de A (plus réducteur et donneur d'électrons) à B (accepteur d'électrons)

Si $E_B < E_A \rightarrow \Delta E < 0$: réaction nécessite de l'énergie

Le potentiel redox d'une réaction redox implique des échanges d'électrons entre deux couples redox A/A^+ et B/B^+

Pour savoir si l'échange d'électrons de B vers A se fait spontanément ou pas, on calcule la variation de potentiel redox ΔE (différence entre E_B et E_A)

Si $\Delta E > 0$, la réaction est **spontanée**, c'est à dire que les électrons vont de A (plus réducteur) vers B (accepteur d'électrons)

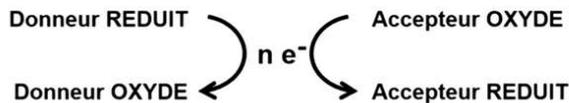
Si $\Delta E < 0$, la réaction **nécessite de l'énergie** pour avoir lieu

Relation entre ΔG (énergie libre) et ΔE (potentiel redox)

● Réactions spontanées

- Seules les réactions dont l'énergie libre (ΔG) *baisse* sont spontanées
- Seules les réactions d'oxydoréduction entraînant une *augmentation* du potentiel redox ($\Delta E > 0$) sont possibles spontanément moyennant catalyse

● Relation entre ΔG et ΔE



$$\Delta G = -nF\Delta E$$

n: nombre électrons
F: constante Faraday
 ΔE : différence entre potentiel redox du donneur versus accepteur

➤ Une réaction d'oxydoréduction se déroulant spontanément entraîne :

- une variation de potentiel REDOX **positive** ($\Delta E > 0$)
 - une variation d'énergie libre **négative** ($\Delta G < 0$)
- Les potentiels redox sont utiles pour les biochimistes car ce potentiel permet de calculer le ΔG (=la variation d'énergie libre) donc de prédire le sens de la réaction
 - Connaissant le ΔE , on peut calculer le ΔG

En effet, une réaction d'oxydoréduction se déroulant spontanément entraîne une variation de potentiel redox positive :

$\Delta E > 0$, et une variation d'énergie négative $\Delta G < 0$

Retenez principalement pour l'oxydo/reduction le Delta E qui diffère du Delta G au niveau de positif/négatif, c'est facile de s'emmêler les pinces puisque les notions sont proches

Petites dédicaces :

- **Les tuteurs** avec qui je passe une année de ouf
- **Les CT** qui font un énorme travail pour que vous ayez des EB
- **Madeline** 🐸 hehehe
- **Gué(ay)rin** qui est trop cool, **Alexis** bon qui est la quoi., **Yaël** qui veut péter des verres, **Anaëlle** qui a un problème avec ses pseudos (les autres tuts auront leur dédi)
- **Ma toute petite famille officielle** courage les fillots vous allez y arriver !
- **Ma famille officielle** qui n'existe pas mdrrr
- **Nahélé** ce giga chad de tournesol
- **Cette fiche TROP LONGUE à CONCEVOIR** : je l'ai commencé en Mer de Norvège et que je viens de finir ici

Bisous