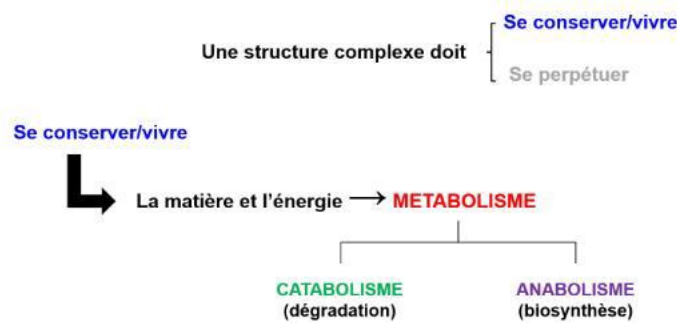


Bioénergétique

I- GENERALITES



L'organisme vivant a 2 missions essentielles :

- Se conserver : pour se conserver et 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

A) L'énergie c'est la vie

Pour se conserver, une cellule doit continuellement travailler. Elle a donc des **besoins continus en énergie**. L'énergie cellulaire représente la capacité à réaliser un travail.

Le travail peut être **mécanique** (mouvements d'organites, contractions musculaires) ou être représenté par un **transport transmembranaire** (molécules qui rentrent ou sortent de la cellule).

La cellule **capte** (substrats carbonés pour les mammifères), **cède** (sous forme de chaleur) **et utilise le reste de l'énergie** (pour les travaux cellulaires).

→ L'énergie devra être transporté ou transféré vers l'endroit où elle sera utilisée.

Pour vivre et se développer, la cellule échange en continu de la matière et de l'énergie avec son milieu environnant.

En considérant que l'énergie cellulaire est une énergie chimique Il existe deux types de réaction :

- ✚ **ENDERgonique** : qui nécessite de l'énergie pour avoir lieu, qui en consomme
- ✚ **EXERgonique** : qui libère de l'énergie

Revu plus tard : il faut de l'énergie libre pour faire un travail utile.

B) Les différents systèmes

Un système est la réunion de matière formant un ensemble cohérent qui est considéré comme un tout. Il peut se limiter à une cellule, un organe, un organe.

Système ouvert	Système fermé	Système isolé
Echange d'énergie et/ou de matière avec le milieu/environnement extérieur.	Echanges d'énergie mais pas de matière avec le milieu/environnement extérieur.	Aucun échange d'énergie et de matière avec le milieu/environnement extérieur.

ATTENTION Ne pas confondre système fermé et système isolé ++

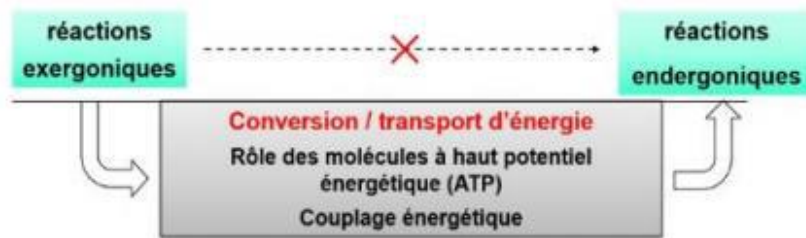
La cellule est un système **isotherme ouvert**.

C) Définition de la bioénergétique

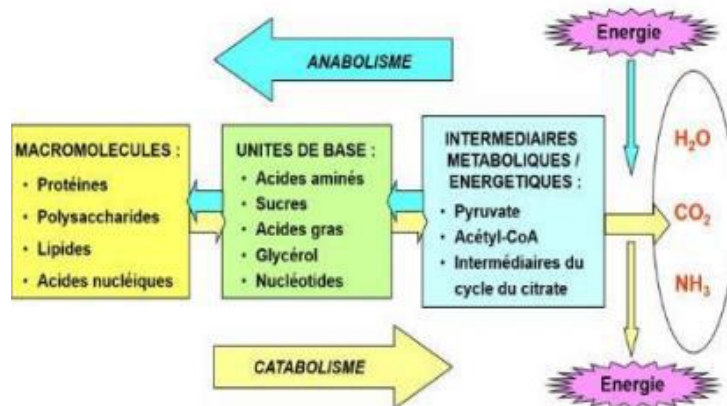
- ✚ La bioénergétique, c'est l'étude de l'approvisionnement, du transfert et de l'utilisation de l'énergie par la cellule.
- ✚ C'est l'étude de la dégradation des aliments (polysaccharides, protéines, lipides) pour en extraire de l'énergie → **CATABOLISME**
- ✚ C'est l'étude de la conversion de l'énergie dans des formes de stockages et de transfert biologiquement utilisables et notamment de **l'ATP** (qui joue un rôle essentiel)
- ✚ C'est l'étude de l'utilisation de l'énergie pour effectuer des travaux divers (mouvements d'organites, contraction musculaire → **ANABOLISME**)

D) 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.



E) METABOLISME = ANABOLISME + CATABOLISME



L'énergie nécessaire aux animaux provient de l'alimentation contenant des macromolécules. Ces macromolécules sont dégradées en unité de base, elles-mêmes dégradées en intermédiaires métaboliques et énergétiques. Au final, sont produits de l'eau, du CO₂ et de l'ammoniac 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**.

Remarque : les acides nucléiques contribuent très peu au bilan énergétique !

II- BIOENERGETIQUE ET THERMODYNAMIQUE

Pour comprendre le fonctionnement des voies métaboliques, il faut les relier aux lois physiques 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 est l'application de ces lois au sein de réactions biochimiques.

Energie = toute forme de travail et de chaleur

Entropie = degré de désordre ou de hasard

A) 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 et déformée.

B) 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.

C) Relation de GIBBS : énergie libre, enthalpie et entropie

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

✚ ΔG = variation d'énergie libre d'un système subissant une transformation

✚ ΔH = variation d'enthalpie du système

✚ ΔS = variation d'entropie du système

- ✚ Permet de faciliter l'utilisation des 2 principes
- ✚ Relie la variation d'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie
- ✚ La variation de l'énergie libre permet de définir la direction et l'importance de la réaction chimique
- ✚ Cette équation indique donc que la variation d'énergie libre (ΔG) d'un système dépend à la fois de la variation d'énergie totale (ΔH) et de la variation d'entropie (ΔS)

Petite astuce : quand vous voyez un Δ , cela signifie une variation en chimie.

Définitions Bioénergétiques



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))

La relation fondamentale qui lie ces différentes énergies a été établie par Willard GIBBS (relation de GIBBS) :

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

ΔG mesure l'énergie d'un système qui produit un **travail UTILE**

ΔG est reliée à 2 facteurs qui caractérisent la réaction :

→ L'enthalpie

→ L'entropie

Ces 2 facteurs seuls **ne peuvent pas prédire le sens de la réaction thermodynamiquement favorable**

Seule la variation de l'énergie libre (ΔG) permet de déterminer le sens de la réaction qui, d'un point de vue énergétique, est le plus favorable



La variation de l'énergie libre permet de définir la direction et l'importance de la réaction chimique

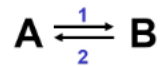
Tous les systèmes tendent spontanément vers un état d'équilibre car cet état est plus stable. La capacité d'un système à fournir de l'énergie utile pour réaliser un travail diminue au fur et à mesure que ce système se rapproche de son état d'équilibre.

En conséquence :

Equilibre	Le système ne peut plus fournir de travail : $\Delta G = 0$
Système instable	Réaction spontanée : $\Delta G < 0 \rightarrow$ réaction exergonique
Système nécessitant un apport d'énergie	Lors d'une réaction endergonique : $\Delta G > 0 \rightarrow$ on veut rendre ce terme globalement négatif pour que la réaction aie lieu et que le processus se déclenche donc apport d'énergie venant du milieu extérieur

Pour illustrer tout cela :

Soit un système composé de A et B et représenté par la réaction suivante :



3 situations peuvent se présenter (réaction dans le sens 1) :

si $\Delta G < 0$ $G_B < G_A$, la réaction est **exergonique** : elle peut se faire spontanément dans le sens 1

si $\Delta G > 0$ $G_B > G_A$, la réaction est **endergonique** : elle ne peut se faire dans le sens 1 que si l'on fournit de l'énergie extérieure au système

si $\Delta G = 0$ $G_B = G_A$, la réaction est à l'**équilibre** et le processus est réversible

D) L'état standard

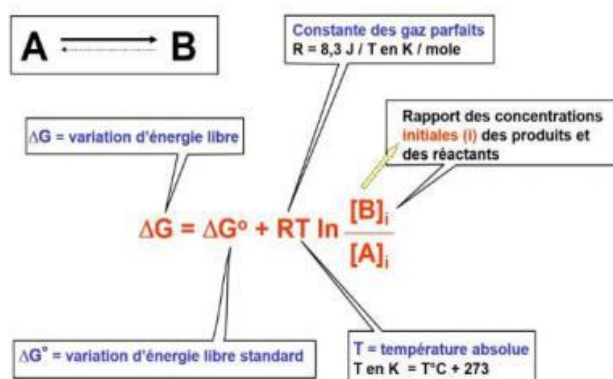
Pour pouvoir comparer différentes situations dans lesquelles on veut mesurer l'énergie libre de Gibbs d'un système, il faut définir un état standard ou dit de référence. Cet état standard est celui dans lequel un élément ou un composé est le plus stable à température et pression ordinaires.

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

- Pression : 1atm
- Température : 25°
- Concentration des solutés : 1M = 1 mole/L
- pH=0 ++

Par définition, l'**énergie libre** d'un système dans son état standard est désignée par le sigle ΔG^0 (« delta G zéro »).

E) Etat d'équilibre et ΔG^0



Cette équation :

- ✚ Permet de calculer la constante d'équilibre **Keq**
- ✚ ΔG caractérise l'état d'équilibre ; existe quand la concentration initiale de A atteint sa concentration à l'équilibre, et de même pour B.
- ✚ D'après la formule reliant le ΔG° à Keq, on voit bien que ΔG° permet de déterminer la constante d'équilibre d'une réaction donnée.

A l'équilibre : $\Delta G = 0$ $[B]_i = [B]_{eq}$ et $[A]_i = [A]_{eq}$

↓ ↓ Keq = constante d'équilibre

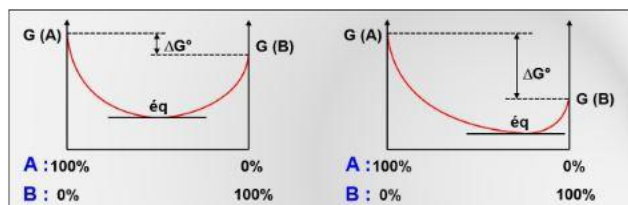
$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$ $Keq = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$

$\Delta G^\circ = -RT \ln Keq$

Remarque +++ : une réaction à l'équilibre ne signifie pas que les concentrations sont égale.

Indépendamment des concentrations initiales de A ou de B et de la valeur du ΔG° :

- ✓ La réaction évolue vers l'équilibre
- ✓ Les conditions de l'équilibre sont indépendantes du sens de la réaction



L'état d'avancement de la réaction au point d'équilibre dépend de ΔG° .

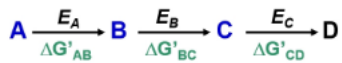
- Si ΔG° est négatif mais petit, l'équilibre est atteint pour $[A] \sim [B]$ --> réversibilité
- Si ΔG° est négatif mais grand, réaction pratiquement totale et $[B] \gg [A]$ --> irréversibilité

E) Conditions physiologiques de l'état standard

- ✚ Milieu aqueux à un **pH 7** (ATTENTION différent des chimistes qui considèrent le pH à 0 !)
- ✚ Impliquent souvent la formation ou l'utilisation de H^+
- ✚ Concentration initiale de tous les composants de **1.0 M** (sauf H^+)
- ✚ Température de **25°**
- ✚ Pression constante de **1 atm**

Tout ceci nécessite une nouvelle définition du ΔG° qu'on écrira dorénavant $\Delta G'^\circ$ pour les conditions physiologiques.

Dans la cellule, aucune réaction n'est isolée : on a alors la formation de voies métaboliques. Le réactant ou substrat d'une enzyme conduit à un produit qui lui-même devient substrat d'une deuxième enzyme et ainsi de suite... Il existe donc une séquence de réactions où chaque étape possède une enzyme et son $\Delta G'$ correspondant.



Pour une réaction globale de A vers D, le $\Delta G'$ total correspond à la somme des $\Delta G'$ individuels.

$$\Delta G'_{AD} = \Delta G'_{AB} + \Delta G'_{BC} + \Delta G'_{CD}$$

III- BIOENERGETIQUE ET METABOLISME

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

Rappels :

- ✓ Les voies cataboliques produisent de l'énergie en dégradant les molécules complexes en des composés plus simples
- ✓ Les voies anaboliques utilisent cette énergie produite par le catabolisme pour synthétiser des molécules complexes à partir de composés plus simples.
- ✓ On a un couplage énergétique entre les deux types de voie
- ✓ Les enzymes sont des protéines qui accélèrent spécifiquement chaque réaction (*exception pour les ribozymes = ARNs +++ cf cours enzymo partie 1*)
- ✓ L'activité des enzymes est régulée pour répondre aux besoins en produits et maintenir l'homéostasie.



A) 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.

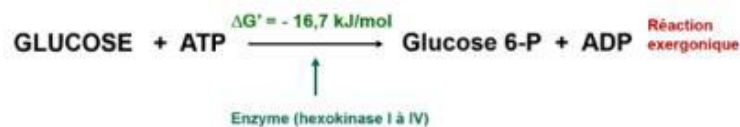
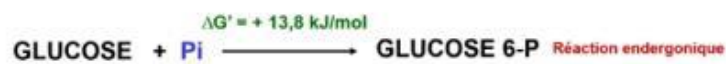
L'énergie dégagée par la réaction exergonique doit en valeur absolue être \geq à l'énergie requise par la réaction endergonique.

Par exemple : réaction de phosphorylation du glucose en présence d'ATP :

→ L'hydrolyse de l'ATP en ADP + Pi est une réaction fortement exergonique avec un $\Delta G' \ll 0$: 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.**

→ Mais thermodynamiquement, la phosphorylation du glucose est possible par couplage direct à l'hydrolyse de l'ATP étant que le $\Delta G'$ cumulé < 0 .

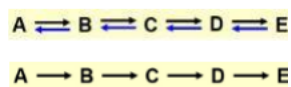


B) Etat d'équilibre et état stationnaire

Une voie métabolique correspond à un ensemble de réactions biochimiques dont chacune a pour substrat le produit de la réaction précédente.

✓ Etat d'équilibre : les concentrations A, B, C, D et E sont constantes

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



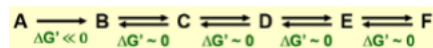
Dans les cellules, les voies métaboliques s'éloignent de l'état d'équilibre et sont plutôt à l'état stationnaire.

Explications : dans les systèmes cellulaires, les réactions biochimiques sont ordonnées et créatrices d'ordre, ce qui veut dire qu'il y a une réduction de l'entropie du système. Il y a donc un éloignement de l'état d'équilibre car cet état est favorisé par une augmentation de l'entropie.

C) Réactions irréversibles

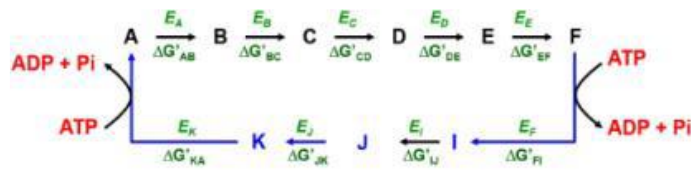
Loi de Lechatelier : « Toute modification d'un facteur d'un équilibre chimique réversible provoque, si elle se produit seule, un déplacement de l'équilibre dans un sens qui tend à s'opposer à la variation du facteur considéré » +++

- $A \rightarrow B$ 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 \rightarrow 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. +++



Soit la voie métabolique $A \rightarrow F$ avec un $\Delta G' < 0$: voie exergonique et irréversible.

Ici la voie réverse $F \rightarrow A$ est physiologiquement possible mais elle nécessite un apport d'énergie.

Afin de n'avoir au même moment qu'une seule voie active, les enzymes de chacune des voies sont régulées de façon opposée.

IV- MOLECULES IMPLIQUEES DANS LA BIOENERGETIQUE

Molécules contenant des liaisons riches en énergie

LIAISONS	FORMULES	EXEMPLES
AMIDINE-PHOSPHATES	$\text{R}-\text{NH}-\overset{\text{NH}}{\underset{\text{NH}}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{P}$	Créatine Phosphate
PHOSPHOANHYDRES	$\text{R}-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}^-$	XTP et XDP (X = A, G, C, U)
ACYL-PHOSPHATES	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{P}$	1,3 diphosphoglycérate
ENOL-PHOSPHATES	$\text{R}-\text{C}(\text{CH}_2)=\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{P}$	Phosphoénolpyruvate
ACYL-THIOESTERS	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-\text{CoA}$	Acétyl-CoA

A = Adénosine

G = Guanine

C = Cytosine

U = Uracile

❖ Liaisons **phosphoanhydres** :
entre 2 phosphates

Exemple des nucléotides triphosphates
qui possèdent 3 phosphates mais
seulement 2 liaisons riches en énergie.

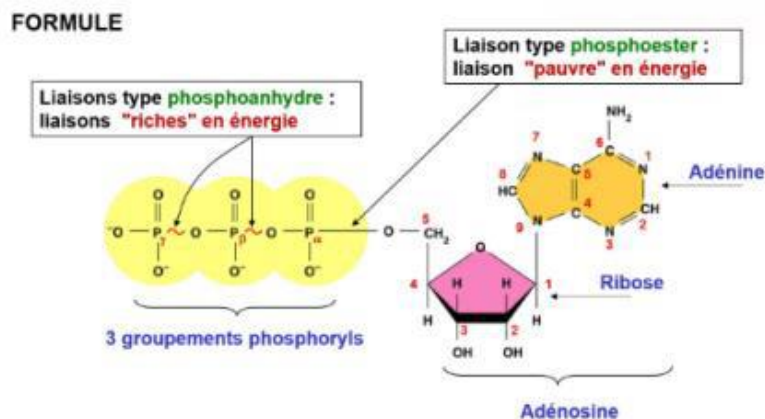
A) L'adénosine triphosphate (ATP)

Généralités :

Dans la molécule d'ATP, le nucléoside adénosine est composé de la base azotée **adénine** associée à un sucre, le **ribose**, ainsi qu'un groupe de **3 phosphates** liés au C5 du ribose.

Rappel : un **nucléotide** est composé d'un **nucléoside** associé à une ou plusieurs molécule(s) de **phosphate**.

- La liaison du phosphate α sur le ribose est une liaison de type **phosphoester**, dite pauvre en énergie.
- Les phosphates distaux, β pour le deuxième et γ pour le troisième, ont des liaisons **phosphoanhydres**, dites riches en énergie.
- C'est l'hydrolyse de l'ATP au niveau des groupes phosphates β et γ qui libère de l'énergie.



- ✓ Concentration cellulaire allant de 1 à 10 mmole/kg de tissu
- ✓ Répartition cellulaire à l'état basal : 10 ATP pour 1 ADP
- ✓ Teneur dans l'organisme humain de 75g mais synthèse de 45kg par jour !! Importance du renouvellement +++

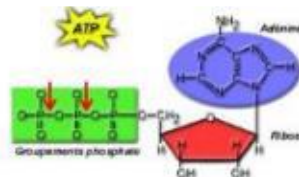
L'ATP et ses dérivés :

• 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 ~)



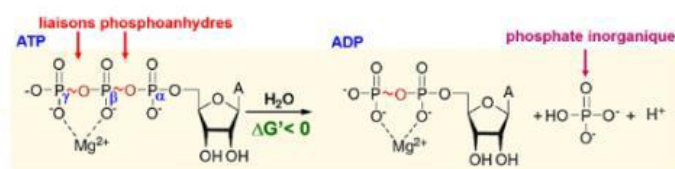
Hydrolyse de l'ATP :

L'ATP contient 2 liaisons phosphoanhydres riches en énergie (γ et β) qui peuvent être hydrolysées.

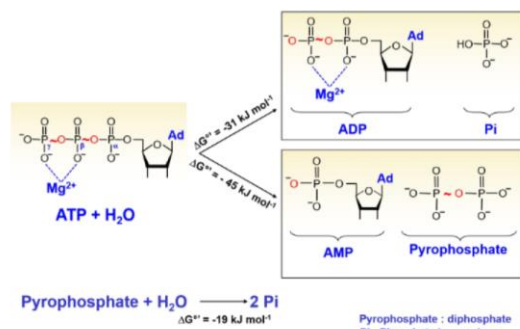
L'hydrolyse de l'ATP au niveau du phosphate γ libère une molécule d'ADP et du phosphate inorganique. Ensuite l'ADP peut être hydrolysé pour donner de l'AMP. L'hydrolyse de la première liaison phosphoanhydre (γ) de l'AP et de la deuxième à partir de l'ADP (β) libère la même énergie soit -32kJ.mol⁻¹.

L'ATP peut être aussi hydrolysé au niveau du phosphate (libérant de l'AMP et du pyrophosphate). Dans les cellules, ce scénario est moins fréquent que le premier.

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



❖ Voici les 2 scénarios possibles de l'hydrolyse de l'ATP :



🔥 **Premier scénario :** l'ATP est hydrolysée au niveau de la **liaison γ** → ADP + phosphate inorganique + 31 kJ/mol. Ensuite, l'ADP peut être hydrolysée en dégageant à nouveau 31 kJ/mol → Au total, on obtient 62 kJ/mol.

🔥 **Deuxième scénario :** l'hydrolyse de l'ATP se fait au niveau de la **liaison β** → AMP + pyrophosphate + 45 kJ/mol. Le pyrophosphate peut ensuite dégager 19 kJ/mol par hydrolyse.

🔥 Les 2 scénarios libèrent à peu près la même énergie (62 à 64 kJ/mol).

L'ATP est thermodynamiquement instable et présente une grande aptitude à s'hydrolyser en ADP ou AMP.

Grâce à cette instabilité, l'ATP peut servir à la fois de :

transporteur de l'énergie



donneur de groupement phosphoryle



En apportant l'énergie nécessaire aux réactions endergoniques, l'ATP permet à ces réactions d'avoir lieu.

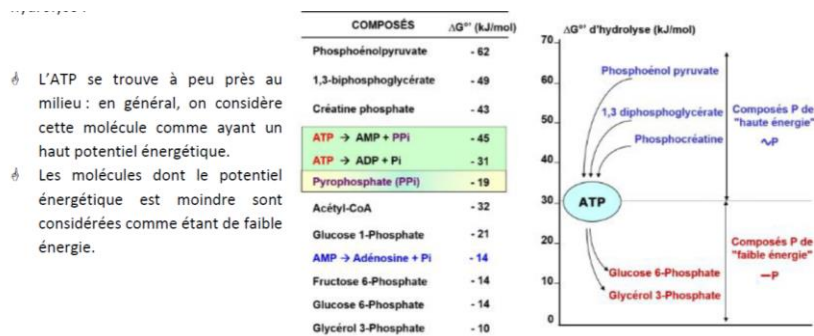
Formation de l'ATP :

Via l'hydrolyse de l'ATP, il y a un apport d'énergie nécessaire aux réactions endergoniques. De par sa très grande quantité produite par jour, l'ATP a un rôle crucial.

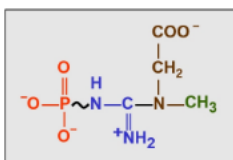
Sa synthèse peut se faire de plusieurs façons :

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.</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, cela 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

Il existe d'autres molécules riches en énergie. Les voici classés par ordre décroissant du ΔG° qui est associé à leur hydrolyse :



B) La créatine phosphate (CP)



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

Elle est la forme de réserve énergétique des muscles chez les vertébrés :

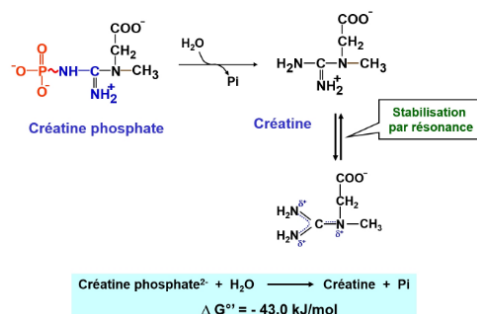
- Son énergie provient de **l'ATP mitochondrial**
- Son hydrolyse permet de régénérer la charge énergétique de l'ATP cytoplasmique dans le muscle
- Elle constitue la réserve d'énergie la plus immédiatement disponible pour le muscle en exercice juste après l'épuisement du **pool d'ATP**

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

- \rightarrow 95% de ces 120g sont stockés dans le muscle squelettique/lisse
- \rightarrow 70% de ces 95% sont sous forme de créatine phosphate

L'hydrolyse de la CP :

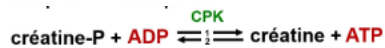
- Donne lieu à une molécule de créatine et un phosphate inorganique
- Réaction très exergonique
- Créatine stabilisée par résonance, c'est-à-dire une délocalisation d'électrons



C) Créatine phosphokinase (CPK)

C'est une enzyme des vertébrés présent dans le cerveau et les muscles striés squelettiques et cardiaques.

Elle catalyse la réaction réversible :



Alors que le ΔG° attendu est de -43 kJ/mol , suite aux conditions particulières du muscle en exercice ayant de forts changements dans les concentrations en ATP et en ADP, le ΔG° effectif dans les conditions physiologiques n'est que de $-12,5 \text{ kJ/mol}$, ce qui rend la réaction réversible.

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

- Sens de la réaction catalysée par la CPK:

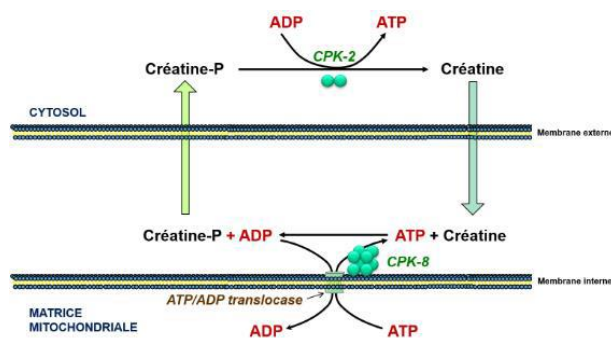
1. Quand le muscle est **pauvre** en ATP et / ou l'ATP devient nécessaire → l'hydrolyse de la **créatine phosphate** restitue **sous forme d'ATP** l'énergie mise en réserve : sens 1

2. Quand le muscle est **riche** en ATP → l'énergie est récupérée de l'ATP pour faire de la **créatine phosphate** : sens 2

Dans les muscles striés, il existe 2 formes de CP, on imagine la séquence suivante concernant leur action :

1. **CPK-8** hydrolyse l'ATP provenant de la matrice mitochondriale pour transférer le phosphate sur la créatine. L'ADP généré retourne dans la matrice
Cette canalisation de l'ATP vers **CPK-8** accélère le transfert d'énergie vers la **créatine** → **créatine phosphate**
2. La **créatine phosphate** diffuse à travers la membrane externe de la mitochondrie
3. Dans le cytoplasme, **CPK-2** utilise cette **créatine phosphate** pour régénérer de l'**ATP cytoplasmique**

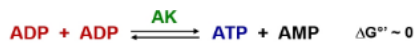
Ces étapes sont schématisées ci-dessous (*important*):



D) L'adénylate kinase (AK)

Dans le métabolisme du muscle, il y a un autre acteur important : l'adénylate kinase, aussi appelée **myokinase** car 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 :



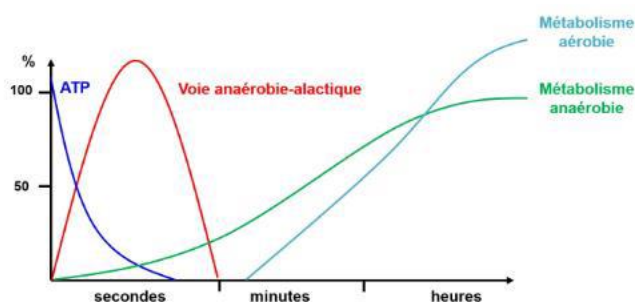
- ✚ L'AK catalyse le transfert d'un phosphate et de sa liaison riche en énergie d'un ADP vers un autre ADP.
- ✚ Cette réaction est totalement réversible avec un ΔG° vers un autre ADP.
- ✚ Cette réaction est totalement réversible avec un ΔG° proche de 0.
- ✚ Elle permet de récupérer une liaison riche en énergie supplémentaire en réactivant un ADP en ATP. L'autre ADP est hydrolysé en AMP.

Conclusion : 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 **aérobie-alactique**.

Quelle source d'ATP sont utilisées au cours du temps lors d'un travail musculaire ?

- ✚ C'est d'abord l'ATP dans le muscle qui est utilisée.
- ✚ Très rapidement, la voie anaérobie-alactique prend le relais mais son implication ne dure que quelques secondes.
- ✚ Ensuite, lentement mais pour longtemps, les métabolismes aérobie et anaérobie produisent de l'ATP pour la contraction musculaire.

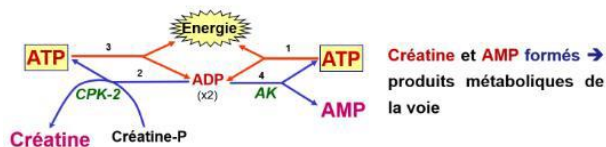


E) La voie anaérobie-alactique

Au début de l'effort:

L'ATP présent dans le cytoplasme est hydrolysé en ADP

- ⇒ L'ADP est aussitôt **rephosphorylé** à partir de la créatine phosphate
Cette réaction est catalysée par l'isoenzyme **CPK dimère** cytoplasmique
- ⇒ L'ADP peut céder une liaison riche en énergie à un autre ADP qui est retransformé en ATP (Ez : **AK**) et donner de l'AMP



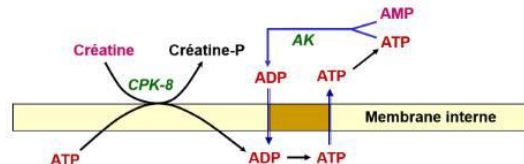
Phase de récupération:

La cellule recharge **créatine** et **AMP** en énergie à partir des **ATP** produits par les mitochondries

La chaîne respiratoire mitochondriale phosphoryle les **ADP** en **ATP**

Cet **ATP** sert à rephosphoryler l'**AMP** en **ADP** (**AK**)

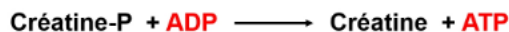
L'isoenzyme **CPK octamère** mitochondrial utilise aussi l'**ATP** pour "activer" la **créatine** en créatine phosphate



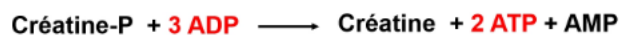
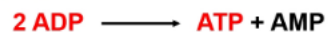
En conclusion, la cellule recharge en énergie la créatine et l'AMP à partir des ATP produits par les mitochondries.

Bilans énergétiques :

Créatine PhosphoKinase (CPK)



Adénylate Kinase (AK)



Derniers points sur l'ATP et la CP résumant des notions clés du métabolisme 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)

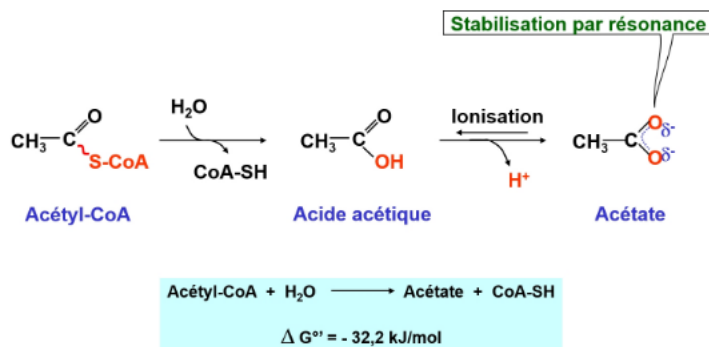
- **Phase de récupération :** la resynthèse de l'ATP et du CP achevée au bout de 3 à 5 minutes

F) L'Acétyl-CoA et Phosphoénolpyruvate

L'Acétyl-CoA :

- ✓ Exemple d'acyl-Thioester
- ✓ L'hydrolyse de l'Acétyl-CoA donne lieu à la formation d'acide acétique, stabilisé par résonance en acétate.

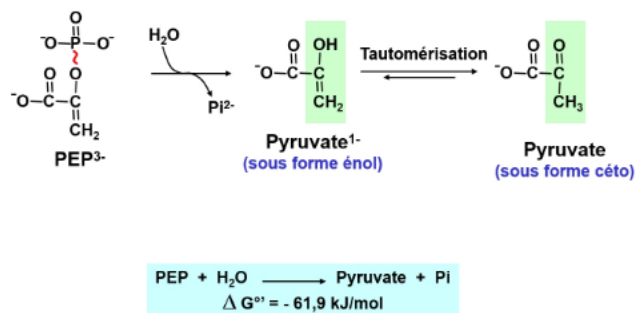
Formule et réactivité



Le Phosphoénolpyruvate (PEP) :

- ✓ Exemple d'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

Formule et réactivité



V- REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

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 les e^-) : c'est **l'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**.

Rappels :

- 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**

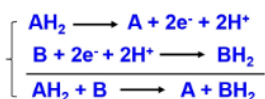
Le composé accepteur est un **oxydant**

Le transfert d'une molécule donneuse d'électrons vers une molécule accepteuse d'électrons peut se faire de différentes façons par :

- transfert direct d'électrons



- transfert via la molécule d'hydrogène



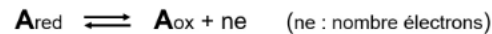
- transfert via l'ion hydruure $[\text{:H}^-]$

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

VI- POTENTIEL D'OXYDOREDUCTION

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 Aox/Ared 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)

Une réaction d'oxydoréduction met en jeu un échange d'électrons entre **2 couples redox** :

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

Pour savoir si l'échange se fait spontanément ou pas, on calcule la variation du potentiel redox :

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)

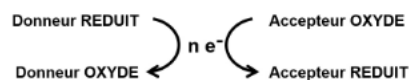
Si $E_B < E_A \rightarrow \Delta E < 0$: réaction nécessite de l'énergie

Le potentiel rédox est important pour les biochimistes car il permet de calculer le ΔG , et donc de prédire le sens de la réaction :

● 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** ($\Delta G < 0$)

Voilà c'est fini pour cette fiche totalement COMPLETE ! j'ai repris la ronéo alors vous pouvez vous en servir comme support pour aller avec la vidéo de cours ! Des QCM ont été fait l'année dernière par le prof, ils seront dans le prochain DM ! Des bisous et bon courage !