

Biochimie Structurale



SCIENCES DE LA
VIE



Shop



- Cahiers de Biologie + Lexique
- Accessoires de Biologie



Etudier



Visiter [Biologie Maroc](http://www.biologie-maroc.com) pour étudier et passer des QUIZ et QCM en ligne et Télécharger TD, TP et Examens résolus.



Emploi



- CV • Lettres de motivation • Demandes...
- Offres d'emploi
- Offres de stage & PFE

Chapitre 1 Les solutions aqueuses

1. Propriétés de l'eau

A. Structure et interactions

B. L'eau en tant que solvant

C. Mobilité du proton

2. Acides, bases et tampons

A. Réactions acide-base

B. Tampons

Importance de l'eau

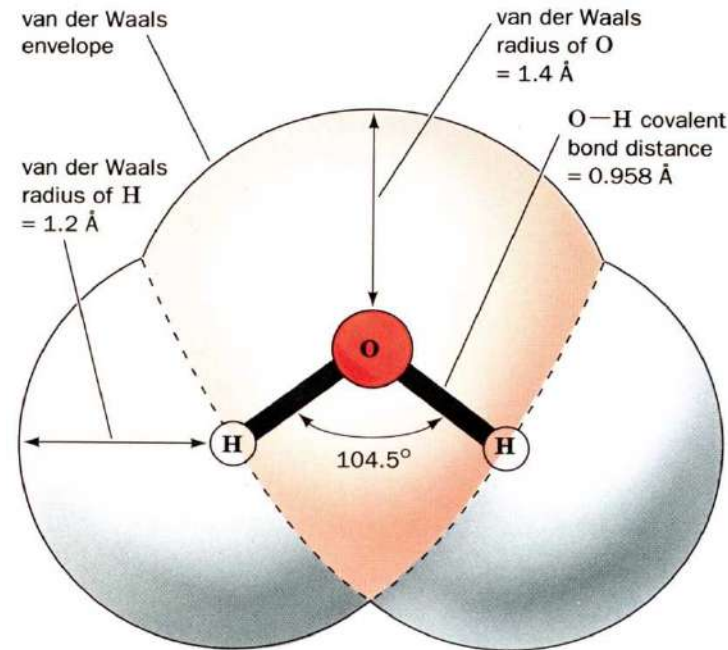
Pas de vie sans eau

- Organismes vivants contiennent 60-90 % d'eau
- L'eau est un solvant avec des propriétés physiques et chimiques extraordinaires
- Les processus vitaux se déroulent en solution aqueuse
- Les structures des molécules biologiques - protéines, acides nucléiques, lipides, glucides - dépendent des interactions qu'elles établissent avec l'eau

1 PROPRIETES DE L'EAU

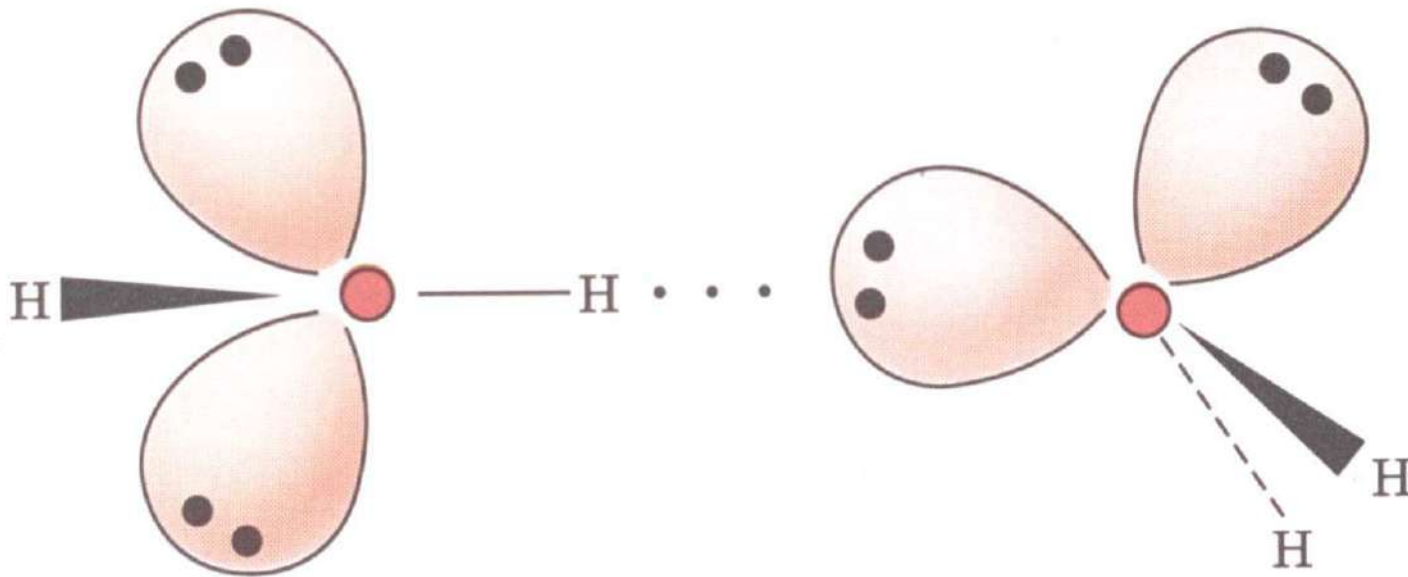
A. *Structure et interactions*

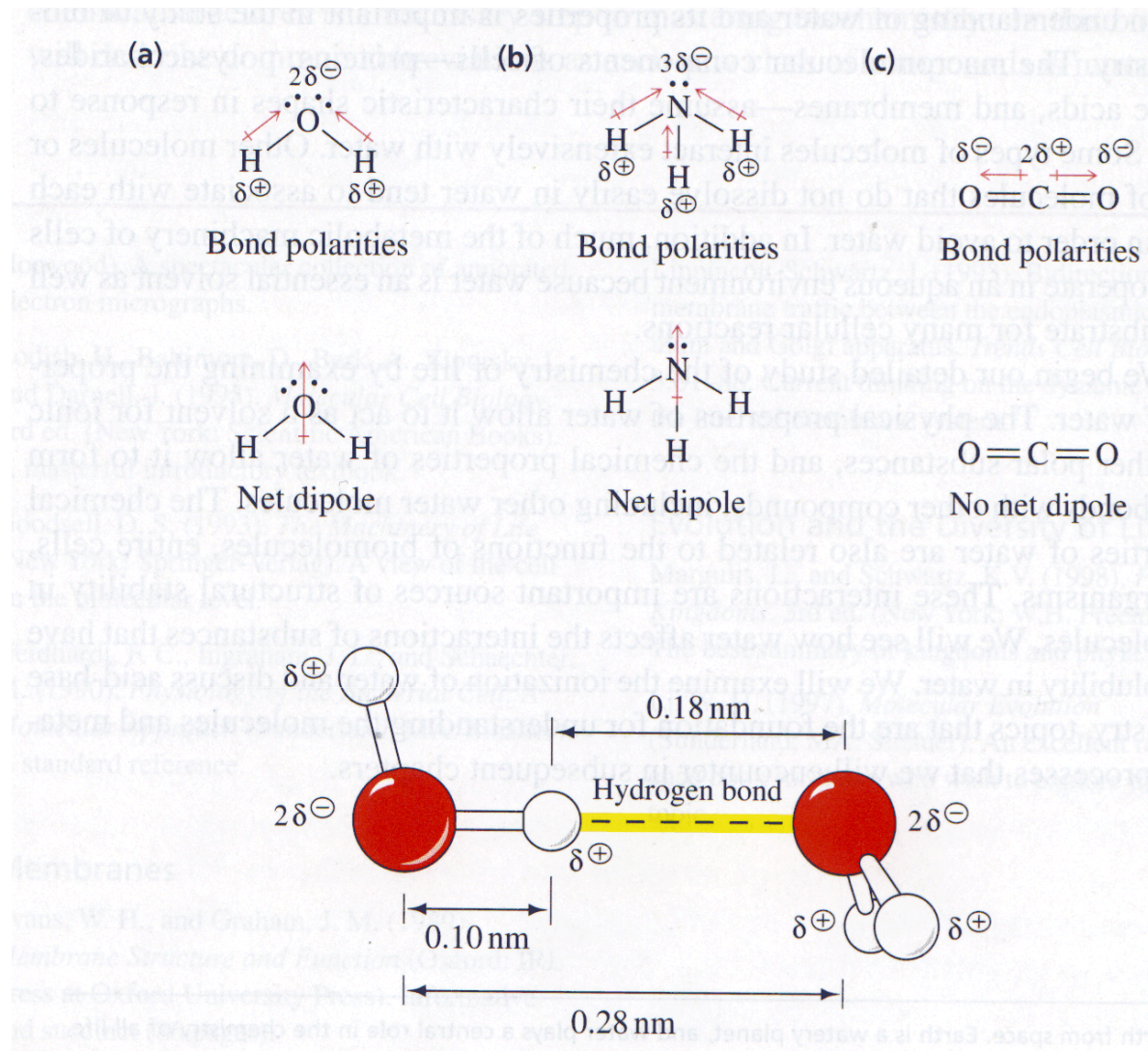
La molécule H_2O a une forme de "V" avec un angle H-O-H de $104,5^\circ$. L'eau est une molécule très polaire dû à la différence d'électronégativité importante entre O et H, qui confère un caractère ionique de 33% à la liaison O-H



a. Les molécules d'eau s'associent par l'intermédiaire de liaisons hydrogène

Les interactions électrostatiques entre deux molécules d'eau les orientent de sorte que la liaison O-H d'une molécule d'eau est dirigée vers le nuage d'électrons non-liants de l'oxygène de l'autre molécule d'eau. Il en résulte





On représente une liaison hydrogène $\text{D-H} \cdots \text{A}$. L'hydrogène est donc partagé entre deux atomes électro-négatifs, un qui est **donneur** et l'autre qui est l'atome **accepteur**

La distance entre les deux atomes électronégatifs qui participent à la formation d'une liaison hydrogène est de l'ordre de 3Å

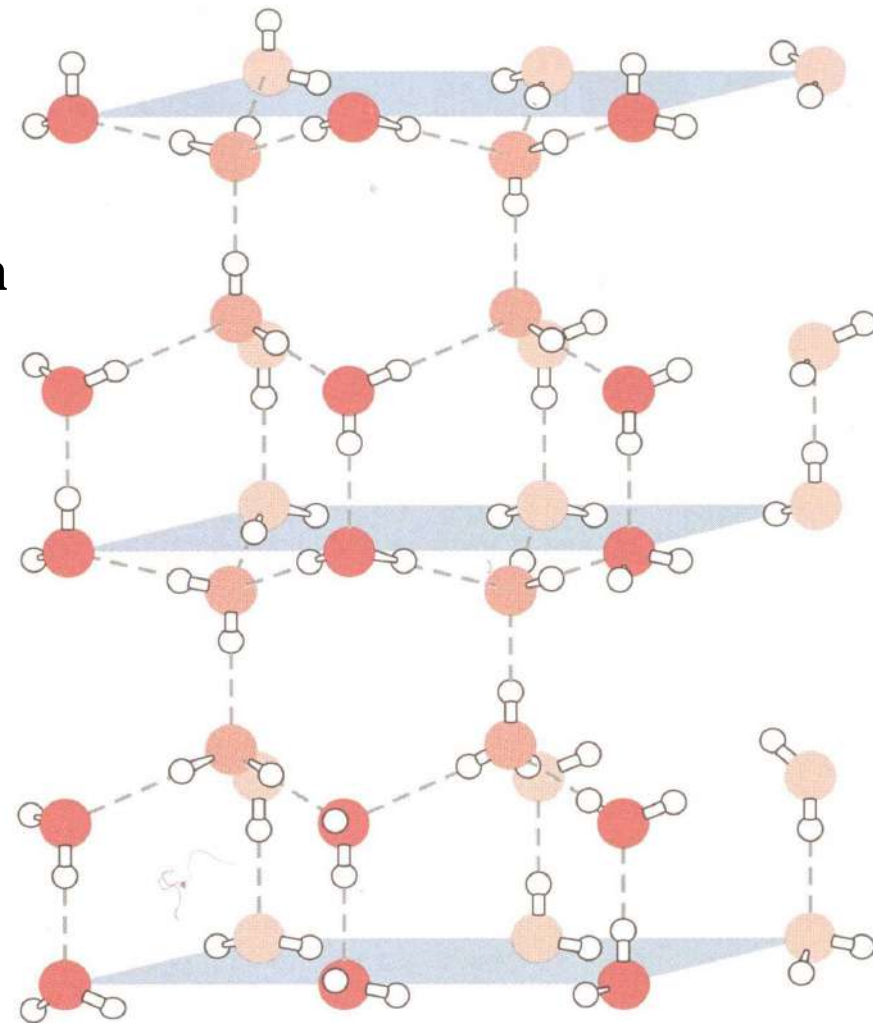
L'énergie de rupture d'une liaison hydrogène (~20 KJ/mol) est petite comparée à celle d'une liaison covalente (460 KJ/mol pour la liaison covalente O-H)

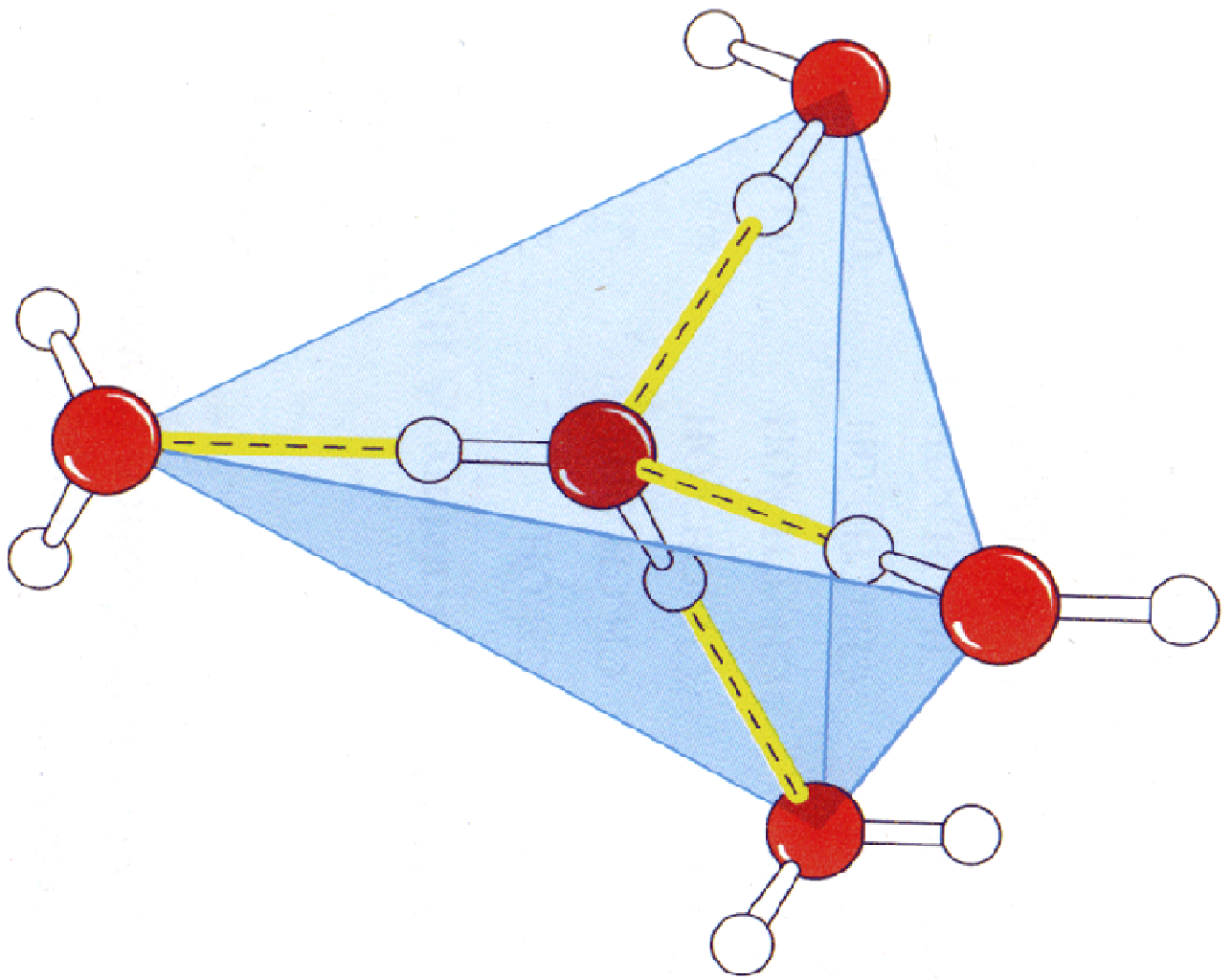
Cependant, la plupart des molécules biologiques établissent tellement de liaisons hydrogène que celles ci représentent une contribution importante à la structure tridimensionnelle des molécules biologiques

b. Les propriétés physiques de la glace et de l'eau à l'état liquide sont essentiellement le résultat de liaisons hydrogène intermoléculaires

Structure de la glace

L'arrangement tétraédrique des molécules d'eau est dû à l'orientation des orbitales sp^3 (deux contenant une paire d'électrons de liaison O-H et deux contenant une paire d'électrons non-liants). La structure ouverte de la glace confert sa faible densité par rapport à l'eau liquide. L'eau est une des rares substances qui se dilate au cours du gel

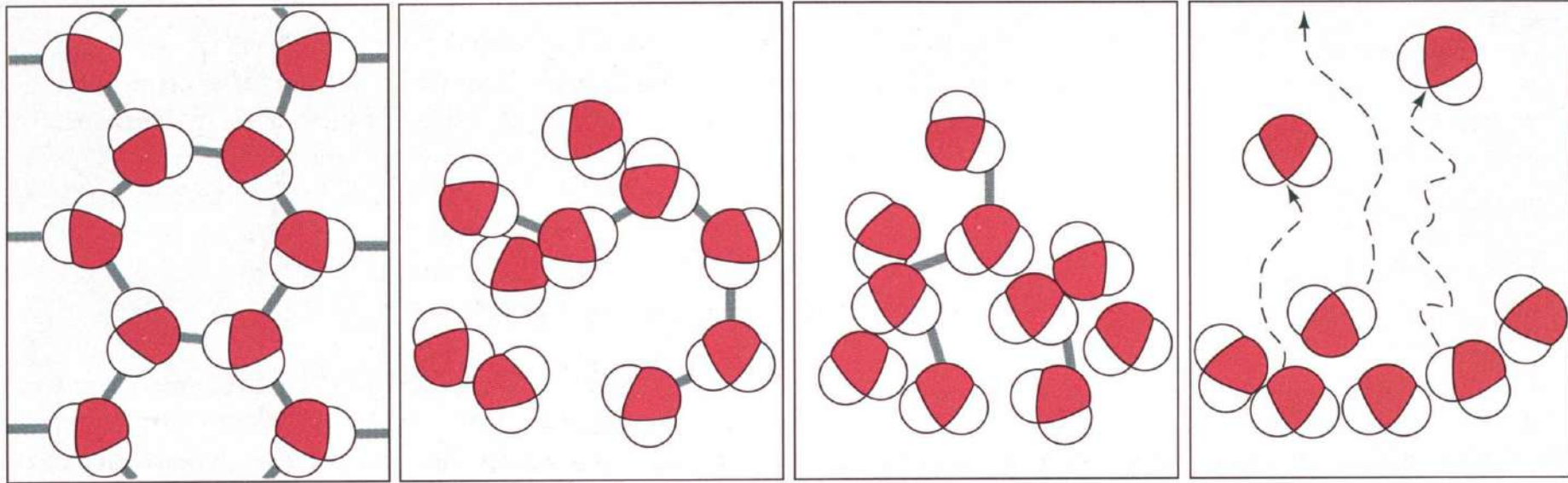




Propriétés physiques de différents solvants

	Masse	T° fusion (° C)	T° ébullition (° C)	Chaleur d'évaporation (J/g)
Eau	18	0	100	2.260
Méthanol	32	-98	65	1.100
Ethanol	48	-117	78	854
Propanol	62	-127	97	687
Acétone	62	-95	56	523
Butane	58	-135	-0,5	381
Hexane	86	-98	69	423

*A cause des multiples interactions entre ses molécules, l'eau a un point de fusion beaucoup plus élevé que celui attendu pour une molécule de ce poids moléculaire (18 Da)
L'eau a une chaleur d'évaporation bien supérieure à celle d'autres liquides - la transpiration est un moyen très efficace d'abaisser la température du corps*



Ice
(-273 to 0°C)

Melting Ice
(0°C)

Liquid water
(0 to 100°C)

Boiling water
(100°C)

$$\Delta H_{\text{fusion}} = 6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{évaporation}}$$



$\Delta H_{\text{sublimation}} = 46.9 \text{ kJ/mol}$ (dont 6 kJ/mol correspond à l'énergie cinétique)

Seulement $6/42 = 15\%$ des liaisons hydrogène sont rompues quand la glace est convertie en eau liquide

L'eau à l'état liquide forme un réseau de molécules unies par liaisons hydrogène qui varie constamment et qui ressemble, sur des distances très courtes, au réseau qu'on trouve dans la glace. Ces réseaux se font et se défont continuellement dans le temps de l'ordre de 2×10^{-11} s

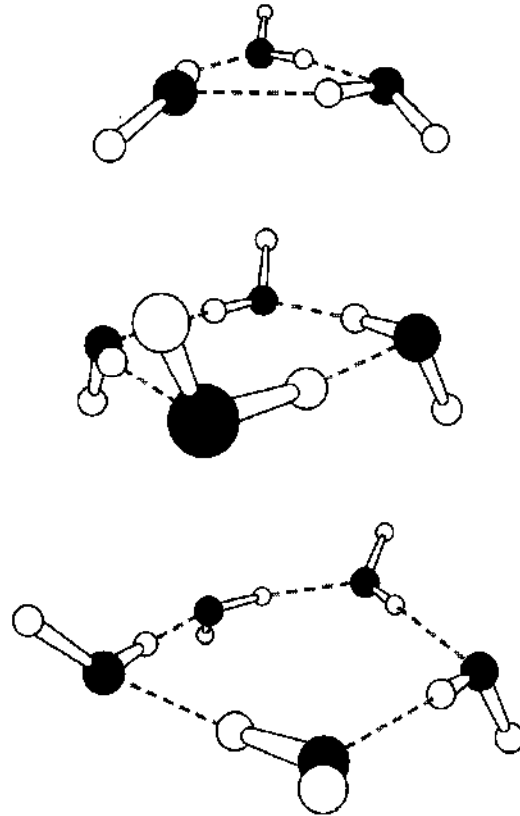


Figure 2-4. Structure of a water trimer, tetramer, and pentamer. These models are based on theoretical predictions and spectroscopic data. [After Liu, K., Cruzan, J.D., and Saykally, R.J., *Science* 271, 929 (1996).]

Résumé - Propriétés physiques extraordinaires de l'eau

- Températures de fusion et d'évaporation très élevées
Liquide dans domaine de température où la vitesse de réactions catalysées est suffisamment importante
- Chaleur spécifique élevée
Stabilisation de la température
- Chaleur de fusion et d'évaporation élevée
Stabilisation de la température par évaporation
- Plus dense sous forme liquide que sous forme solide
Stabilisation de la température de la surface terrestre -
la glace flotte sur l'eau et joue le rôle d'un isolant qui protège des organismes d'une congélation fatale

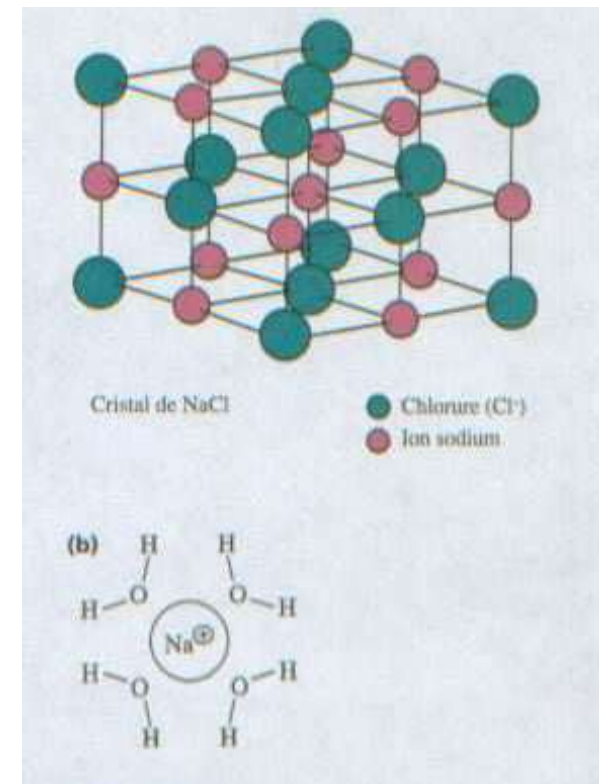
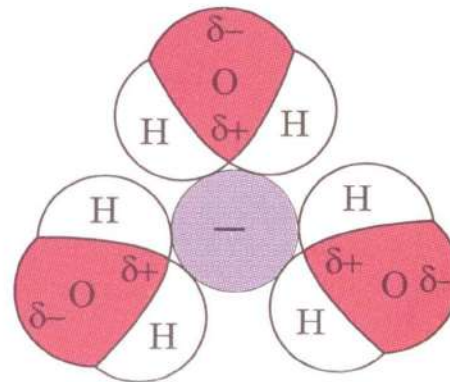
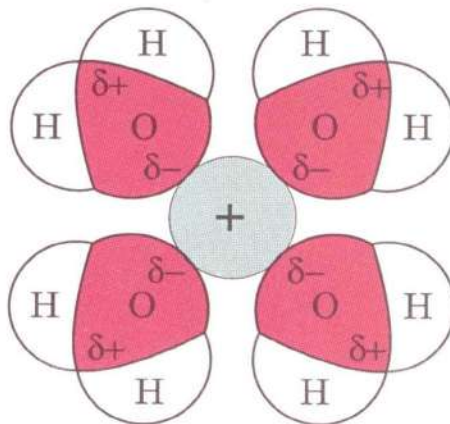


Propriétés chimiques de l'eau

B. L'eau en tant que solvant

La solubilité est due à la propriété d'un solvant d'interagir plus fortement avec les molécules d'un soluté que des particules de soluté interagissent entre elles

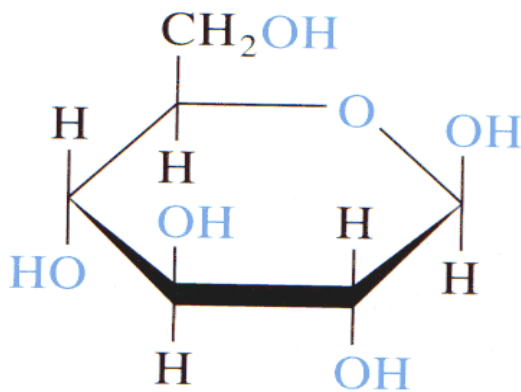
Solvation d'ions par des molécules d'eau orientées



Pour une liaison ionique, la force d'interaction, F:

$$F = \frac{k \cdot q_1 \cdot q_2}{Dr^2}$$

q_1, q_2 sont les deux charges, r est la distance entre les deux ions, D est la **constante diélectrique** du milieu et k est une constante de proportionnalité. La constante diélectrique très élevée de l'eau diminue la force entre les charges. Des substances ioniques et polaires interagissent avec l'eau et sont qualifiées **hydrophiles** (*philos = aime*)



L'eau est un excellent solvant pour les composés polaires

- Formation de liaisons hydrogène avec autres molécules

- Sphère d'hydratation des ions

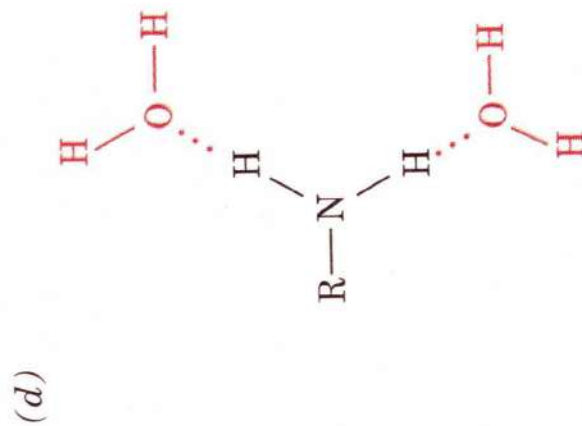
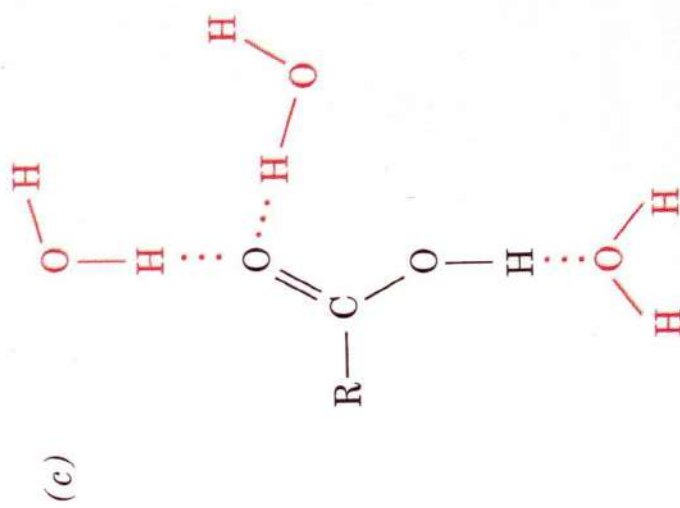
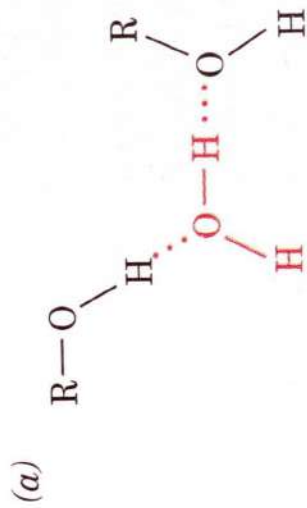
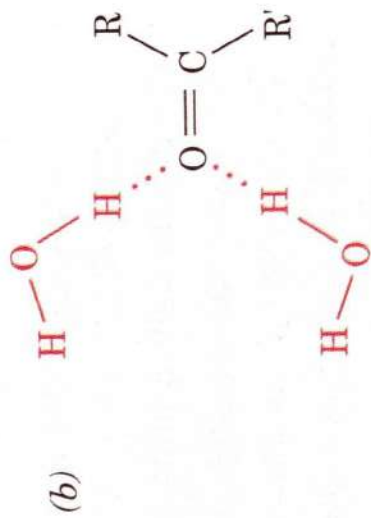
Substance polaire = hydrophile

TABLE 2.1 Solubilities of short-chain alcohols in water

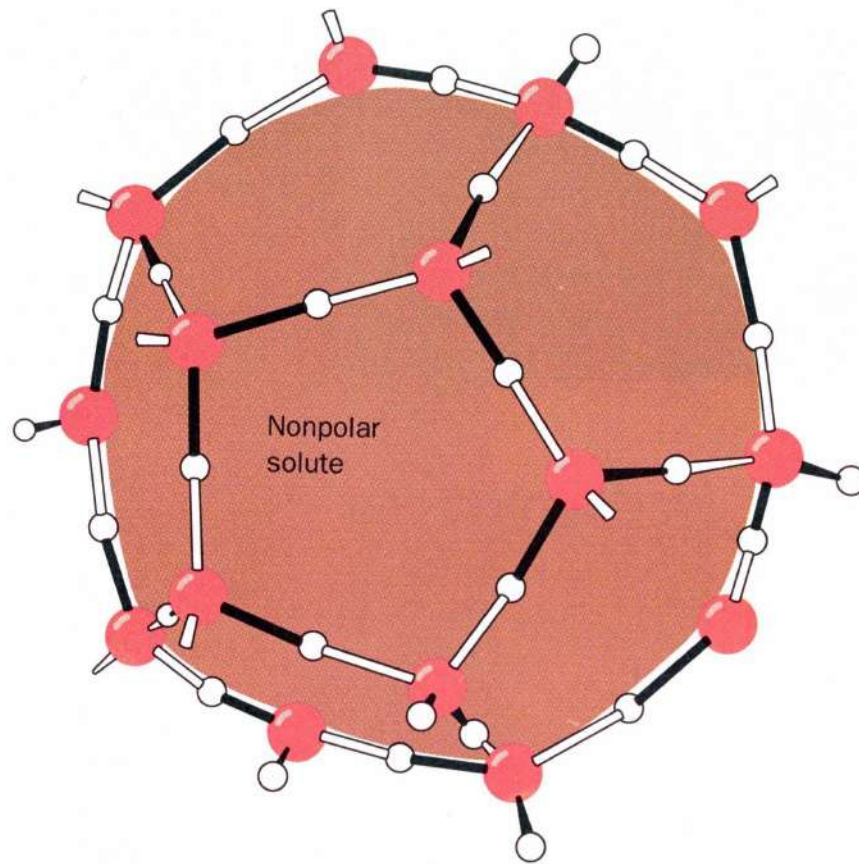
Alcohol **Structure** **Solubility in water (mol/100 g H₂O at 20°C)^a**

Methanol	CH ₃ OH	∞
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	∞
Propanol	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	∞
Butanol	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	0.11
Pentanol	CH ₃ (CH ₂) ₄ OH	0.030
Hexanol	CH ₃ (CH ₂) ₅ OH	0.0058
Heptanol	CH ₃ (CH ₂) ₆ OH	0.0008

^aInfinity (∞) indicates that there is no limit to the solubility of the alcohol in water.



Les substances non polaires sont pratiquement insolubles dans l'eau ("l'huile et l'eau ne se mélangent pas") et sont donc qualifiées d'**hydrophobes** (*phobos* = peur). Les substances non polaires sont dépourvues de groupes donneurs et accepteurs de liaisons hydrogènes et sont incapables d'interagir avec l'eau par liaisons électrostatiques



Quand on les met dans l'eau, elles se rassemblent ("interactions hydrophobes") pour minimiser leur surface de contact avec l'eau

A l'interface eau/molécule hydrophobe, l'eau est plus ordonnée qu'ailleurs !

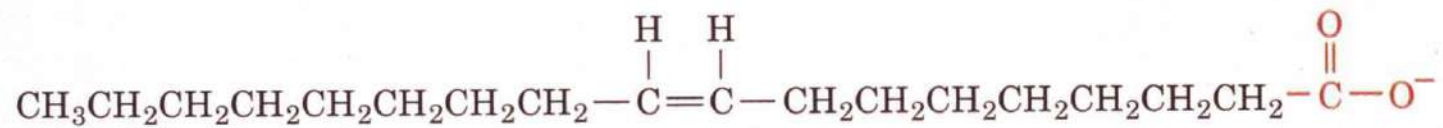
- Les interactions hydrophobes ne peuvent se dérouler que dans l'eau !

a. Les molécules amphiphiles forment des micelles et des bicouches

La plupart des molécules biologiques présentent à la fois des parties polaires et non polaires si bien qu'elles sont simultanément hydrophiles et hydrophobes. De telles molécules, les **acides gras** par exemple, sont appelées **amphiphiles** ou **amphipathiques** (*amphi* = les deux; *pathos* = passion)



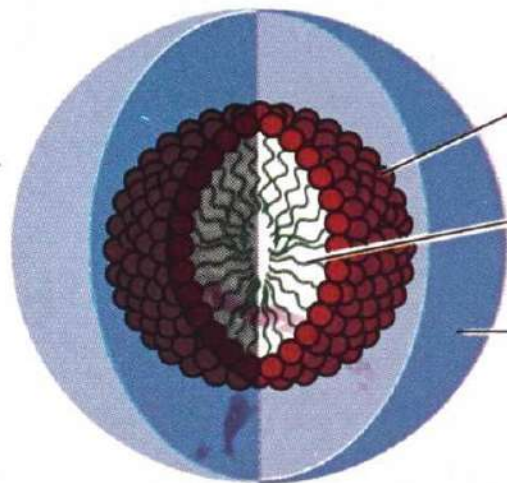
Palmitate ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^-$)



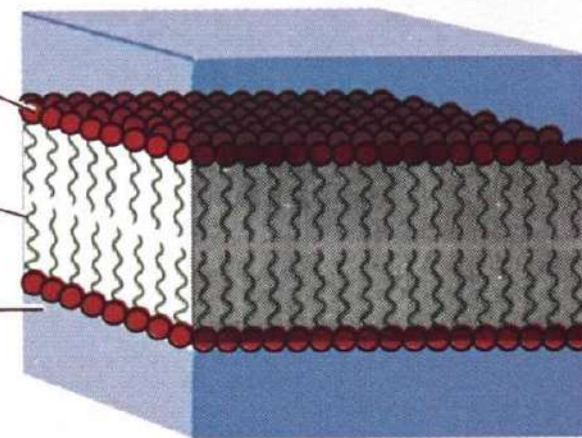
Oleate ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-$)

L'eau a tendance à exclure la partie hydrophobe des amphiphiles qui ont, par conséquent, tendance à former des agrégats structurés dispersés dans l'eau. De tels agrégats peuvent prendre la forme de **micelles**, des feuilles en **bicouche** ou des **vésicules**

(a) Micelle



(b) Bilayer



Polar "head"
group

Hydrocarbon
"tail"

H₂O

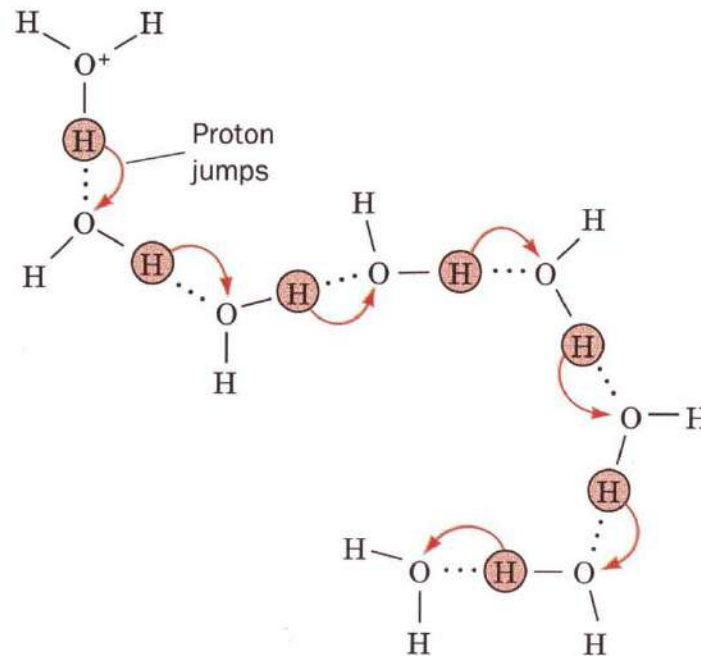
- Les interactions qui stabilisent une micelle ou une bicouche sont appelées collectivement **interactions hydrophobes**
- Les interactions hydrophobes sont relativement faibles comparées aux liaisons hydrogène, mais jouent un rôle clé en biologie
- Les interactions hydrophobes jouent un rôle essentiel dans le maintien de la structure tridimensionnelle des protéines et des acides nucléiques. Les interactions hydrophobes représentent la force moteur pour la formation des membranes biologiques, qui permettent la séparation en compartiments dans lesquels les molécules hydrophiles sont confinées

Interactions non-covalentes

1. Interactions entre charges
(diminuées par la présence d'eau) 40-200kJ/mol
2. Liaisons hydrogène
entre N ou O, et OH, NH ou rarement SH 2-20 kJ/mol
3. Forces de van der Waals
interaction entre dipôles permanents
ou transitoires 0,4-4 kJ/mol
4. Interactions hydrophobes 3-10 kJ/mol

B. Mobilité du proton

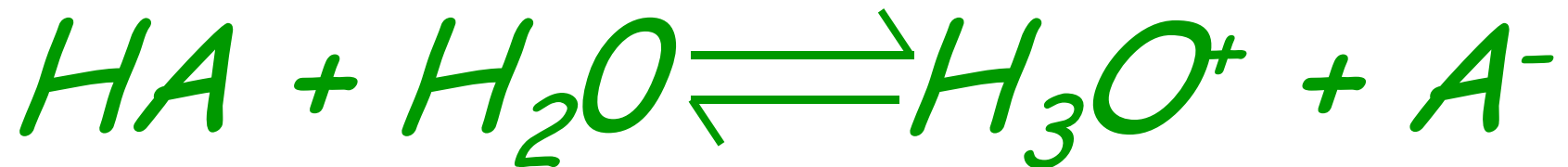
- H_3O^+ : $362,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- Na^+ : $51,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- La mobilité d'un ion hydronium est anormalement élevée. Ce déplacement rapide est dû à la capacité des protons à sauter d'une molécule d'eau à une autre



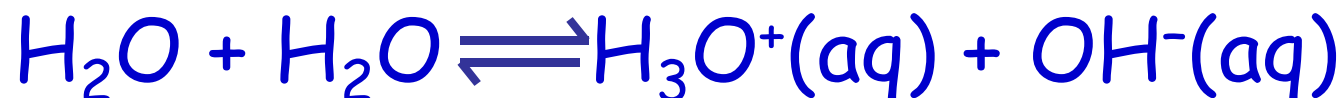
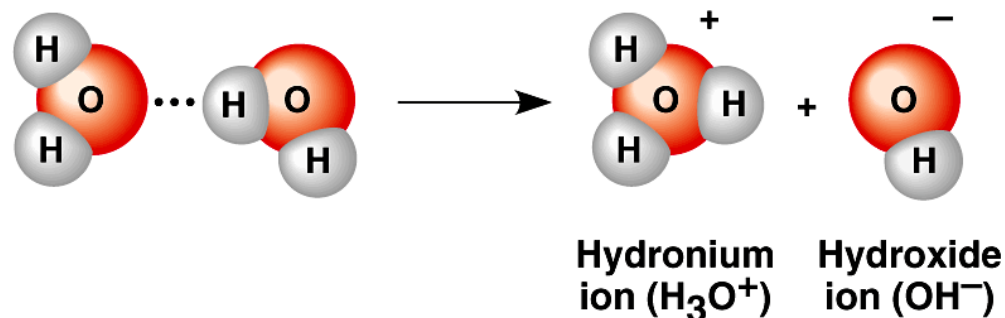
2 ACIDES, BASES ET TAMPONS

A. Réactions acide-base

Selon la définition formulée par Brønsted & Lowry (1923), un acide est une substance qui peut céder des protons et une base est une substance qui peut accepter des protons



Un **acide de Brønsted** (ici HA) réagit avec une **base de Brønsted** (ici H₂O) pour donner la **base conjuguée** de l'acide (A⁻) et l'**acide conjugué** de la base (H₃O⁺)



$$K_{\text{éq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Pour simplifier: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

$$K_{\text{éq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000 \text{ g.L}^{-1} / 18 \text{ g.mol}^{-1} = 55,5 \text{ M}$$

$$K_{\text{éq}} = 1,8 \times 10^{-16} \text{ M}$$

$$K_{\text{éq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_{\text{eau}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000 \text{ g.L}^{-1} / 18 \text{ g.mol}^{-1} = 55,5 \text{ M}$$

$$K_{\text{éq}} = 1,8 \times 10^{-16} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$$

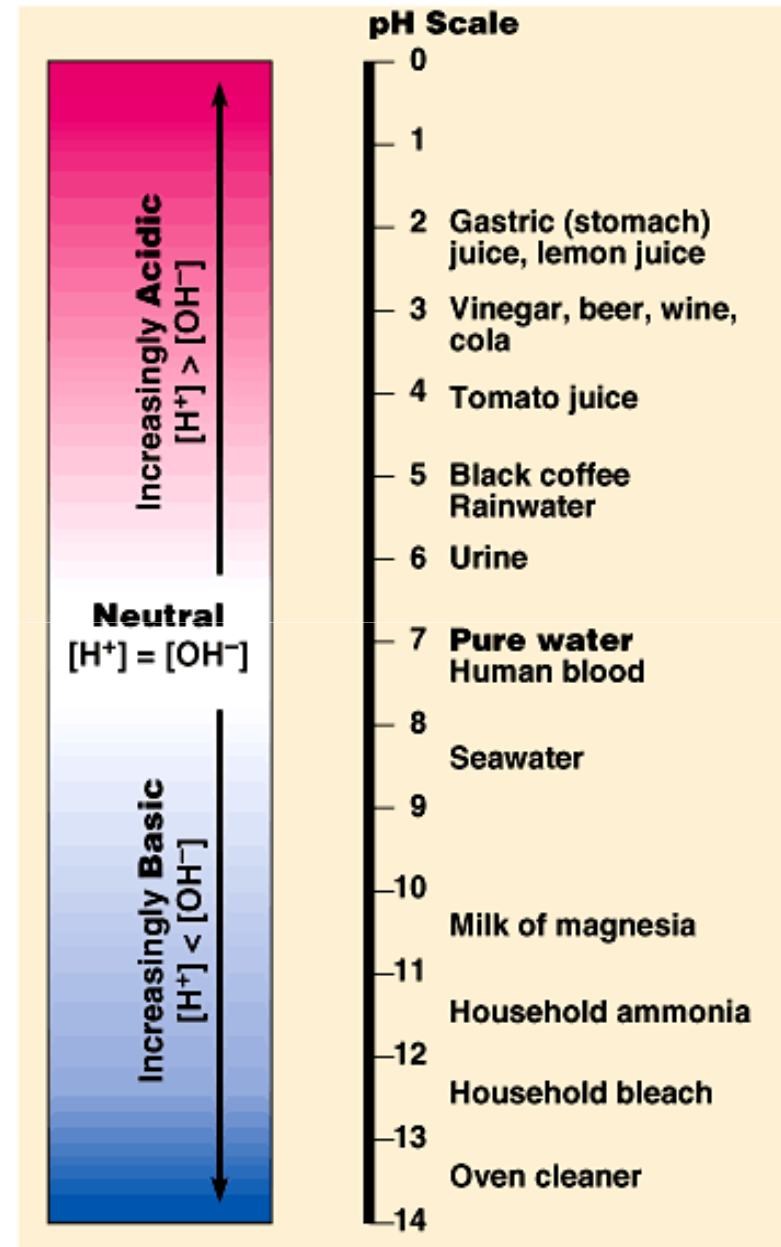
Cette valeur, K_{eau} , s'appelle **produit ionique de l'eau**

Dans l'eau neutre $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

$$[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

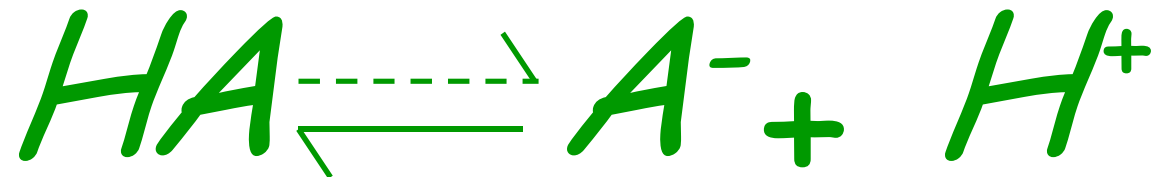
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = 7$$



- a. La force d'un acide est déterminée par sa constante de dissociation

Des acides faibles ne se dissocient pas complètement:



En ajoutant plus de H^+ , l'équilibre se déplace vers HA en utilisant A^- qui est présent

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$pK_a = -\log K_a$ par analogie à l'échelle pH et la valeur de pK_a est une mesure de la force des acides

Constantes de dissociation et pK_a 's d'acides/bases

Acide	K_a	pK_a
Oxalic	$5,37 \times 10^{-2}$	1,27
H_3PO_4	$7,08 \times 10^{-3}$	2,15
Succinic Acid	$6,17 \times 10^{-5}$	4,21 (pK_1)
Succinate	$2,29 \times 10^{-6}$	5,65 (pK_2)
$H_2PO_4^-$	$1,51 \times 10^{-7}$	6,82
NH_4^+	$5,62 \times 10^{-10}$	9,25
Glycine	$1,66 \times 10^{-10}$	9,78 (pK_2)

- b. Le pH d'une solution est déterminé par les concentrations relatives d'acides et de bases

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

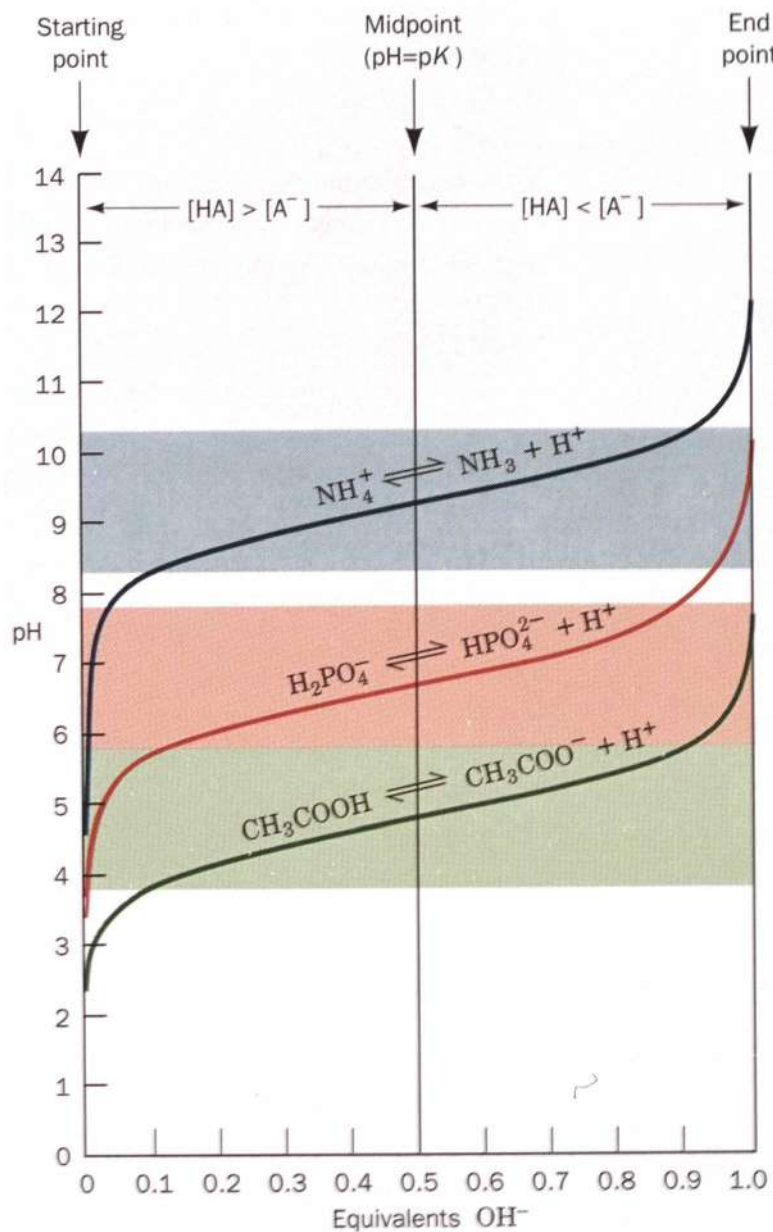
En réarrangeant $[H^+] = K \frac{[HA]}{[A^-]}$

En prenant le logarithme : $pH = -\log K + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$

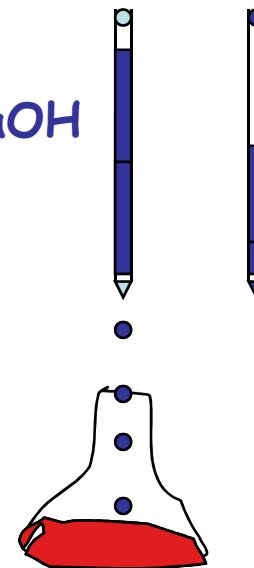
Equation de
Henderson-
Hasselbalch

$$pH = pK + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Courbes de titration acide-base de solutions d'acide acétique, NaH_2PO_4 et NH_4Cl par une base forte



50 ml 0.1 M NaOH



50 ml 0.1 M CH_3COOH

Au début, la forme acide de la paire acide-base conjuguée prédomine.
 Au point de demie titration, $\text{pH} = \text{pK}_a$ et $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$. A la fin, les équivalents en base forte ajoutés sont égaux à la concentration d'acide présente au départ

B. Tampons

L'ajout de 1 ml d'HCl 10 M à 1 litre d'eau ou de liquide physiologique (0,154 M NaCl) dont le pH initial est de 7, fait baisser le pH à 2. Quand on ajoute cette quantité d'acide à 1 litre de plasma sanguin de pH 7,4, le pH s'abaisse, mais seulement jusqu'à 7,2

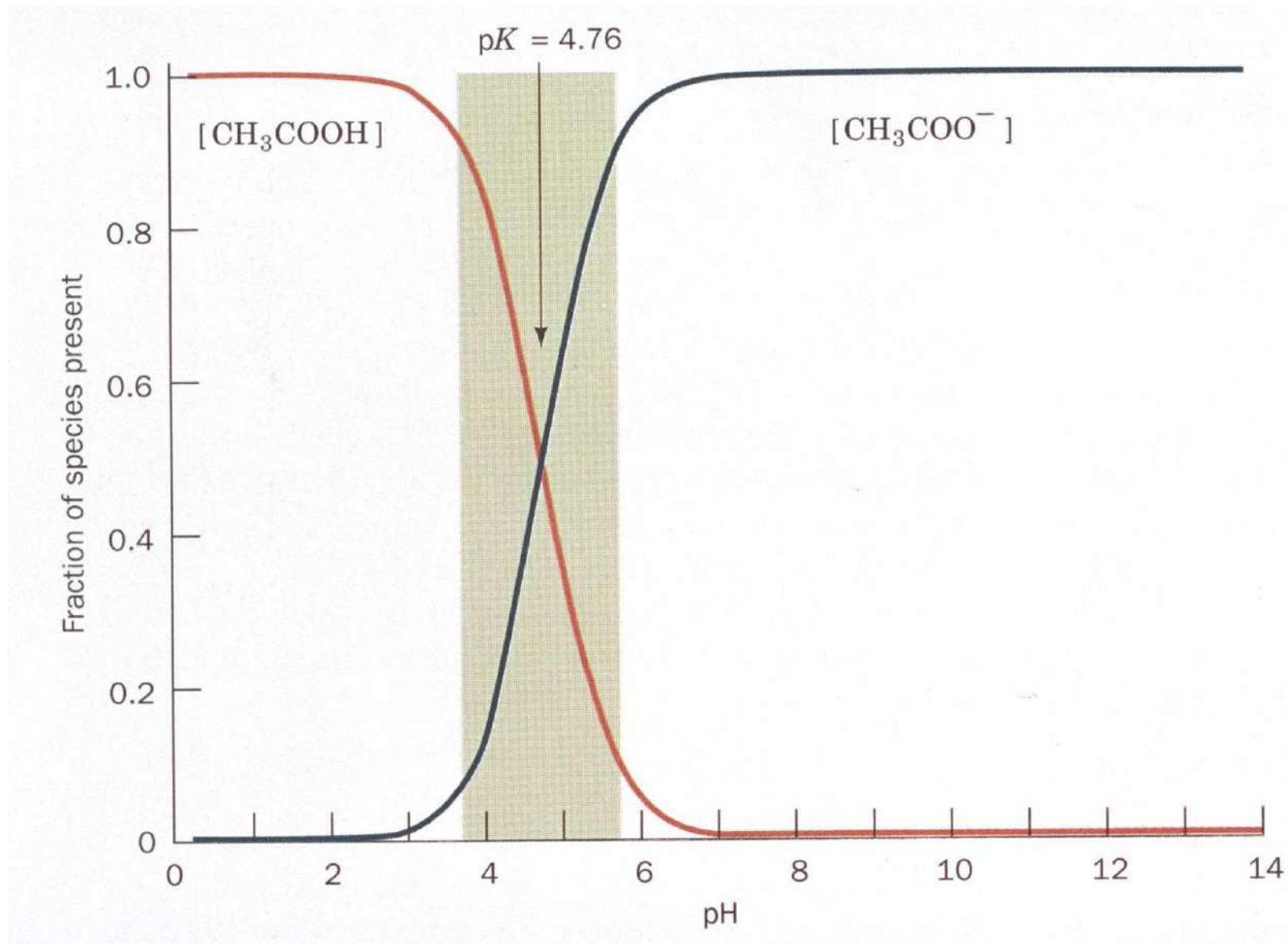


Si $[HA] = [A^-]$ ou 1/2 dissocié

$$\log \frac{[A^-]}{[HA]} = \log 1 = 0 : \text{pH} = \text{pK}$$

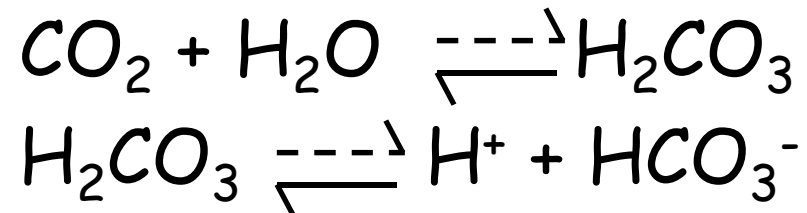
Par définition, le pK correspond au pH quand $[HA] = [A^-]$: c. à d. 50% dissocié et le pH de la solution est peu sensible à l'addition d'une base forte ou d'un acide fort. Un acide faible a un bon **pouvoir tampon** dans une zone de pH \pm une unité du pK_a de l'acide

Courbes de distribution pour l'ion acétate et l'acide acétique selon le pH



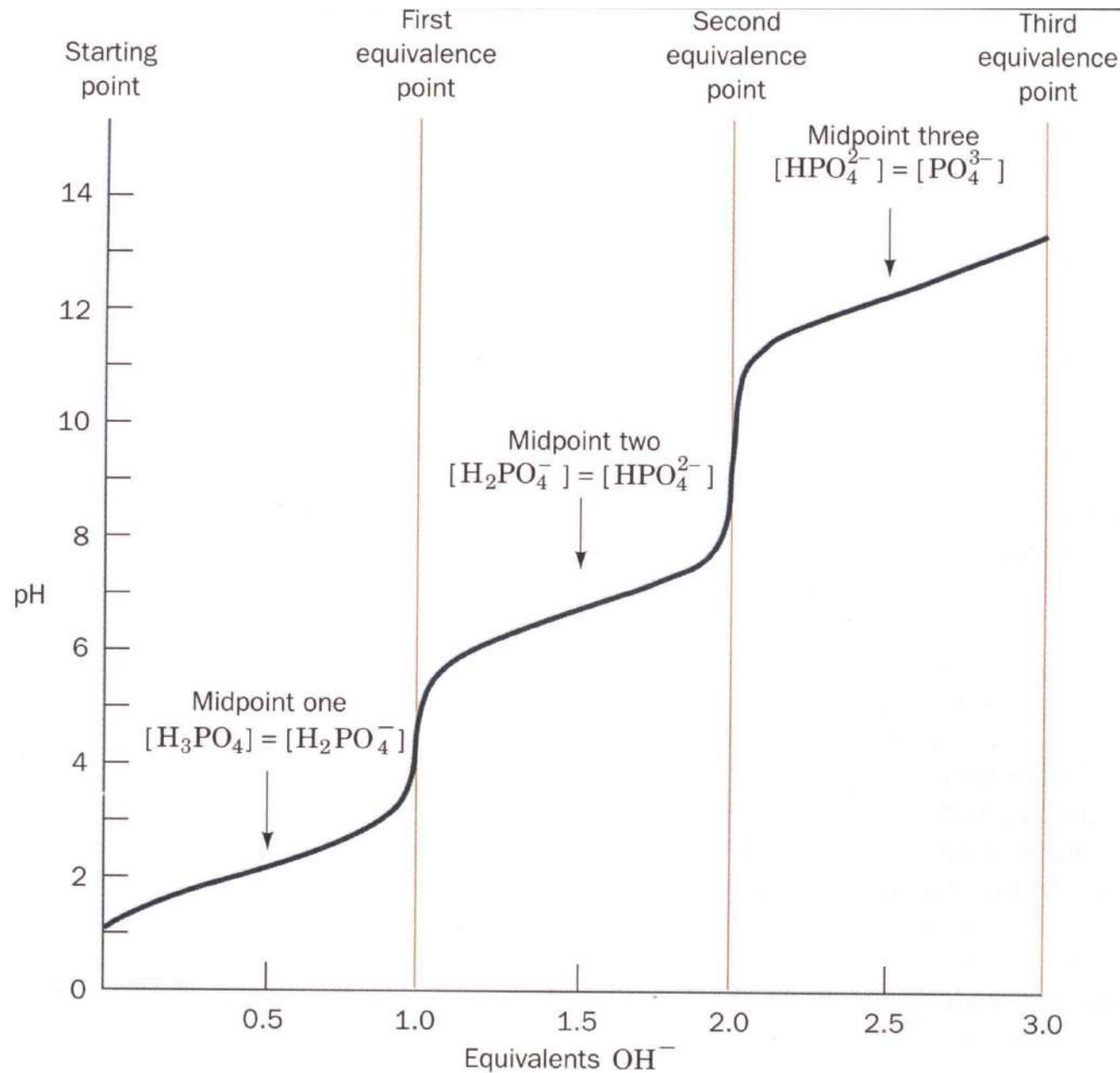
Pouvoir tampon du plasma sanguin

- Le bicarbonate est le tampon le plus significatif
- Formé à partir du CO_2 gazeux:

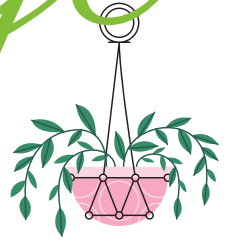


- Valeur normale du sang - pH 7,4
- Deviations de la valeur normale du pH entraîne l'acidose

Courbe de titrage du phosphate



Bon courage



LIENS UTILES 🙌

Visiter :

1. <https://biologie-maroc.com>

- Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. <https://biologie-maroc.com/shop/>

- Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
- Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
- Trouver des bourses et des écoles privées

3. <https://biologie-maroc.com/emploi/>

- Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
- Trouver des offres d'emploi et de stage

