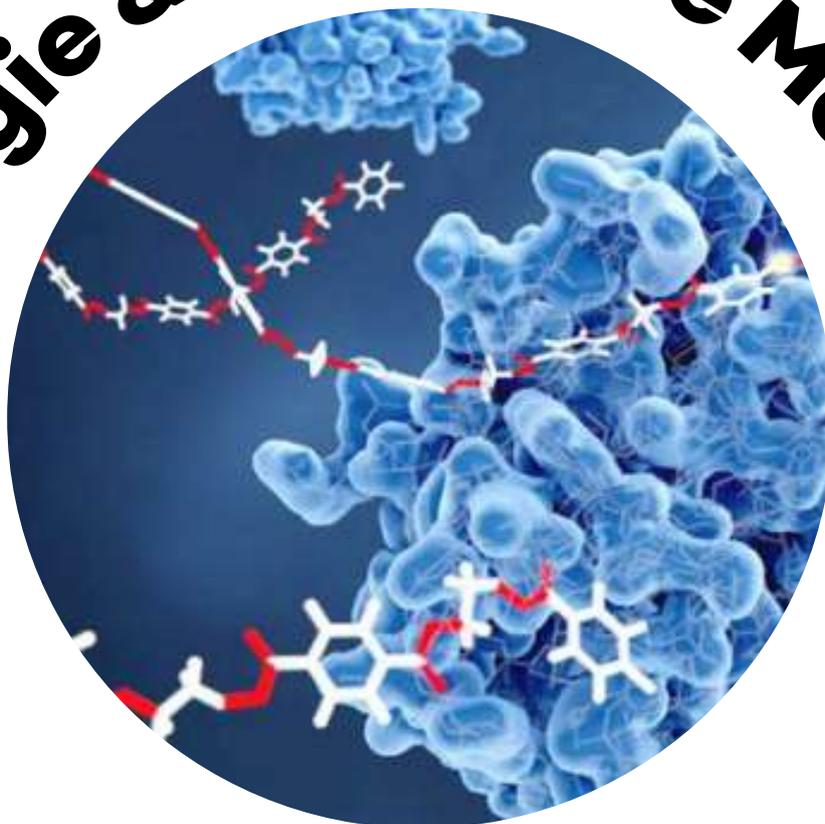


# Enzymologie & Biochimie Métabolique



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

# **Cours 3 - Bioénergétique**

**Module : Enzymologie, Biochimie Métabolique**

*Sciences de la vie S4*

Pr. Adnane LOUAJRI  
alouajri@uae.ac.ma

# Réactions d'oxydoréduction I

## Rappels

- Catabolisme oxydatif : Les réactions d'oxydations cellulaires mettent en jeu des hydrogènes et des électrons
- L'accepteur final des électrons et hydrogènes est l'oxygène O<sub>2</sub>

- **Rappels:**

**Oxydation** : Perte d'hydrogènes ou d'électrons

**Réduction** : Gain d'hydrogènes ou d'électrons

Types de réactions rencontrées:



$A_{red}$  : Composé A réduit

$A_{ox}$  : Composé A oxydé

$ne$  : Nombre d'électrons échangés

- Les réactions d'oxydation et de réductions sont toujours **couplées**
  - Le composé donneur d'e s'oxyde
  - Le composé accepteur d'e se réduit

Le composé donneur est réducteur

Le composé accepteur est oxydant

- **Exemple:**



Oxydation perte d'e

Le sodium métallique (Na) : donneur d'électrons

Le fer ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  : donneur d'électrons

Na et  $\text{Fe}^{2+}$  des réducteurs qui s'oxydent

- En sens inverse c'est une réduction



réduction gain d'e

L'ion sodium métallique ( $\text{Na}^+$ ): accepteur d'e

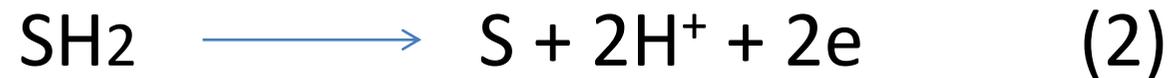
Le fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ): accepteur d'e

$\text{Na}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont oxydants qui se réduisent

- Aptitude d'un composé à perdre ou recevoir des électrons est caractérisée par une constante **K** et par un potentiel rédox (**E**) ou force électromotrice
- Le couple forme oxydée et forme réduite d'un même composé est appelé un **couple rédox**



- Soient deux types de couples Redox



Deux paramètres : constantes de dissociations (**K1 et K2**) et potentiels rédox (**E1, E2**)

$$(1) \quad K1 = [A_{ox}] / [A_{red}]$$

$$(2) \quad K2 = ([S] \cdot [H^+]^2) / [SH_2]$$

- **Potentiel rédox**

## Formule de **NERNST**

$$(1) \quad E_A = E^{\circ}_A + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left[ \frac{A_{\text{ox}}}{A_{\text{red}}} \right]$$

$$(2) \quad E_2 = E^{\circ}_2 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left[ \frac{S [H^+]^2}{SH_2} \right]$$

$E_A$  : potentiel redox du couple  $A/A^+$  en Volt (V)

$E^{\circ}_A$ : potentiel rédox standard en volt (V)

$n$  : nombre d'électrons échangés

$R$  : constante des gaz parfaits 8,314 J/mole.K

$T$  : température en degrés Kelvin (K)

$F$  : constante de Faraday 96500 coulombs

# Réactions oxydoréductions

Mise en jeu de l'échange des électrons ou hydrogènes entre deux couples redox :



- Tableau 1

$A \longrightarrow A^+ + e$	$E_A$
$B^+ + e \longrightarrow B$	$E_B$
$A + B^+ \longrightarrow A^+ + B$	$\Delta E = E_B - E_A$

- Tableau 2

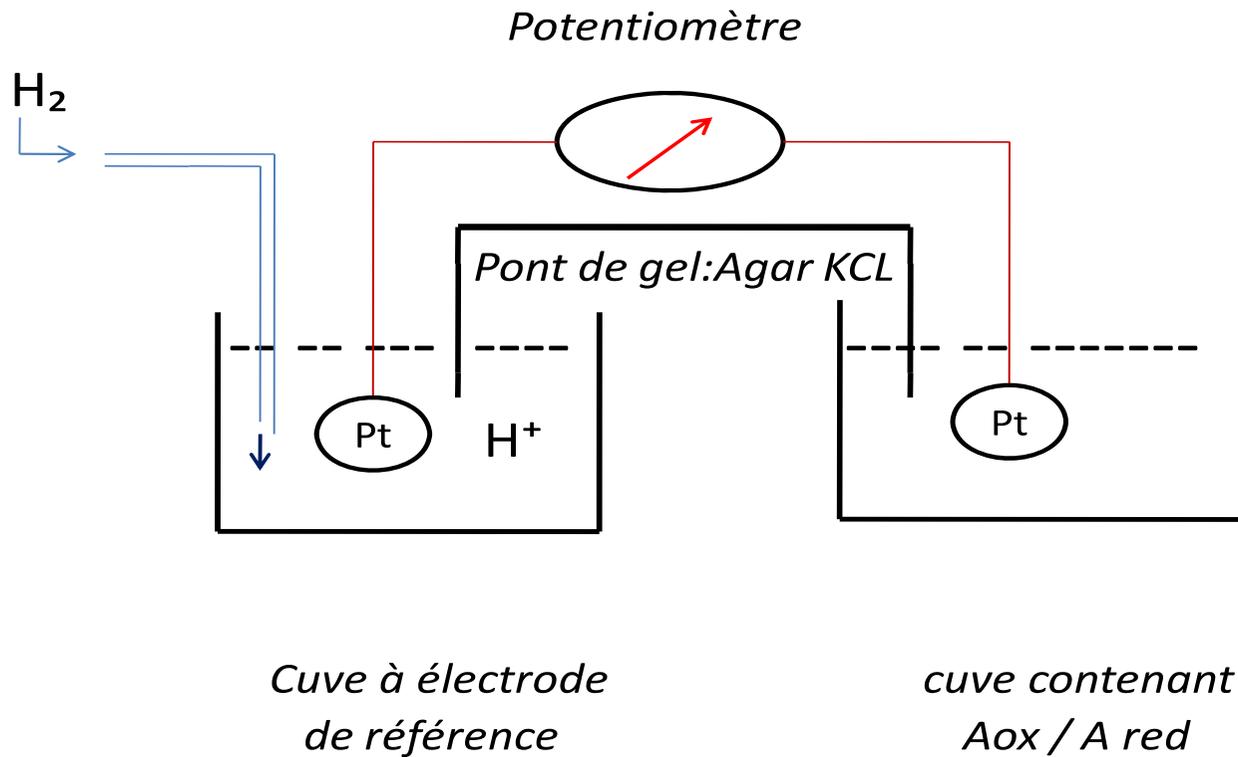
$S_1H_2 \longrightarrow S_1 + 2H^+ + 2e$	$E_1$
$S_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow S_2H_2$	$E_2$
$S_1H_2 + S_2 \longrightarrow S_2H_2 + S_1$	$\Delta E = E_2 - E_1$

- Le signe du  $\Delta E$  renseigne sur le sens d'évolution de la réaction :

$\Delta E > 0$       réaction exergonique ou spontanée

$\Delta E < 0$       réaction endergonique

# Montage de mesure



*A partir de l'électrode de référence on détermine la différence de potentiel du système, la direction du courant, et on calcule  $E^\circ$  du couple redox mis en jeu.*

- **Remarque :**

La mesure du potentiel d'un couple rédox se fait par introduction dans l'une des demi-piles d'un couple rédox de référence  **$H^+ / H_2$   $E = 0$**

Hydrogène gazeux à pression 1 atm et du proton  $H^+$

Concentration 1 M et Température = 298 °K

La ddp lue est la mesure du potentiel du couple dans la demi pile de mesure

- **Conditions standards** : calcul de  $E^0$ 
  - Température  $25^{\circ}\text{C}$   $298^{\circ}\text{K}$
  - Concentrations des réactants dissous  $1\text{M}$
  - $[\text{H}^+] = 1 \longrightarrow \text{pH} = 0$
  - $K = 1 \longrightarrow \text{Ln } K=0 \longrightarrow E = E^0$

$E^0$ : potentiel rédox standard ou de demi-vie

**Explication:** Au cours de la dissociation d'un couple rédox, à un moment :

$[\text{forme réduite}] = [\text{forme oxydée}]$ ,  $K=1$  et  $E=E^0$

- **Conditions biologiques  $E'$  et  $E^{\circ}$**

Dans conditions cellulaires (physiologiques)

- pH = 7  $\longrightarrow$  potentiel noté  $E'$
- température 25 °C ou 298 °K
- [réactants] = 1M

Potentiel standard ou de demi-vie à pH =7 :  $E^{\circ}$

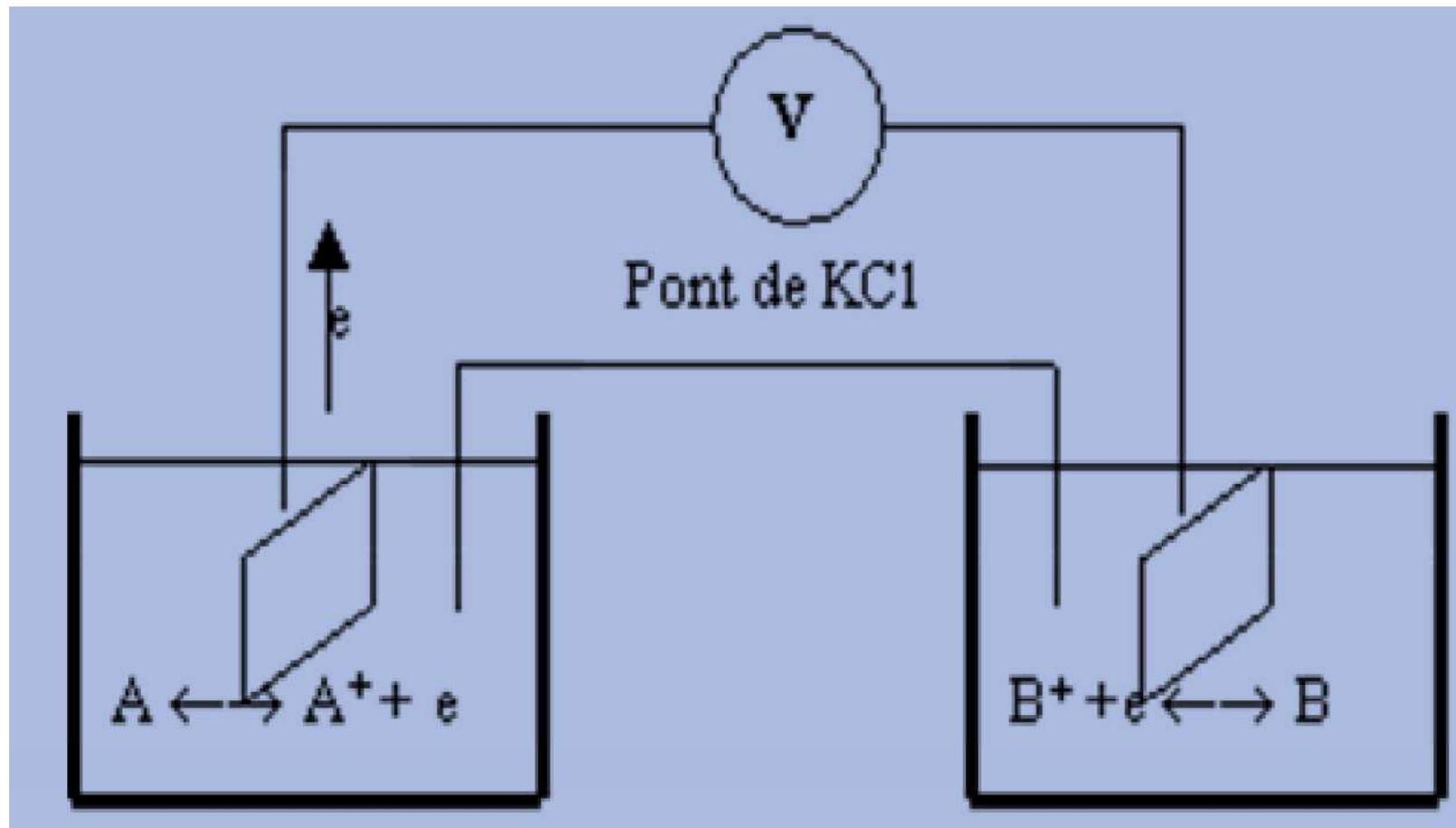
- **Deux couples rédox  $A^+ / A$  et  $B^+ / B$** 
  - Si  **$A$  plus *réducteur* que  $B$**  , électrons circulent de  **$A$  vers  $B$** .

La forme réduite de  $A$  perd des  $e$  qui vont réduire la forme oxydée de  $B$

- Si  $B$  est plus réducteur que  $A$  l'inverse arrive

Le voltomètre mesure la différence du potentiel  
 $ddp = \Delta E$

# Montage potentiométrre



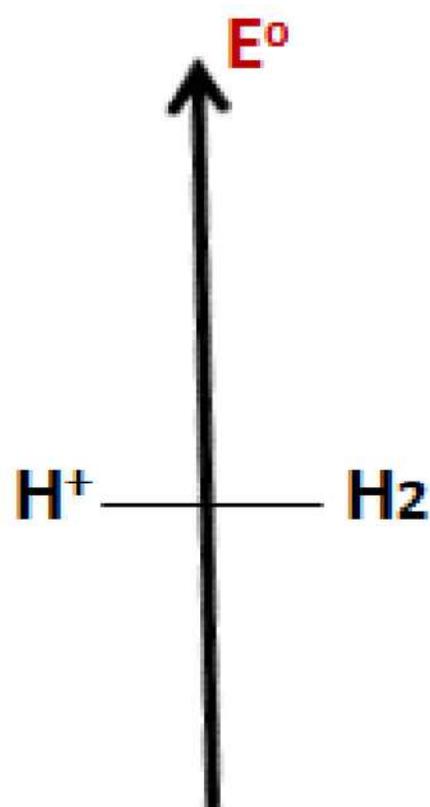
## Régle de transfert d'électrons :

Plus un couple rédox à un potentiel  $E^{\circ}$  bas plus il a tendance à céder les électrons

Si  $E^{\circ}A < E^{\circ}B$  A cède électrons pour réduire B et inversement

- Règle du Gamma :  $\delta$

Pouvoir oxydant  
croissant

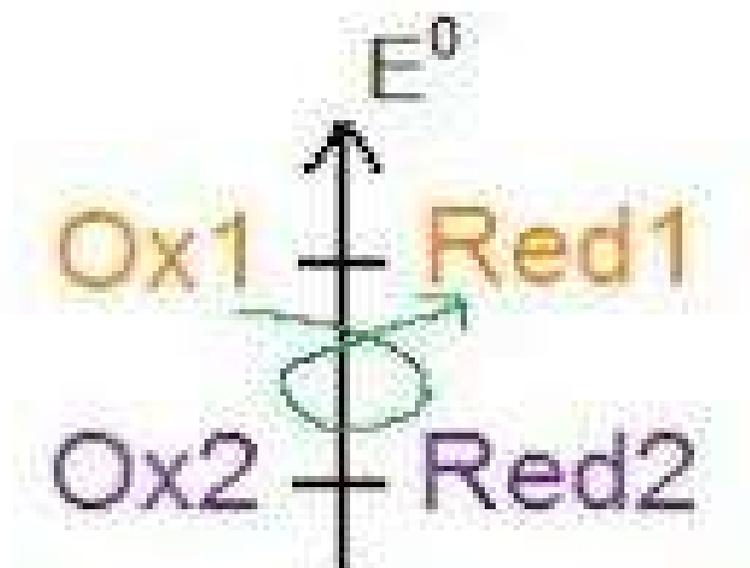


Plus reducteur fort,  
plus son  $E^{\circ}$  petit



Plus oxydant est fort,  
plus son  $E^{\circ}$  est grand

Pouvoir réducteur  
croissant



Soit une réaction mettant en jeu deux couples redox.  $A_{\text{ox}}/A_{\text{red}}$  et  $B_{\text{ox}}/B_{\text{red}}$



$A_{\text{ox}}/A_{\text{red}}$  caractérisé par  $K_A$  et  $E_A$  et  $B_{\text{ox}}/B_{\text{red}}$  par  $K_B$  et  $E_B$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[A_{\text{ox}}]}{[A_{\text{red}}]} \cdot \frac{[B_{\text{red}}]}{[B_{\text{ox}}]}$$

Aussitôt que le mélange des deux systèmes est réalisé, la transformation continue à se faire jusqu'à ce que les systèmes atteignent le même potentiel.

$$E_B = E_A$$

- Différence de potentiel  $\Delta E^\circ$

$$\Delta E^\circ = E^\circ_B (\text{Accepteur}) - E^\circ_A (\text{Donneur})$$

$$E^\circ_B - E^\circ_A = \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{[A_{\text{ox}}]/[A_{\text{red}}]}{[B_{\text{ox}}]/[B_{\text{red}}]}\right)$$

$$\Delta E^\circ = \left(\frac{RT}{nF}\right) \cdot \ln K_{\text{eq}}$$

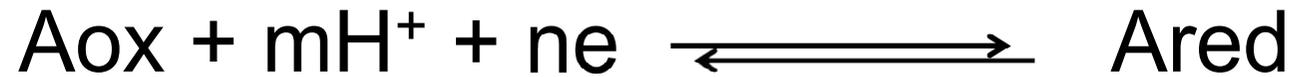
- **Relation entre  $E^\circ$  et  $G^\circ$**

$$\left. \begin{array}{l} \Delta E^\circ = RT/nF \ln K_{eq} \\ \Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \end{array} \right\} \Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

$E^\circ$  permet de connaître et de déterminer:

- $K_{eq}$  et  $\Delta G^\circ$
- Sens de la réaction
- Systèmes capables d'oxyder ou de réduire

- **Influence du pH sur le potentiel rédox**



$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln ([\text{Ared}] / ([\text{Aox}] \cdot [\text{H}^+]^m))$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln [\text{Ared}] / [\text{Aox}] - m(RT \ln [\text{H}^+])$$

## Demi-dissociation

$$[\text{Ared}]/[\text{Aox}] = 1 \quad RT \ln [\text{Ared}] / [\text{Aox}] = 0$$

$$\Delta G^{\circ'} = \Delta G^{\circ} - n RT \ln [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad \text{et} \quad \Delta G^{\circ} = -nF\Delta E^{\circ}$$

$$\Delta E^{\circ'} = \Delta E^{\circ} - 2,3 \left( \frac{RT}{F} \right) \cdot (\text{pH})$$

L'ionisation du réductant ou de l'oxydant influence le potentiel redox comme cas de déshydrogénation.

Soit un oxydant :



m = nombre de protons d'ionisations échangés

n = nombre de protons de déshydrogénations  
ou nombre d'électrons échangés

$$\Delta E^{0'} = \Delta E^0 - 2,3 RT/F. (m/n) .pH$$

# 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

