

THERMODYNAMIQUE VIVANT

DÉFINITIONS & RAPPELS GÉNÉRAUX:

Généralités :

- Pour vivre, les organismes doivent extraire de l'énergie à partir de la matière environnante et l'utiliser en d'autres formes d'énergies propres à leur existence
- Il n'y a pas production d'énergie mais échange d'énergie
- Thermodynamique s'intéresse à l'évolution du système (dans quel sens ? et jusqu'où ?) mais pas aux paramètres microscopiques, aux mécanismes de transformations et à la durée de transformations

Notion de « système » :

- **Système ouvert** : peut échanger de la matière et de l'énergie
- **Système fermé** : peut échanger de l'énergie mais pas de la matière
- **Système isolé** : ne réalise aucun échange avec l'extérieur
- La cellule est un système ouvert

Deux principes fondamentaux de la thermodynamique :

- L'énergie se conserve, elle ne peut ni être créée, ni détruite. Il n'y a pas de création, ni de perte, mais que des échanges (transformations)
- L'entropie de l'Univers augmente au cours de toute transformation spontanée (aussi pour un système ouvert)

Enthalpie libre de Gibbs :

- Mesure la partie de la variation d'énergie d'un système qui est utile
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- Système évolue spontanément vers un état de plus faible énergie
- **Sens des réactions et équilibre** :
 - réaction exergonique si $\Delta G < 0$
 - réaction endergonique si $\Delta G > 0$ (réaction ne se fait pas spontanément)
 - réaction s'arrête (à l'équilibre) si $\Delta G = 0$
- **Conditions d'état standard en chimie** : $P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $[C] = 1 \text{ M}$ et $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-3} \text{ atm}$
- **Conditions d'état standard en biochimie** : $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-3} \text{ atm}$, $[C] = 1 \text{ M}$ et $p_{\text{H}^+} = 10^{-7} \text{ M}$

Constante d'équilibre :

- $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\prod [C]^c \cdot [D]^d}{\prod [A]^a \cdot [B]^b}$
- $e_{\text{eq}} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = \frac{\prod [C]^c \cdot [D]^d}{\prod [A]^a \cdot [B]^b}$

Constante d'affinité :

- $K = \frac{[AB]}{[A] \cdot [B]}$ en (M^{-1})
- K compris en 10^3 (faible affinité, peu de liaisons) et 10^{10} (forte affinité, beaucoup de liaisons)

APPLICATION AUX SYSTÈMES VIVANTS:

Réactions du vivant :

- **Catabolisme** : dégradation des molécules (oxydation complète du glucose) → exergoniques
- **Anabolisme** : réactions de synthèse de macromolécules (protéines) → endergoniques

Enthalpie :

- C'est la quantité de chaleur échangée par le système au cours d'une réaction réalisée à pression constante
- S'exprime en J.mol⁻¹
- Si $\Delta H > 0$, la réaction absorbe de la chaleur, elle est endothermique
- Si $\Delta H < 0$, la réaction produit de la chaleur, elle est exothermique
- **Composantes de l'enthalpie** :
 - **composante chimique** : chaleur de la réaction que l'on observerait si la réaction avait lieu à température et pression zéro absolu, de nature électrique, représente la différence entre les énergies des liaisons dans l'état final et dans l'état initial
 - **composante thermique** : quand la réaction donne naissance à des molécules qui ont des caractéristiques structurales différentes (différence de translation, de vibration et de rotation interne)

Exemple de combustibles alimentaires :

- **Combustion du glucose** : $C_6H_{12}O_6 (s) + 6O_2 (g) \rightarrow 6CO_2 (g) + 6H_2O (l)$
 - réaction exothermique et créatrice de désordre
 - ΔG accompagnant la combustion du glucose est dominé par la contribution enthalpique
- Adulte doit recevoir un apport alimentaire quotidien correspondant à un apport énergétique de 2500 kcal par kilo de poids corporel
- Ce qui n'est pas consommé sous forme de chaleur ou de travail physique sera en partie stocké

IRRÉVERSIBILITÉ & RÉGULATION DU MÉTABOLISME

Influence de l'état du système :

- Variation d'énergie libre d'une réaction régie par la variation d'énergie libre standard et la concentration physiologique des métabolites dans sa spontanéité et le sens dans lequel elle évolue
- **Loi de Le Châtelier** : toute modification de la concentration d'un réactif ou d'un produit à l'équilibre provoque une évolution du système dans le sens qui s'oppose à cette modification

Application au métabolisme :

- **Réactions irréversibles** : l'état du système cellule est éloigné de l'état d'équilibre, est spontanément transformé en (→)
- **Réactions réversibles** : l'état du système cellule est proche de l'équilibre (↔)
- ΔG mesure l'éloignement du système de son état d'équilibre
- Réactions irréversibles contrôlent les voies métaboliques et en sont les points de contrôle

États stationnaires :

- $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$
- l'état stationnaire, * + est constant, la vitesse de formation de B est égale à sa vitesse de disparition
- C'est la balance entre rapprochement et éloignement de l'état d'équilibre
- Système vivant est un système très éloigné de l'état d'équilibre qu'il ne rejoindra qu'après l'arrêt des processus créateurs d'ordre, synonyme de mort

NOUVELLE DÉFINITION DU VIVANT

Définition thermodynamique du vivant :

- Vivant cherche en permanence à créer de l'ordre dans un univers qui tend vers de plus en plus d'entropie
- Entropie d'une cellule peut décroître si elle est compensée par l'accroissement du désordre du extérieur car c'est l'entropie de l'univers qui doit augmenter

Conséquences de cette nouvelle définition :

- Propension de l'entropie à augmenter est la force qui pousse les systèmes à évoluer vers leur état d'équilibre le plus stable mais le moins ordonné
- Forces de l'entropie dominées par des réactions et des événements cellulaires qui peuvent être d'ordre mais gros consommateurs d'énergie et qui éloignent le système de son état d'équilibre

COUPLAGE ÉNERGÉTIQUE

Principe du couplage :

- Associe une réaction endergonique ($\Delta G > 0$) à une réaction exergonique ($\Delta G < 0$)
- Conditions du couplage :
 - la somme des variations d'énergie libre des réactions partielles doit être négative
 - les deux réactions doivent posséder au moins un intermédiaire commun qui les rend possibles

Couplage avec l'hydrolyse de l'ATP :

- Molécule universelle pour fournir une forte énergie libre
- Produit par les réactions du catabolisme et consommé par les réactions de l'anabolisme
- Groupement phosphoryle γ de l'ATP est transféré à un métabolite et l'on obtient un intermédiaire phosphorylé plus instable que le métabolite de départ donc plus réactif
- Lors d'une attaque par un nucléophile, il peut chasser aisément le phosphate (qui est un bon groupement partant) et il y a ainsi synthèse du produit attendu